

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

Nowatorskie rozwiązania w inżynierii środowiska i energetyce – perspektywa zrównoważonego rozwoju

Redakcja
Iwona Zawieja

CZĘSTOCHOWA 2024



Politechnika Częstochowska

**Nowatorskie rozwiązania w inżynierii środowiska
i energetyce – perspektywa zrównoważonego rozwoju**

Redakcja
Iwona Zawieja

Monografia



Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej

Częstochowa 2024

RECENZENT

dr hab. inż. Wojciech Dąbrowski prof. PB

REDAKCJA

Zdzisława Tasarz

REDAKCJA TECHNICZNA

Robert Świerczewski

PROJEKT OKŁADKI

Dorota Boratyńska

e-ISBN 978-83-65976-06-2

DOI: 10.17512/CUT/9788365976062

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej
Częstochowa 2024

© Copyright by Iwona Zawieja, Częstochowa 2024



Publikacja udostępniona na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa –
Użycie niekomercyjne 4.0 Międzynarodowa (CC BY-NC 4.0)
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>

Spis treści

Przedmowa	7
Rozdział 1	
Prognozowanie uzysku energii z instalacji fotowoltaicznej na podstawie średnioterminowej prognozy pogody w modelu GFS	
Jurand Bień	8
Rozdział 2	
Usuwanie farmaceutyków w procesach oczyszczania ścieków – możliwości i wyzwania	
Klaudia Całus-Makowska, Anna Grobelak	19
Rozdział 3	
Enzymy w procesach biologicznego przetwarzania odpadów	
Anna Grobelak, Aneta Kowalska, Daria Sławczyk, Marek Klimasz Wojciech Rybak, Dominika Augustajtys, Daryna Makarenko, Jakub Włoka	33
Rozdział 4	
Aktywność peroksydazy gwajakolowej robinii akacjowej jako wskaźnik aklimatyzacji roślin w fitoremediacji	
Krzysztof Fijałkowski	43
Rozdział 5	
Ekologiczne metody redukcji odorantów	
Monika Gałwa-Widera	56
Rozdział 6	
Analityka molekularna mikroorganizmów w ściekach komunalnych	
Anna Grobelak, Aneta Kowalska, Klaudia Całus-Makowska Aleksandra Wypart-Pawul, Estera Baor, Daria Sławczyk, Paulina Szuniewicz Karolina Czerwińska	72
Rozdział 7	
Wykorzystanie sorbentów w systemach wychwytu CO₂ oraz w neutralizacji substancji ropopochodnych podczas usuwania skutków miejscowych zagrożeń	
Olga Kędzia, Paweł Liszaj	84
Rozdział 8	
Oczyszczalnie ścieków jako źródło mikroplastiku w środowisku	
Marek Klimasz, Anna Grobelak	105
Rozdział 9	
Proces Fentona i jego modyfikacje w oczyszczaniu ścieków zawierających farmaceutyki	
Anna Kwarciak-Kozłowska	117

Rozdział 10	
Analiza metod recyklingu baterii litowo-jonowych w kontekście rosnącego zapotrzebowania na magazynowanie energii i zrównoważonego gospodarowania zasobami surowców	
Paweł Liszaj	135
Rozdział 11	
Grzyby białej zgnilizny w procesie kondycjonowania wstępnego odpadów celulozowych do fermentacji metanowej	
Natalia Litkiewicz	146
Rozdział 12	
Biodopady rolnicze jako biosorbenty do usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych z wody	
Magdalena Madela	157
Rozdział 13	
Wykorzystanie biowęgla do usuwania antybiotyków z wody w kontekście zrównoważonego rozwoju	
Magdalena Madela	169
Rozdział 14	
Potencjał zastosowania chitozanu do usuwania wybranych zanieczyszczeń z wody i ścieków	
Magdalena Madela	182
Rozdział 15	
Utylizacja CO₂ w betonie poprzez mineralną karbonatyzację	
Izabela Majchrzak-Kucęba	197
Rozdział 16	
Mikroplastik w odciekach składowiskowych	
Rafał Nowak	208
Rozdział 17	
Perspektywy wykorzystania biomasy w ciepłownictwie	
Rafał Rajczyk, Małgorzata Joachimiak	216
Rozdział 18	
Innowacyjne rozwiązania wytwarzania i wykorzystania biowęgla w inżynierii środowiska	
Ewa Siedlecka	230
Rozdział 19	
Wpływ zastosowania elektrowni wiatrowej na koncepcyjny system off-grid	
Łukasz Trzciński, Michał Turski	250
Rozdział 20	
Projektowe rozwiązanie przydomowej oczyszczalni ścieków w ujęciu środowiskowym	
Lidia Wolny, Marzena Sztelma	265

Rozdział 21

Problemy zagospodarowania zużytych ogniw galwanicznych

Jolanta Sobik-Szołtysek 284

Rozdział 22

Optymalna liczba skupień obrazujących wzorce przebiegów dobowych stężeń PM10 w województwie śląskim

Rafał Jasiński 306

Rozdział 23

Biologiczne metody uszlachetniania biogazu

Anna Turlej, Anna Grosser 322

Rozdział 24

Złote algi w wodach powierzchniowych w Polsce – analiza przypadków

Krzysztof Knapczyk, Anna Grosser, Ewa Neczaj 339

Rozdział 25

Metody usuwania substancji złoconnych powstających w procesie kompostowania odpadów organicznych

Patrycja Żesławska, Iwona Zawieja, Małgorzata Worwąg 366

Rozdział 26

Wpływ aktywacji elektromagnetycznej na właściwości wody

Przemysław Szymanek 380

Rozdział 27

Poprawa charakterystyki energetycznej budynków w Polsce jako jeden z istotnych elementów wdrażania polityki zrównoważonego rozwoju w Unii Europejskiej

Piotr Lis 390

Rozdział 28

Wykorzystanie zimnej plazmy w degradacji mikrozanieczyszczeń organicznychAleksandra Wypart-Pawul, Dominika Augustajtys, Estera Baor
Wiktoria Noszczyk 409

Rozdział 29

Mikrodrobiny plastiku w ekosystemach lądowych i wodnych

Małgorzata Worwąg 419

Rozdział 30

Analiza możliwości rozwoju energetyki wiatrowej w Polsce

Michał Wichliński 435

Rozdział 31

Wykorzystanie biomateriałów odpadowych do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych

Katarzyna Cygnarowska 443

Rozdział 32

**Możliwości zastosowania karbonizatu pozyskanego z pirolizy
odpadowych tworzyw sztucznych**

Gabriela Poznańska, Beata Jabłońska 453

Rozdział 33

Technologie oczyszczania wód płynących

Magdalena Nowak, Tomasz Kamizela, Małgorzata Worwąg 467

Przedmowa

Monografia pt. „Nowatorskie rozwiązania w inżynierii środowiska i energetyce – perspektywa zrównoważonego rozwoju” stanowi wartościowe źródło wiedzy, dotyczącej innowacyjnych i proekologicznych rozwiązań z zakresu inżynierii środowiska i energetyki. Tematyka rozdziałów jest odpowiedzią na współczesne problemy inżynierii i ochrony środowiska oraz odzwierciedleniem wybranych kierunków badań realizowanych w ramach działalności badawczej przez naukowców Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej. Przedstawione zagadnienia poszerzają istniejący stan wiedzy i stanowią determinantę dla dalszego zgłębiania wiedzy dotyczącej poruszanych obszarów badawczych. Tematyka zawartych w monografii rozdziałów, zarówno teoretycznych, jak i badawczych, nawiązuje ściśle do idei zrównoważonego rozwoju i jest przesłanką do podjęcia rozważań nad sformułowaniem nowych idei/koncepcji dotyczących zrównoważonego rozwoju i ich upowszechnienia poprzez podniesienie świadomości społeczeństwa w tym zakresie. Ponadto na podkreślenie zasługuje aplikacyjny charakter przedstawionych w monografii rozwiązań, których potencjalne wdrożenie w gospodarce, ze szczególnym uwzględnieniem procesów biotechnologicznych i energetycznych, jest tożsame z ideą zrównoważonego rozwoju. Wskazane jest podjęcie i kontynuacja już prowadzonych działań mających na celu szerokie wprowadzenie do gospodarki surowców odnawialnych oraz dywersyfikację źródeł energii, zwłaszcza z uwzględnieniem tzw. zielonej energii.

Iwona Zawieja

Rozdział 1

Prognozowanie uzysku energii z instalacji fotowoltaicznej na podstawie średnioterminowej prognozy pogody w modelu GFS

Jurand BIEŃ

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
jurand.bień@pcz.pl

Streszczenie: Predykcję ilości energii uzyskanej z instalacji fotowoltaicznej można przeprowadzić różnymi metodami. W większości przypadków stosuje się obecnie metody wykorzystujące zaawansowane technologie matematyczne i złożone modele działające z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych. Aby taki model mógł być wykorzystany do prognozowania, musi uprzednio zostać wytrenowany na znaczącej ilości danych historycznych. Potem opracowany model musi zostać zweryfikowany. Matematyczna złożoność takiego postępowania ogranicza chętnych, głównie wśród projektantów instalacji, którzy oczekują prostych rozwiązań. W rozdziale przedstawiono metodę prognozowania uzysku energii elektrycznej wytwarzanej w instalacji fotowoltaicznej na podstawie średnioterminowej prognozy pogody uzyskanej w modelu GFS (ang. Global Forecast System). Model GFS stanowi krótko-/średnioterminowy globalny model numeryczny uruchamiany i nadzorowany przez National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Otrzymana prognoza pogody została potem wykorzystana do prognozowania uzysku energii z wykorzystaniem narzędzia pvlib-python, a następnie uzysk zweryfikowano z rzeczywistą ilością wyprodukowanej energii. Otrzymane wyniki wykazały, że średnioterminowa prognoza pogody realizowana w modelu GFS może stanowić przybliżenie dla rzeczywistego uzysku energii elektrycznej z instalacji.

Słowa kluczowe: instalacja fotowoltaiczna, uzysk energii, prognozowanie, dane pogodowe, model GFS

Wprowadzenie

Ostatnie lata w Polsce przyniosły dynamiczny rozwój instalacji fotowoltaicznych (PV). W niespełna cztery lata zainstalowana moc tego rodzaju instalacji zwiększyła się z 4,1 GW aż do 17,1 GW na koniec 2023 r. Rozwój ten to zasługa kombinacji wielu czynników, które ułatwiły powszechne przyjęcie się systemów fotowoltaicznych na terenie całego kraju. Szczególnie istotną rolę w promowaniu technologii słonecznej odegrały programy rządowe, charakteryzujące się znacznym finansowym wsparciem, takie jak: „Mój prąd”, „Czyste powietrze” czy ulga termomodernizacyjna. Także transformacja sektora energetycznego Polski, zaznaczająca się zmieniającymi się cenami energii, wskazała systemy fotowoltaiczne jako atrakcyjną, opłacalną i świadomą środowiskowo alternatywę. Nie można też zapomnieć o kosztach samej

inwestycji. Między grudniem 2009 r. a grudniem 2022 r. koszt modułów fotowoltaicznych w Europie spadł o 91 %, a spadek średniego kosztu znormalizowanego energii elektrycznej (LCOE) z elektrowni fotowoltaicznych w ostatniej dekadzie zmniejszył się o 89 % (Biswas, 2023; IREA, 2023; Noel, 2023).

Większość zainstalowanych systemów fotowoltaicznych w Polsce to przede wszystkim mikroinstalacje prosumenckie. Pod koniec grudnia 2023 r. łączna zainstalowana moc mikroinstalacji fotowoltaicznych (indywidualne instalacje do 50 kWp) osiągnęła imponujące 10,7 GW. Dane z Urzędu Regulacji Energetyki (ARE) wskazują, że łączna liczba mikroinstalacji fotowoltaicznych prosumenckich w Polsce na koniec grudnia 2023 r. to milion trzysta osiemdziesiąt trzy tysiące czterysta siedemdziesiąt sześć sztuk. Warto zauważyć, że w 2021 roku Rada Ministrów w Polsce, zatwierdzając dokument „Polityka Energetyczna Polski do 2040 roku (PEP2040)” (MCE, 2021), prognozowała wzrost mocy systemów fotowoltaicznych: do 5 GW - 7 GW do 2030 roku, a 10 GW - 16 GW do 2040 roku. Założenia te zostały już przekroczone w 2023 roku, a mikroinstalacje fotowoltaiczne, prosumenckie odegrały kluczową rolę w osiągnięciu i przekroczeniu zakładanych celów dotyczących mocy w odnawialnych źródłach. I pomimo dostosowań regulacyjnych, w tym zmian w systemie rozliczeń energii dla mikroinstalacji fotowoltaicznych, oczekuje się, że liczba tych instalacji będzie nadal rosła (Mularczyk i in., 2022).

Prognozowanie uzysku energii elektrycznej z instalacji fotowoltaicznych stanowi kluczowy element efektywnego zarządzania systemem elektroenergetycznym, mającym istotne znaczenie dla zapewnienia jego stabilności i efektywności. Jest to zarówno zasadne, jak i niezbędne działanie, które umożliwia operatorom systemu elektroenergetycznego skuteczne planowanie wykorzystania zasobów energetycznych. Dzięki prognozowaniu uzysku energii możliwe jest optymalne zintegrowanie źródła energii odnawialnej w sieci, co pozwala uniknąć nadmiernego obciążenia oraz zapewnić stabilność systemu nawet w przypadku nagłych zmian pogodowych. Ponadto, prognozowanie umożliwia także optymalizację zarządzania popytem i podażą energii elektrycznej, co przekłada się na zrównoważone wykorzystanie zasobów oraz minimalizację kosztów. W literaturze można znaleźć sporo danych na ten temat. Ostatnie publikacje to w większości przypadki stosowania metodologii opartych na algorytmach uczenia maszynowego, podejściach statystycznych czy hybrydowych modelach łączących różne techniki. Algorytmy uczenia maszynowego, takie jak Regresja Wektorów Wsparcia (SVR – ang. Support Vector Regression), metoda K najbliższych sąsiadów (K-NN – ang. K-Nearest Neighbor), Sztuczne Sieci Neuronowe (ANN – ang. Artificial Neural Network) oraz Sieci Pamięci Długoterminowej i Krótkoterminowej (LSTM – ang. Long-Short Time Memory) zostały wykorzystane do prognozowania mocy wyjściowej PV na podstawie danych historycznych czy parametrów meteorologicznych takich jak: nasłonecznienie, temperatura i wilgotność (Datta i in., 2023; Ramezanzadeh i in., 2023; Ahsan Tamal i in., 2022; Iheanetu, 2022; Rocha i in., 2022; Wang i in., 2017; Chen i in., 2011; Agarwala i in., 2022). Ponadto, zaproponowano hybrydowe modele, które łączą fizyczne zasady działania systemów PV z metodologiami statystycznymi, aby dalej doskonalić dokładność

otrzymywanych prognoz (Gangqiang i in., 2020; Jittratorn i in., 2022; Wu i in., 2014). Ponadto, metody statystyczne, takie jak autoregresja zintegrowanej średniej ruchomej (ARIMA) i analiza szeregów czasowych, pokazały swoją przydatność w prognozowaniu uzyskiwanej energii z instalacji PV (Xu i in., 2022, Fara i in., 2021). Wszystkie te metody charakteryzują się określoną złożonością matematyczną. Natomiast do oszacowania potencjalnej produkcji energii elektrycznej przez instalację fotowoltaiczną należy znać azymut i nachylenie paneli fotowoltaicznych, technologię, w jakiej wykonane są panele, moc instalacji, sprawność instalacji oraz parametry meteorologiczne: temperaturę, prędkość wiatru, a przede wszystkim nasłonecznienie wyrażone jako globalne napromieniowanie poziome (GHI) i rozproszone napromieniowanie poziome (DHI). GHI odnosi się do całkowitego promieniowania słonecznego odbieranego przez poziomą powierzchnię obejmującego bezpośrednie światło słoneczne, a także światło rozproszone z atmosfery. Z kolei DHI oznacza konkretnie część promieniowania słonecznego odbieranego, która jest rozpraszana przez chmury, pył i inne cząstki atmosferyczne. Te dwa wskaźniki wspólnie zapewniają istotny wgląd w ilość energii słonecznej dostępnej w danej lokalizacji, tworząc podstawę do dokładnej oceny wydajności paneli fotowoltaicznych i potencjalnej produkcji energii elektrycznej (Shah, 2019). Pomiary tych wartości mogą być wykonywane za pomocą czujników pyranometrycznych. Jednak ograniczeniem takich urządzeń jest to, że nie da się ich wszędzie zainstalować. Dlatego w miejscach, gdzie obserwacje naziemne są niedostępne, wartości GHI są szacowane za pomocą modeli wykorzystujących zdjęcia satelitarne. Jednym z najczęściej wykorzystywanych modeli natężenia napromienienia pochodzących z satelitów jest Heliosat (Tournadre, 2020). Heliosat łączy model czystego nieba, który ma ogromne znaczenie dla badania procesów radiacyjnych w atmosferze, z podejściem opartym na indeksie chmur. Należy jednak zaznaczyć, że do identyfikacji czystego nieba Antonanzas-Torres i in. (2019) wyróżnili i ocenili aż 70 różnych metod, co w rezultacie powoduje, że podjęcie decyzji o wyborze odpowiedniego modelu jest dość skomplikowane. Z kolei chmury mają silny wpływ na ilość promieniowania słonecznego docierającego do ziemi. W dodatku parametryzacja chmur wymaga określenia frakcji chmur na ziemi, co wymaga znajomości nakładania się różnych pionowych warstw chmur, a także właściwości optycznych chmur takich jak: głębokość optyczna chmury, albedo pojedynczego rozpraszania i współczynnik asymetrii (Nielsen, 2014).

Dzięki rozwojowi technologii satelitarnych pozyskanie tych danych jest prostsze, a opracowane modele komputerowe prognozowania pogody, taki jak choćby przytoczony w tytule publikacji model GFS (ang. Global Forecast System), zdecydowanie ułatwia pozyskanie niezbędnych danych meteorologicznych, które mają kluczowe znaczenie dla oceny ekonomicznej i energetycznej różnych zastosowań energii słonecznej. Celem niniejszej publikacji było sprawdzenie adekwatności zastosowania średnioterminowego, pogodowego modelu prognostycznego GFS dla wybranej miejscowości na terenie Polski, a następnie, wykorzystując model czystego nieba i indeks chmurowy, wyznaczenie prognozowanych uzysków energii elektrycznej z weryfikacją dla rzeczywistej instalacji fotowoltaicznej.

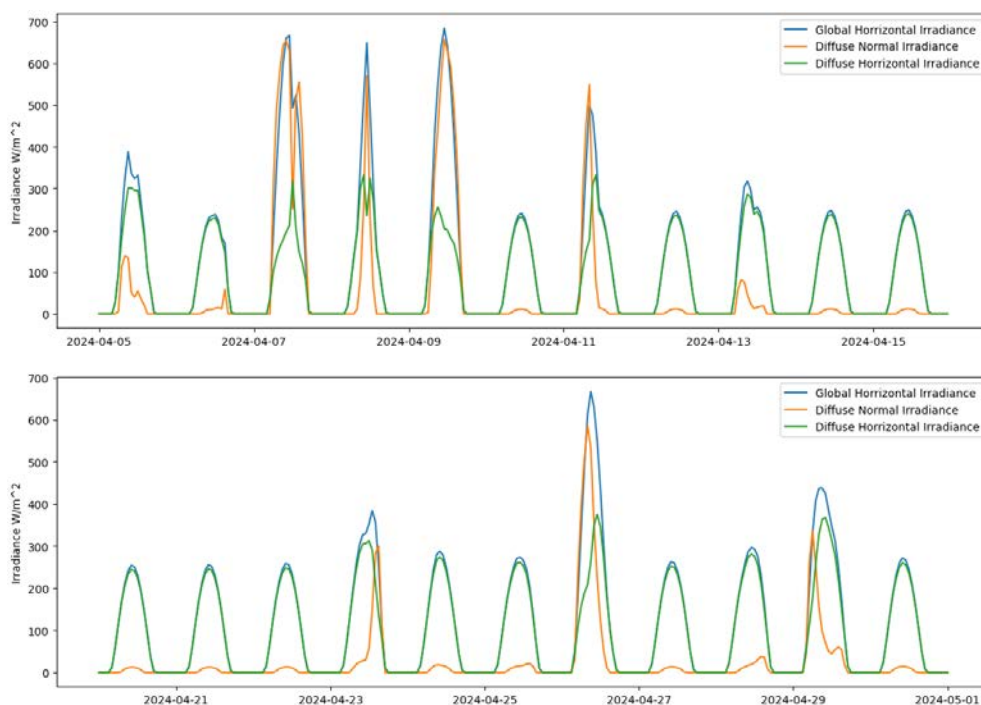
1.1. Metodologia badawcza

Serie badawcze przeprowadzono dwukrotnie jako średnioterminowy, 10-dniowy okres prognostyczny. Pierwsza seria badawcza dotyczyła okresu od 5 do 15 kwietnia 2024 r., druga od 20 do 30 kwietnia 2024 r. Prognoza pogody, niezbędna do wyznaczenia parametru nasłonecznienia, została oparta na numerycznym modelu GFS i wyznaczona na dzień poprzedzający rozpoczęcie okresu badawczego, czyli w dniach 4 i 19 kwietnia 2024 r.

Model GFS to krótko-/średnioterminowy globalny model numeryczny uruchamiany i nadzorowany przez National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Obecna wersja modelu działa na siatce o rozdzielczości 13 km, co oznacza że obliczenia w modelu wykonywane są w punktach odległych od siebie o około 13 km (EMC). Model GFS uruchamiany jest cztery razy na dobę. Wynikiem działania modelu jest szesnastodniowa prognoza pogody, przy czym do 120 godziny prognozy model GFS generuje pliki wynikowe co godzinę, a w przedziale 5-16 dni wyniki generowane są w rozdzielczości 3-godzinnej. W pionie model dzieli się na 64 warstwy. Dane modelu GFS w postaci plików binarnych GRIB2 dostępne są poprzez THREDDS Data Server (Unidata). Z szeregu generowanych parametrów wybiera się te związane z prognozowaną temperaturą, prędkością wiatru oraz pokryciem chmurami określonego obszaru. Do poboru i przetwarzania danych przygotowany został skrypt napisany w języku Python w środowisku Jupyter Notebook. Korzystając z metody czystego nieba opartej na równaniach Ineichena i Pereza (Reno i in., 2012), określono wartości składowe natężenie promieniowania (GHI, DNI, DHI) w godzinowym odstępie jako wartości średnie. Wyznaczone, prognozowane składowe wartości natężenia promieniowania dla obu okresów badawczych przedstawiono na rysunku 1.1.

Na podstawie wartości składowych natężenia promieniowania i po przekształceniu ich do płaszczyzny paneli (ang. POA – plane of array) sporządzono prognozy uzysku energii elektrycznej dla instalacji fotowoltaicznej. Model instalacji fotowoltaicznej, będący odpowiednikiem rzeczywistej instalacji opisanej poniżej, sporządzono z wykorzystaniem biblioteki *pvlb-python* w wersji 0.10.4 (PVLb). Mikroinstalacja fotowoltaiczna o mocy 9,79 kWp została zamontowana na dwuspadowym dachu o kącie pochylenia wynoszącym 35° w budynku mieszkalnym zlokalizowanym w miejscowości Wręczyca Wielka, położonej w południowej części Polski, na wschód od Częstochowy. Ze względu na orientację budynku na osi północ-południe instalacja podzielona jest na część wschodnią i zachodnią. Po stronie wschodniej instalacja posiada moc 5,5 kWp, natomiast po stronie zachodniej zainstalowana moc elektryczna wynosi 4,29 kWp. Instalacja oparta jest na panelach fotowoltaicznych wykonanych w technologii monokrystalicznej. Produkcją energii z paneli fotowoltaicznych zarządza falownik firmy Fronius. Przedstawioną instalację zamodelowano z wykorzystaniem modelu Sandia Array Performance Model (SAPM) (King i in., 2004). Model obejmuje cztery współczynniki temperatury, wielomianową reprezentację masy powietrza, modyfikator kąta padania promieniowania oraz model termiczny ogniwa

fotowoltaicznego. Promieniowanie wejściowe dla modelu SAPM stanowi promieniowanie padające i rozproszone. Model, przygotowany z wykorzystaniem biblioteki *pvl-lib-python*, został zwalidowany na podstawie danych historycznych.



Rysunek 1.1. Prognozowane składowe natężenia promieniowania słonecznego odpowiednio dla pierwszego i drugiego okresu badawczego (GHI – ang. Global Horizontal Irradiance, DNI – ang. Diffuse Normal Irradiance, DHI – ang. Diffuse Horizontal Irradiance)

1.2. Wyniki badań

Proces badawczy przeprowadzono dwukrotnie. W badaniach brano pod uwagę 10-dniowe okresy prognozy, podczas których dla każdego kolejnego dnia szacowano uzysk energii elektrycznej z instalacji fotowoltaicznej. Wyniki badań w postaci prognozowanych składowych natężenia promieniowania słonecznego, a także prognozowanego i rzeczywistego uzysku energii elektrycznej z instalacji fotowoltaicznej przedstawiono w tabelach 1.1 i 1.2.

W ramach pierwszego okresu badawczego najwyższy prognozowany uzysk energii dla modelowanej instalacji fotowoltaicznej wyznaczono dla dnia 14 kwietnia. Wyniósł on 40,39 kWh. Średnia wartość prognozowanego uzysku energii w tym okresie wyniosła 24,06 kWh, a odchylenie standardowe 7,19 kWh. Z kolei średnia wartość rzeczywistego uzysku energii w badanym oknie czasowym wyniosła 31,33 kWh przy odchyleniu standardowym wynoszącym 12,34 kWh. W większości

przypadków pierwszego okresu badawczego uzyskane prognozowane wyniki energii z instalacji były zaniżone w stosunku do uzyskanych wartości rzeczywistych.

Tabela 1.1. Prognozowany i rzeczywisty uzysk energii elektrycznej z instalacji fotowoltaicznej o mocy 9,79 kWp – Pierwszy okres badawczy

Data	Prognozowane dzienne składowe natężenia promieniowania słonecznego [W/m ²]			Prognozowana ilość energii elektrycznej [kWh]	Rzeczywista ilość energii elektrycznej [kWh]
	GHI	DNI	DHI		
05-04-2024	2027,73	124,323	1953,54	19,85306	26,64
06-04-2024	2008,88	115,14	1934,7	19,61471	28,84
07-04-2024	1943,31	79,0902	1891,24	18,66155	40,19
08-04-2024	1872,77	59,4998	1833,35	18,00568	36,73
09-04-2024	2694,15	763,228	2265,88	24,67326	41,30
10-04-2024	2253,46	169,36	2140,18	22,25849	8,80
11-04-2024	3490,25	1578,05	2650,63	31,86944	38,54
12-04-2024	3108,81	722,014	2659,42	30,47408	42,62
13-04-2024	1953,61	65,6563	1908,52	19,64668	39,72
14-04-2024	4817,7	4125,01	2273,57	40,39289	32,79
15-04-2024	1926,26	57,712	1885,59	19,26175	8,38
Średnia kwadratowa błędu (RMSE – ang. root mean squared error)					14,06

Dla otrzymanych wyników przeprowadzono test t-Studenta dla dwóch grup niezależnych, stawiając hipotezę zerową, że średnie wyniki obu grup są równe, czyli nie występuje różnica pomiędzy prognozowanym a rzeczywistym uzyskiem energii z badanej instalacji fotowoltaicznej. Dla przyjętego poziomu istotności $\alpha = 0,05$ statystyka testowa obliczona została zgodnie ze wzorem

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (1.1)$$

gdzie:

$\bar{x}_1, \bar{x}_2$ – średnie prognozowanego i rzeczywistego uzysku energii elektrycznej,

s_1, s_2 – odchylenie standardowe prognozowanego i rzeczywistego uzysku energii elektrycznej,

n_1, n_2 – liczba obserwacji prognozowanego i rzeczywistego uzysku energii elektrycznej.

Wartość krytyczna odczytana z tablic t-Studenta przy tych parametrach wynosi 2,262, a wyliczona wartość $t = 1,61$, co powoduje, że nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Błąd średniokwadratowy dla powyższego okresu wyniósł 14,06 kWh,

co stanowi dość znaczącą różnicę pomiędzy wartością prognozowaną a rzeczywistym uzyskiem energii elektrycznej z instalacji.

W drugim okresie badawczym najwyższy prognozowany uzysk energii elektrycznej dla badanej instalacji uzyskano w dniu 26 kwietnia. Wyniósł on odpowiednio 40,08 kWh i odpowiadał uzyskanej wartości z instalacji fotowoltaicznej. Ogólnie średnia wartość prognozowanego uzysku energii w tym okresie wyniosła 26,29 kWh, a odchylenie standardowe 7 kWh.

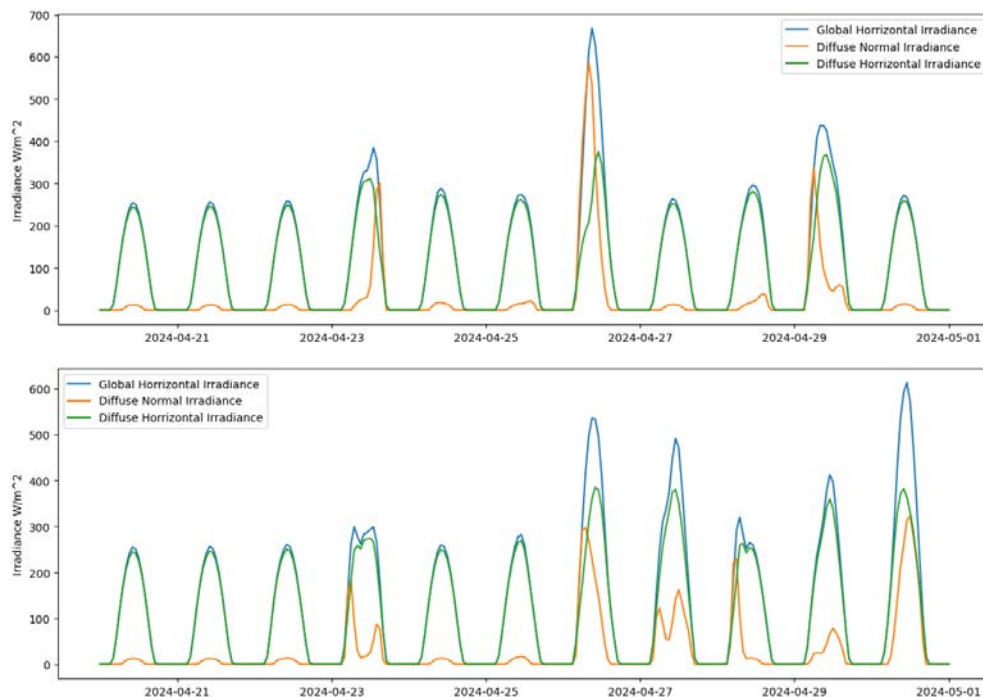
Tabela 1.2. Prognozowany i rzeczywisty uzysk energii elektrycznej z instalacji fotowoltaicznej o mocy 9,79 kWp – Drugi okres badawczy

Data	Prognozowane dzienne składowe natężenia promieniowania słonecznego [W/m ²]			Prognozowana ilość energii elektrycznej [kWh]	Rzeczywista ilość energii elektrycznej [kWh]
	GHI	DNI	DHI		
20-04-2024	2022,37	63,9181	1976,38	20,6989784	13,68
21-04-2024	2040,39	65,052	1993,39	20,9835353	15,44
22-04-2024	2069,44	67,8889	2020,23	20,9782543	17,45
23-04-2024	3091,03	1016,75	2586,21	33,3611839	45,64
24-04-2024	2245,2	97,4454	2174,43	22,3038871	17,55
25-04-2024	2335,86	129,206	2251,89	23,7176126	34,62
26-04-2024	4591,44	3050,62	2640,73	40,0867619	40,49
27-04-2024	2159,43	73,0445	2105,66	22,2150455	43,85
28-04-2024	2529,47	201,752	2405,96	26,1671061	41,31
29-04-2024	3878,07	1504,46	3070,43	36,574812	48,16
30-04-2024	2225,8	79,2483	2166,82	22,1352307	50,38
Średnia kwadratowa błędu (RMSE – ang. root mean squared error)					13,53

Z kolei średnia wartość rzeczywistego uzysku energii w badanym oknie czasowym wyniosła 33,5 kWh przy odchyleniu standardowym wynoszącym 14,47 kWh. Podobnie jak w pierwszym okresie badawczym, również w drugim uzyskane prognozowane wyniki energii z instalacji były zaniżone w stosunku do uzyskanych wartości rzeczywistych. W szczególności widoczne było to w końcowych dniach kwietnia. Dla otrzymanej serii danych przeprowadzony test t-Studenta z wyznaczoną wartością $t = 1,57$ potwierdził, że nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej podobnie jak dla pierwszego okresu badawczego. Błąd średniokwadratowy dla drugiego okresu wyniósł 13,53 kWh, co jest zbliżoną wartością błędu z okresu pierwszego.

Dla zobrazowania zmian w prognozie pogody na rysunku 2 zestawiono wartości składowych natężenia promieniowania (GHI, DNI, DHI) dla drugiego okresu badawczego, zestawiając go z wartościami uzyskanymi wstecznie. W szczególności zauważalna jest zmiana wartości składowych natężenia promieniowania dla końcowego okresu kwietnia. W rezultacie wartości między prognozowanym natężeniem

promieniowania słonecznego wyznaczonym w dniu 19 kwietnia a tym, które faktycznie było w okresie od 20 do 30 kwietnia, powodują różnice pomiędzy wartością prognozowaną a rzeczywistą w uzyskiwanej energii elektrycznej z instalacji. Z tego też powodu średnioterminową prognozę pogody realizowaną w modelu GFS, jako potencjalny wykładnik do wyznaczania uzysku energii z instalacji fotowoltaicznej, trzeba traktować jako wartość przybliżoną.



Rysunek 1.2. Prognozowane i uzyskane wstecznie składowe natężenia promieniowania słonecznego dla drugiego okresu badawczego

1.3. Podsumowanie

W rozdziale przedstawiono prognozowanie produkcji energii elektrycznej z instalacji fotowoltaicznej na podstawie średnioterminowej prognozy pogody, wykorzystując do tego model Global Forecast System (GFS), obsługiwany przez National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Rzeczywistą instalację fotowoltaiczną zamodelowano z wykorzystaniem modelu Sandia Array Performance Model (SAPM) w oparciu o bibliotekę *pvl-lib-python*.

Dzięki wsparciu programów rządowych w Polsce zainstalowana moc instalacji fotowoltaicznych wzrosła z 4,1 GW do 17,1 GW w ciągu zaledwie czterech lat. Większość zrealizowanych instalacji to mikroinstalacje prosumenckie, które odegrały kluczową rolę w przekraczaniu zakładanych celów mocy w odnawialnych źródłach

energii. Stąd jako kluczowy element efektywnego zarządzania systemem elektroenergetycznym i mającym istotne znaczenie dla zapewnienia jego stabilności i efektywności należy traktować prognozowanie uzysku energii elektrycznej. W literaturze spotyka się szereg różnych metod prognozowania uzysku energii z instalacji fotowoltaicznych. Wykorzystują one algorytmy uczenia maszynowego, podejścia statystyczne czy hybrydowe modele, uwzględniając szereg różnych czynników, takich jak: orientacja i pochylenie paneli, technologię ich wykonania, sprawność czy moc instalacji. Podstawą w każdym przypadku są jednak parametry meteorologiczne, takie jak temperatura, prędkość wiatru, a przede wszystkim natężenie promieniowania słonecznego. Im zatem dokładniejsza prognoza pogody, tym efekty prognozy uzysku energii elektrycznej dokładniejsze.

Przeprowadzone badania wykazały, że średniookresowa prognoza z modelu GFS stanowiąca prognozę pogody na kolejne 10 dni może stanowić jedynie uogólnienia dla potencjalnego uzysku energii. Dla lepszego efektu stanowiącego optymalizację zarządzania popytem i podażą energii elektrycznej, co przekłada się na zrównoważone wykorzystanie zasobów oraz minimalizację kosztów, zdecydowanie należy prowadzić prognozowanie krótkoterminowe.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Agarwala, V., Singha, V., Gaura, P., Agarwalb, R. (2022), PV output forecasting based on weather classification, SVM and ANN, *IJEMS*, 29, 02, 211-217.
2. Ahsan Tamal, M.B., Alam, M.A., Sharker, M.N., Islam Sazib, M. (2022), Forecasting of Solar Photovoltaic Output Energy using LSTM Machine Learning Algorithm, 4th International Conference on Sustainable Technologies for Industry 4.0 (STI), Dhaka, Bangladesh, 2022.
3. Antonanzas-Torres, F., Urraca, R., Polo, J., Perpinan-Lamigueiro O., Escobar R. (2019), Clear sky solar irradiance models: A review of seventy models, *Renew. Sustain. Ener. Rev.*, 107, 374-387.
4. Chen, C., Duan, S., Cai, T., Liu, B. (2011), Online 24-h solar power forecasting based on weather type classification using artificial neural network, *Sol. Energy*, 85(11), 2856-2870.
5. Datta, L., Rizwan, M., Anand, P. (2023), Comprehensive Review and Evaluation of Machine Learning Approaches for Solar PV Output Power Forecasting, 2023 International Conference on Computational Intelligence and Sustainable Engineering Solutions (CISES), IEEE, Greater Noida, India.
6. Environmental Modeling Center (EMC), https://www.emc.ncep.noaa.gov/emc/pages/numerical_forecast_systems/gfs.php (dostęp: 1.04.2024).
7. Fara, L., Diaconu, A., Craciunescu, D., Fara, S. (2021), Forecasting of energy production for photovoltaic systems based on ARIMA and ANN advanced models, *Int. J. Photoenergy*, 1-2, 1-19.

8. Gangqiang, L., Sen, X., Bozhong, W., Jiantao, X., Yunfeng, L., Shengnan, D. (2020), Photo-voltaic power forecasting with a hybrid deep learning approach, IEEE Access.
9. Iheanetu, K.J. (2022), Solar photovoltaic power forecasting: A review, Sustainability, 14(24), 17005.
10. Jitratorn, N., Chang, G.W., Li, G.Y. (2022), A hybrid method for hour-ahead PV output forecast with historical data clustering, 2022 IET International Conference on Engineering Technologies and Applications, IEEE, Changhua, Taiwan.
11. King, D., Boyson, W.E., Kratochvil, J.A. (2004), Sandia Photovoltaic Array Performance Model, SAND Report 3535, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM.
12. Nielsen, K.P. (2014), Interactive comment on radiation sensitivity tests of the harmonie 37h1 NWP model, Geosci. Model Dev. Discuss, 6, C2941-C2950.
13. PVLib, <https://pvlib-python.readthedocs.io/en/stable/> (dostęp: 2.04.2024).
14. Ramezanzadeh, P., Delkhosh, H., Moghaddam, M.P. (2023), Forecasting the PV Panel Power Based on Image Processing and Historical Outputs, 2023 International Conference on Computational Intelligence and Sustainable Engineering Solutions (CISES), IEEE, Greater Noida, India.
15. Reno, M., Hansen, C., Stein, J. (2012), Global Horizontal Irradiance Clear Sky Models: Implementation and Analysis, Sandia National Laboratories, SAND2012-2389.
16. Rocha, O.P., Menezes da Silva, A., Bandeira Santos A.A. (2022), Computational model for photovoltaic solar energy forecasting based on the k-nearest neighbor method, J. Bioeng. Technol. Health 5(3), 168-172.
17. Shah, S.F.A. (2019), Solar radiations and its importance in selecting the solar technology, <https://www.linkedin.com/pulse/solar-radiations-its-importance-selecting-technology-syed/> (dostęp: 29.03.2024).
18. Tournadre, B. (2020), Heliosat-V : une méthode polyvalente d'estimation du rayonnement solaire au sol par satellite, Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, Français.
19. Unidata, <https://www.unidata.ucar.edu/software/tds/> (dostęp: 1.04.2024).
20. Wang, H., Yi, H., Peng, J., Wang, G., Liu, Y., Jiang, H., Liu, W. (2017), Deterministic and probabilistic forecasting of photovoltaic power based on deep convolutional neural network, Energy Convers. Manage., 153, 409-422.
21. Wu, Y.K., Chen, C.R., Abdul Rahman, H. (2014), A novel hybrid model for short-term forecasting in PV power generation, Int. J. Photoenergy, 1-9.
22. Xu, Z., Peng, D., Xu, P. (2022), Research on PV Stock Prediction based on time series ARIMA model, 4th International Conference on Communications, Information System and Computer Engineering (CISCE), Shenzhen, China.

Forecasting the energy yield of a photovoltaic micro-installation based on the middle-term weather forecast from the GFS model

Abstract: The prediction of the amount of energy obtained from a photovoltaic installation can be carried out using various methods. In most cases, methods using advanced mathematical technologies and complex models based on the use of artificial neural networks (ANN) are currently used. For such a model to be used for forecasting, it must first be trained on a significant amount of historical data. Then the developed model must be verified. However, the mathematical complexity of such a procedure limits the users, mainly among plant designers who expect simple solutions. This paper presents a method for forecasting the yield of electricity generated in a photovoltaic installation on the basis of

a weather forecast derived from a Global Forecast System (GFS) model. The GFS model is a short/medium-term global numerical model run and supervised by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). The resulting weather forecast was then used to predict the energy yield using the *pvlb-python* tool and the yield was then verified with the actual amount of energy produced. The results showed that the medium-term weather forecast implemented in the GFS model can provide an approximation for the actual electricity yield of the plant.

Keywords: PV system, energy production, forecasting, weather data, GFS model

Rozdział 2

Usuwanie farmaceutyków w procesach oczyszczania ścieków – możliwości i wyzwania

Klaudia CAŁUS-MAKOWSKA, Anna GROBELAK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
k.calus-makowska@pcz.pl

Streszczenie: W niniejszym rozdziale przeanalizowano możliwości i wyzwania związane z modernizacją oczyszczalni ścieków w kontekście usuwania farmaceutyków, których obecność w wodzie stanowi rosnące zagrożenie dla ekosystemów i zdrowia publicznego. Badania koncentrują się na identyfikacji głównych źródeł farmaceutyków w wodach ściekowych oraz skutków ich obecności. Omówiono różne technologie oczyszczania, w tym procesy biologiczne, fizykochemiczne oraz zaawansowane technologie. Przedstawiono również możliwości modernizacji oczyszczalni ścieków, w tym wdrożenie nowych technologii, optymalizację istniejących procesów oraz integrację systemów monitorowania. Wyniki badań potwierdzają, że zaawansowane technologie mogą znacząco zwiększyć skuteczność usuwania farmaceutyków, ale jednocześnie wiążą się z wyzwaniami technologicznymi, finansowymi oraz regulacyjnymi. Podkreślono potrzebę dalszego rozwoju technologii oczyszczania ścieków oraz konieczność zintegrowanego podejścia, które obejmuje wsparcie finansowe, edukację społeczną i międzynarodową współpracę. Modernizacja oczyszczalni ścieków jest kluczowa dla ochrony środowiska i zdrowia publicznego, co czyni ją priorytetem w dziedzinie inżynierii środowiskowej.

Słowa kluczowe: farmaceutyki, modernizacja oczyszczalni, oczyszczanie ścieków, procesy biologiczne, procesy chemiczne, technologie zaawansowane, zanieczyszczenie wód

Wprowadzenie

Wraz z rosnącym zużyciem leków na całym świecie wzrasta również obawa związana z ich obecnością w środowisku, w ściekach. Oczyszczalnie ścieków odgrywają kluczową rolę w eliminacji substancji farmaceutycznych z odprowadzanych do nich ścieków, jednakże ich zdolność do skutecznego usuwania tego typu zanieczyszczeń może być ograniczona. W niniejszym rozdziale omówione zostaną możliwości i wyzwania związane z modernizacją oczyszczalni ścieków w kontekście eliminacji farmaceutyków oraz produktów ich transformacji.

2.1. Obecność farmaceutyków w ściekach

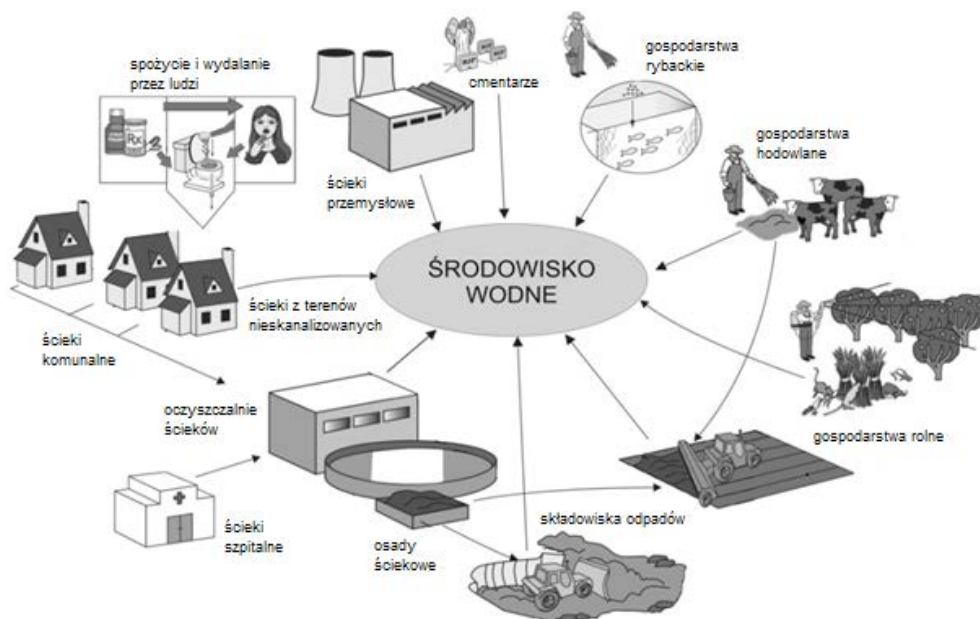
Występowanie środków farmaceutycznych w środowisku jest znaczącym problemem, którym dotknięty jest cały świat. Obecność leków oraz produktów ich transformacji w ściekach wynika z dwóch głównych czynników (Li, 2014; Oliveira

i in., 2015). Po pierwsze jest to konsekwencja podwyższonego stężenia substancji farmaceutycznych obecnych w ściekach komunalnych, które dopływają do oczyszczalni. Zjawisko to jest ściśle powiązane z masową konsumpcją leków oraz suplementów diety przez populację ludzką. Zarówno w krajach wysoko rozwiniętych, jak i szybko rozwijających się, dostępność i wykorzystanie leków farmaceutycznych stale rośnie. W związku z tym zwiększa się także dopływ substancji farmaceutycznych do oczyszczalni ścieków. Ponadto wraz ze ściekami do oczyszczalni ścieków będą dostarczane nowe substancje farmaceutyczne, gdyż rynek farmaceutyczny również stale rośnie (González Peña i in., 2021). W idealnych warunkach, gdy oczyszczalnie ścieków działają z 100% wydajnością usuwania zanieczyszczeń, procesy te powinny być zdolne do eliminacji wszystkich substancji farmaceutycznych z odprowadzanych ścieków.

Niestety, w rzeczywistości istnieje wiele czynników ograniczających skuteczność usuwania farmaceutyków z oczyszczonych ścieków. Po pierwsze procesy technologiczne stosowane w oczyszczalniach ścieków często nie są odpowiednio dostosowane do usuwania pozostałości leków. Oczyszczalnie ścieków zostały zaprojektowane głównie do usuwania ogólnych rodzajów zanieczyszczeń, takich jak substancje organiczne czy związki azotowe, a niekoniecznie do eliminacji farmaceutyków. W rezultacie niektóre leki mogą przechodzić przez procesy oczyszczania bez odpowiedniej degradacji lub eliminacji. Po drugie brak zoptymalizowanych metod oczyszczania ścieków stanowi dodatkową przeszkodę. Wiele istniejących technologii oczyszczania może być niewystarczające do skutecznego usuwania niektórych substancji farmaceutycznych, szczególnie gdy występują w niskich stężeniach (Całus-Makowska i in., 2023). Konieczne są bardziej zaawansowane procesy, takie jak ozonowanie, promieniowanie UV-C czy zaawansowane procesy utleniania, które nie zawsze są wdrożone ze względu na wysokie koszty inwestycji i utrzymania. Dodatkowo brak obowiązkowego trzeciego stopnia oczyszczania ścieków jest istotnym problemem. W wielu krajach III stopień oczyszczania ścieków, który obejmuje zaawansowane procesy usuwania zanieczyszczeń, nie jest obowiązkowy. Tylko w nielicznych miejscach jest on wymagany prawem lub z konieczności wynikającej z potrzeby ponownego wykorzystania wody. Brak rozwiązań skupiających się na pogłębionym oczyszczaniu może prowadzić do emisji oczyszczonych ścieków zawierających substancje farmaceutyczne do środowiska wodnego, co stanowi istotne zagrożenie dla ekosystemów wodnych oraz zdrowia publicznego.

2.2. Mechanizmy wprowadzenia farmaceutyków do środowiska

Farmaceutyki trafiają do środowiska naturalnego w wyniku wielu różnych procesów. Główne drogi wprowadzania substancji farmaceutycznych i produktów ich transformacji przedstawiono na rysunku 2.1. Źródła farmaceutyków w środowisku wodnym można podzielić na dwie główne grupy: emisje punktowe i niepunktowe (aus der Beek i in., 2016; Zhou i in., 2018).



Rysunek 2.1. Źródła przedostawania się farmaceutyków do środowiska naturalnego
(Mrowiec, 2015)

Emisje punktowe obejmują bezpośrednie wyrzucanie nieużytych leków przez pacjentów oraz dopływ pozostałości farmaceutycznych z procesów produkcyjnych. Te substancje mogą być emitowane w trakcie procesu produkcji farmaceutycznej, podczas którego niektóre leki mogą być niewłaściwie usuwane z zakładów produkcyjnych, co prowadzi do ich wypuszczania do otaczającego środowiska wodnego. Problem stanowią także ścieki szpitalne, które mogą przedostawać się do ścieków komunalnych, np. ze względu na nieszczelność sieci kanalizacyjnych czy niewystarczające systemy oczyszczania. Do punktowych źródeł emisji farmaceutyków do środowiska należy także dodać odprowadzone do zbiorników wodnych oczyszczone ścieki, w których znajdują się pozostałości substancji farmaceutycznych, które nie zostały zdegradowane lub usunięte w procesie oczyszczania ścieków. Emisje niepunktowe wynikają głównie z wydalania metabolitów farmaceutycznych przez ludzi i zwierzęta oraz z wyplukiwania substancji farmaceutycznych, w tym produktów weterynaryjnych znajdujących się w naturalnych nawozach, z pól uprawnych oraz z hodowli zwierząt. Należy także zaznaczyć, iż metabolity farmaceutyczne mogą być wydalone z organizmów ludzi i zwierząt w postaci niezmienionej lub w postaci zmodyfikowanej podczas procesów metabolicznych. Te substancje mogą następnie przedostać się do środowiska wodnego poprzez nieszczelne systemy kanalizacyjne. Ponadto farmaceutyki i produkty ich transformacji znajdują się w nieczyszczonych ściekach komunalnych, które są celowo wypuszczane na pola, co prowadzi do przedostania się ich zarówno do gleby, jak i wód gruntowych (Szopińska i in., 2022).

2.3. Skutki obecności farmaceutyków w środowisku wodnym

Obecność farmaceutyków w środowisku wodnym może mieć szereg negatywnych skutków zarówno dla ekosystemów wodnych, jak i zdrowia publicznego. Te skutki mogą być szczególnie dotkliwe, nawet przy niskich stężeniach substancji farmaceutycznych. Farmaceutyki mogą zakłócać naturalne procesy życiowe w ekosystemach wodnych, prowadząc do zmian w zachowaniu, metabolizmie i rozrodzie organizmów wodnych (Almeida i in., 2021; Baali, Cosio, 2022; Fabbri, 2015). Niektóre substancje farmaceutyczne mogą działać jako hormony endokrynne, zakłócając procesy hormonalne u organizmów wodnych i prowadząc do zaburzeń rozwoju płciowego oraz rozrodu (Watanabe i in., 2023). Ponadto farmaceutyki mogą mieć toksyczne działanie na organizmy wodne, prowadząc do zmniejszenia różnorodności gatunkowej i obfitości populacji (Bisognin i in., 2020; Lonappan i in., 2016; Russo i in., 2023). Farmaceutyki obecne w środowisku wodnym mogą również prowadzić do stresu oksydacyjnego u organizmów wodnych. Substancje farmaceutyczne mogą generować reaktywne formy tlenu w organizmach, co prowadzi do uszkodzenia komórek i tkanek oraz zwiększonej podatności na choroby i inne stresory środowiskowe (Nunes i in., 2008). Obecność farmaceutyków w wodzie może stanowić również ryzyko dla zdrowia ludzi. Chociaż stężenia tych substancji w wodzie są niskie, długotrwała ekspozycja na niewielkie ilości substancji farmaceutycznych może prowadzić do negatywnych skutków zdrowotnych. Istnieje ryzyko wystąpienia efektów kumulacyjnych i toksyczności chronicznej, zwłaszcza jeśli chodzi o substancje o działaniu nowotworogennym lub mutagennym (Ben i in., 2019; Samal i in., 2022).

Skutki obecności farmaceutyków w środowisku wodnym są poważne oraz wieloaspektowe, obejmujące zarówno zagrożenia dla ekosystemów wodnych, jak i zdrowia publicznego. Aby ograniczyć te skutki, konieczne jest podejmowanie wielokierunkowych działań, takich jak poprawa systemów oczyszczania ścieków, monitorowanie jakości wody i zwiększenie świadomości publicznej na temat odpowiedzialnego korzystania z leków oraz postępowania ze zużyтыми lekami.

2.4. Metody usuwania farmaceutyków w oczyszczalniach ścieków

2.4.1. Procesy biologiczne

Procesy biologiczne, takie jak biodegradacja i adsorpcja na osadzie czynnym, stanowią kluczowy sposób usuwania farmaceutyków ze ścieków. Mikroorganizmy obecne w osadzie czynnym są zdolne do metabolizowania i degradacji niektórych substancji farmaceutycznych, prowadząc do ich rozkładu na mniej szkodliwe produkty. Proces biodegradacji polega na wykorzystaniu przez mikroorganizmy substancji farmaceutycznych jako źródła energii lub substratu do swojego metabolizmu. W rezultacie następuje stopniowy rozkład farmaceutyków na proste związki chemiczne, które mogą być mniej toksyczne dla środowiska. Szybkość degradacji

farmaceutyków przez mikroorganizmy zależy od wielu czynników, m.in. składu gatunkowego mikroorganizmów, stężenia początkowego substancji, czasu zatrzymania czy też właściwości indywidualnych leków. Niektóre substancje wykazują znacznie większą podatność na degradację, np. diklofenak bądź ibuprofen posiadają okres półtrwania ($T_{1/2}$) < 7 dni, a naproksen, będący także przedstawicielem nie-steroidowych leków przeciwzapalnych, posiada $T_{1/2}$ wynoszący około 20-30 dni (Barra Caracciolo i in., 2015). Ponadto proces adsorpcji na osadzie czynnym polega na zatrzymywaniu cząstek farmaceutycznych na powierzchni osadu, co umożliwia ich skuteczne usunięcie z wody (Jewell i in., 2016; Taoufik i in., 2021).

2.4.2. Procesy fizyczne i chemiczne

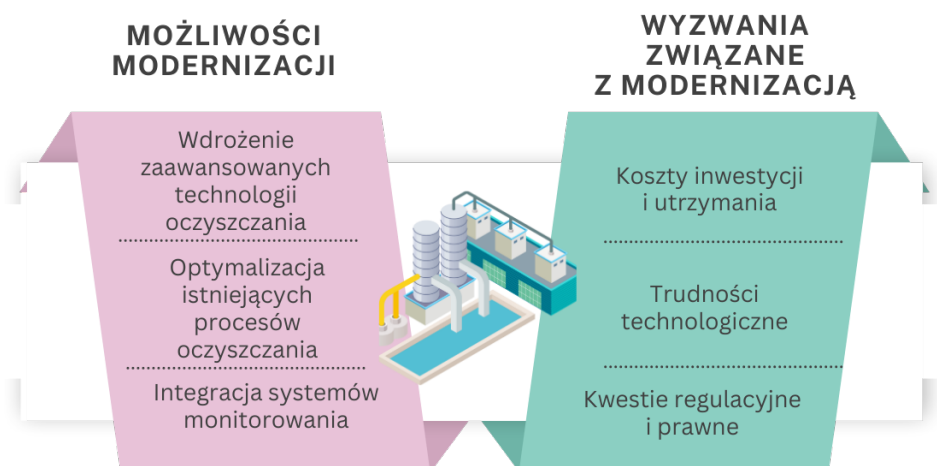
Procesy fizyczne i chemiczne, takie jak ozonowanie czy zaawansowane procesy utleniania, mogą być skutecznym sposobem usuwania farmaceutyków ze ścieków poprzez degradację chemiczną lub przekształcenie ich struktury molekularnej w mniej toksyczne związki. Ozonowanie polega na wykorzystaniu ozonu do reakcji utleniania substancji farmaceutycznych, prowadzącej do rozkładu ich struktury chemicznej (Peralta-Hernández, Brillas, 2023; Qiu i in., 2020). Zaawansowane procesy utleniania wykorzystują bardziej zaawansowane technologie, takie jak promieniowanie UV, lub zaawansowane reaktywne związki utleniające do skutecznego usuwania farmaceutyków z wody. Do tych procesów należy dodać także proces Fentona oraz foto-Fentona, sonifikację oraz fotokatalizę z wykorzystaniem katalizatorów, np. tlenku tytanu(IV) (Eniola i in., 2022; Oller i in., 2011; Oturan, Aaron, 2014).

2.4.3. Zaawansowane technologie oczyszczania

Zaawansowane technologie, takie jak procesy membranowe (np. odwrócona osmoza, ultrafiltracja), adsorpcja oraz zaawansowane formy utleniania wykorzystujące nowoczesne nanomateriały, mogą być skutecznym sposobem usuwania farmaceutyków ze ścieków, zwłaszcza jeśli występują w niskich stężeniach. Procesy membranowe wykorzystują specjalnie zaprojektowane membrany do separacji substancji farmaceutycznych z wody, co umożliwia ich efektywne usunięcie (Dong, Ge, 2019). Adsorpcja na aktywnym węglu lub na polimerach polega na zatrzymywaniu cząstek farmaceutycznych na powierzchni adsorbentu, co prowadzi do ich usunięcia z wody (Naghdi i in., 2019; Ncibi, Sillanpää, 2017; Pavúková i in., 2022; Torrellas i in., 2015).

Procesy biologiczne, fizyczne i chemiczne oraz zaawansowane technologie oczyszczania stanowią różnorodne i skuteczne metody usuwania farmaceutyków ze ścieków. Ich odpowiednie zastosowanie w oczyszczalniach ścieków może znacząco przyczynić się do zmniejszenia obecności substancji farmaceutycznych w środowisku wodnym oraz ograniczenia ich negatywnego wpływu na zdrowie ludzi i ekosystemy wodne. Modernizacja oczyszczalni ścieków staje się niezbędna, aby efektywnie usuwać mikrozanieczyszczenia ze ścieków oraz ograniczyć ich emisję do środowiska.

Aby zwiększyć efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń, należy rozważyć różne możliwości modernizacji oraz wziąć pod uwagę wyzwania z tym związane, co przedstawiono na rysunku 2.2.



Rysunek 2.2. Możliwości i wyzwania związane z modernizacją oczyszczalni ścieków (rysunek własny)

2.5. Możliwości modernizacji oczyszczalni ścieków w kontekście usuwania farmaceutyków

2.5.1. Wdrożenie zaawansowanych technologii oczyszczania

Modernizacja oczyszczalni ścieków poprzez wdrażanie zaawansowanych technologii, takich jak ozonowanie, promieniowanie UV-C czy inne zaawansowane procesy utleniania, może znacząco zwiększyć skuteczność usuwania farmaceutyków. Modernizacja oczyszczalni w zakresie III stopnia oczyszczania, a nawet rozbudowa o IV stopień, staje się już koniecznością. Integracja nowoczesnych rozwiązań może wiązać się z rozbudową systemu oczyszczalni ścieków, jednakże niektóre z wyżej wymienionych rozwiązań stanowią punktowe elementy, co pozwala na nieinwazyjne wdrożenie danej technologii. Dodanie do istniejącego już szeregu technologicznego nowych rozwiązań pozwala nie tylko na zwiększone usuwanie farmaceutyków, ale także innych mikrozanieczyszczeń, takich jak produkty ochrony osobistej, mikro- i nanoplastik, a także na dezynfekcję ścieków oczyszczonych (Kosek i in., 2020; Skoczko i in., 2020).

2.5.2. Optymalizacja istniejących procesów oczyszczania

Poprzez optymalizację istniejących procesów biologicznych i chemicznych, na przykład poprzez zwiększenie czasu zatrzymywania osadu lub dostosowanie

parametrów pH zarówno dla optymalnego wzrostu mikroorganizmów, jak i procesów chemicznych, tj. ozonowanie, można zwiększyć efektywność usuwania farmaceutyków w istniejących oczyszczalniach ścieków:

- Zwiększenie czasu zatrzymywania osadu (HRT – ang. hydraulic retention time) w procesach biologicznych może umożliwić mikroorganizmom dłuższy kontakt z zanieczyszczeniami, co zwiększa prawdopodobieństwo ich biodegradacji (Chen i in., 2019).
- Dostosowanie parametrów pH dla optymalnego wzrostu mikroorganizmów w komorach osadu czynnego może wpływać na zwiększoną aktywność enzymów i mikroorganizmów odpowiedzialnych za degradację farmaceutyków. Większość mikroorganizmów w osadzie czynnym działa najlepiej w pH bliskim neutralnemu (6.5-8.0) (Painter, Loveless, 1983). Zwiększenie efektywności usuwania farmaceutyków poprzez optymalizację pH można osiągnąć także w trakcie procesów chemicznych takich jak ozonowanie, np. ozonowanie ścieków z dużą zawartością cyprofloksacyny najwyższą efektywność osiąga w pH 10 (De Witte i in., 2010), natomiast w badaniu nad grupą kilku farmaceutyków lepsze wyniki osiągnięto przy zastosowaniu neutralnego pH ścieków (Dogruel i in., 2020). Różnice te mogą wynikać z indywidualnych właściwości cząsteczek leków.
- Zastosowanie specyficznych mikroorganizmów (biostymulacja lub bioaugmentacja) może również poprawić skuteczność usuwania farmaceutyków. Wprowadzenie mikroorganizmów zdolnych do degradacji konkretnych związków chemicznych może znacząco zwiększyć efektywność oczyszczania (Muter i in., 2017).

2.5.3. Integracja systemów monitorowania

Wdrożenie systemów monitorowania umożliwiających ciągłą ocenę skuteczności usuwania farmaceutyków może umożliwić szybką reakcję na zmiany w stężeniach substancji farmaceutycznych w ściekach i dostosowanie procesów oczyszczania. Ciągłe monitorowanie jakości wody za pomocą zaawansowanych technologii, takich jak spektrometria masowa lub chromatografia cieczowa, pozwala na dokładne śledzenie stężeń farmaceutyków w czasie rzeczywistym. Systemy automatycznego sterowania mogą być zintegrowane z procesami oczyszczania, aby dynamicznie dostosowywać parametry operacyjne na podstawie danych monitoringu, na przykład zwiększenie dawki ozonu lub dostosowanie pH w odpowiedzi na wzrost stężenia farmaceutyków w dopływie. Modelowanie i symulacje komputerowe mogą być używane do przewidywania skuteczności różnych strategii oczyszczania i optymalizacji procesów, co pozwala na bardziej efektywne zarządzanie oczyszczalnią ścieków. W oczyszczalni ścieków we włoskim Agropoli wdrożono system monitorowania w czasie rzeczywistym parametrów energetyczno-środowiskowych, w tym rozpuszczonego tlenu, pH i temperatury ścieków. W rezultacie usprawniono zarządzanie procesami oczyszczania poprzez identyfikację korelacji pomiędzy parametrami operacyjnymi a efektywnością oczyszczania (Di Cicco i in., 2021). Zastosowanie modelu sztucznej inteligencji (AI) do monitorowania i optymalizacji procesów oczyszczania

ścieków umożliwiło badaczom zwiększoną dokładność przewidywań i optymalizację procesów, co prowadziło do skuteczniejszego usuwania zanieczyszczeń, w tym środków farmaceutycznych. Analizowany system pomógł także w określeniu najlepszych ustawień operacyjnych, aby zmaksymalizować skuteczność usuwania (Wang i in., 2023). Z perspektywy zanieczyszczenia ścieków farmaceutykami ważne jest także aplikowanie rozwiązań pozwalających na ich stały monitoring. Za jedną z obiecujących metod uznaje się monitorowanie w czasie rzeczywistym antybiotyków w ściekach szpitalnych i farmaceutycznych za pomocą spektroskopii w zakresie ultrafioletu (UV-Vis). W przeprowadzonych badaniach metoda ta dała obiecujące rezultaty, pozwalając na ciągłe monitorowanie i szybkie dostosowywanie procesów oczyszczania. System osiągnął znacznie niższą granicę wykrywalności (nawet 300 razy) przy zwiększonej długości ścieżki optycznej, umożliwiając bardziej czułą detekcję farmaceutyków takich jak antybiotyki (Li i in., 2022). Modernizacja oczyszczalni ścieków poprzez wdrażanie zaawansowanych technologii oczyszczania, optymalizację istniejących procesów oraz integrację systemów monitorowania stanowi kompleksowe podejście do skuteczniejszego usuwania farmaceutyków z wody ściekowej.

2.6. Wyzwania związane z modernizacją oczyszczalni ścieków w kontekście usuwania farmaceutyków

2.6.1. Koszty inwestycji i utrzymania

Modernizacja oczyszczalni ścieków w celu poprawy skuteczności usuwania farmaceutyków może być związana z wysokimi kosztami inwestycji oraz utrzymania, szczególnie jeśli wymaga to wdrożenia zaawansowanych technologii oczyszczania. Wprowadzenie zaawansowanych technologii, takich jak ozonowanie, UV-C czy zaawansowane procesy utleniania, wiąże się z dużymi nakładami finansowymi. Koszt zakupu, instalacji i uruchomienia nowoczesnych systemów oczyszczania może być bardzo wysoki, co stanowi barierę dla wielu oczyszczalni, zwłaszcza tych o ograniczonym budżecie. Poza kosztami początkowymi utrzymanie zaawansowanych technologii oczyszczania może być kosztowne. Regularna konserwacja, wymiana części i materiały eksploatacyjne (np. odczynniki chemiczne, lampy UV) generują stałe wydatki. Ponadto zaawansowane technologie mogą wymagać wyspecjalizowanego personelu do ich obsługi, co również zwiększa koszty operacyjne. Zwiększenie kosztów operacyjnych może sięgać 20 % - 30 %, co stanowi duże wyzwanie związane z modernizacją oczyszczalni.

2.6.2. Trudności technologiczne

Wprowadzenie nowych technologii oczyszczania farmaceutyków może wiązać się z technicznymi wyzwaniami, takimi jak konieczność dostosowania istniejących

systemów oczyszczania do nowych procesów lub brak doświadczenia w obsłudze nowych technologii. Wiele oczyszczalni ścieków działa wykorzystując technologie, które były wdrażane dekady temu. Integracja nowych, zaawansowanych technologii z tymi istniejącymi systemami może wymagać znacznych modyfikacji infrastrukturalnych, co jest technicznie trudne i kosztowne. Ponadto nowe technologie oczyszczania wymagają specjalistycznej wiedzy i doświadczenia w ich obsłudze i konserwacji. Brak wyszkolonego personelu może prowadzić do problemów z efektywnym działaniem nowych systemów, a także do zwiększonego ryzyka awarii. Dodatkowo zaawansowane procesy oczyszczania często wymagają precyzyjnego monitorowania i kontroli parametrów operacyjnych, co może być wyzwaniem w praktyce, zwłaszcza w mniejszych oczyszczalniach z ograniczonymi zasobami.

2.6.3. Kwestie regulacyjne i prawne

Istnieją również kwestie regulacyjne i prawne dotyczące usuwania farmaceutyków z wody ściekowej, takie jak normy jakości wody i wymogi dotyczące monitorowania, które mogą wpływać na decyzje dotyczące modernizacji oczyszczalni ścieków. Regulacje dotyczące jakości wody często nie uwzględniają specyficznych wymagań dotyczących usuwania farmaceutyków. Brak jednoznacznych standardów może utrudniać ocenę skuteczności wprowadzanych technologii i procesów. Rozwiązania zaproponowane przez Komisję Europejską stanowią obecnie pierwszy krok w stworzeniu jednolitego systemu jakości wody w kontekście obecności w niej substancji farmaceutycznych. Jednakże należy zaznaczyć, iż prawne wymogi dotyczące monitorowania i raportowania stężeń farmaceutyków w ściekach mogą być restrykcyjne i kosztowne. Konieczność ciągłego monitorowania i analizy próbek może wymagać dodatkowych inwestycji w sprzęt i personel.

Modernizacja oczyszczalni ścieków w kontekście usuwania farmaceutyków wiąże się z wieloma wyzwaniami, w tym wysokimi kosztami inwestycji i utrzymania, trudnościami technologicznymi oraz kwestiami regulacyjnymi i prawnymi. Skuteczne przezwyciężenie tych wyzwań wymaga zintegrowanego podejścia, które obejmuje wsparcie finansowe, rozwój technologiczny oraz spójne i klarowne regulacje prawne. Pierwszym dużym krokiem w kierunku spójnych regulacji prawnych, dla krajów Unii Europejskiej jest przyjęcie tzw. dyrektywy ściekowej (Oczyszczanie ścieków komunalnych. Rezolucja ustawodawcza Parlamentu Europejskiego z dnia 10 kwietnia 2024 r. w sprawie wniosku dotyczącego dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych). W tekście ww. dokumentu znajdują się zapisy o konieczności monitorowania mikrozanieczyszczeń, w tym farmaceutyków i produktów ich transformacji, a także nakłada obowiązek na komunalne oczyszczalnie ścieków (powyżej 150 tys. RLM) do inwestycji w celu zapewnienia IV stopnia oczyszczania ścieków. W dokumencie podkreślona jest konieczność stałego monitoringu farmaceutyków, ich usuwania ze ścieków oraz oceny ryzyka związanego z obecnością tych substancji w ściekach oczyszczonych i środowisku.

Podsumowanie i perspektywy

Modernizacja oczyszczalni ścieków w celu usuwania farmaceutyków jest kluczowym krokiem w ochronie środowiska wodnego i zdrowia publicznego. Farmaceutyki, które trafiają do wód ściekowych, mogą wywierać szkodliwy wpływ na ekosystemy wodne i stanowić zagrożenie dla ludzi. Nowoczesne technologie, takie jak ozonowanie, zaawansowane procesy utleniania, filtracja membranowa i adsorpcja na aktywnym węglu, pokazują wysoką skuteczność w usuwaniu tych zanieczyszczeń. Jednakże modernizacja oczyszczalni wiąże się z istotnymi wyzwaniami, takimi jak wysokie koszty inwestycji i utrzymania, trudności technologiczne oraz kwestie regulacyjne i prawne. Konieczne jest zintegrowane podejście, które obejmuje wsparcie finansowe, rozwój wiedzy technicznej i odpowiednie ramy prawne, aby sprostać tym wyzwaniom.

Oczekuje się, że dalszy rozwój technologii oczyszczania będzie zwiększał efektywność i obniżał koszty operacyjne. Wprowadzenie nowych, bardziej efektywnych i zrównoważonych metod oczyszczania może znacząco poprawić skuteczność usuwania farmaceutyków. Niezbędna jest także edukacja społeczeństwa na temat prawidłowego postępowania z farmaceutykami oraz promowanie odpowiedzialnych praktyk, co pozwoli zmniejszyć ilość farmaceutyków trafiających do ścieków. Wyjątkowo ważna w tym aspekcie jest także współpraca na poziomie międzynarodowym, wymiana wiedzy i doświadczeń oraz tworzenie globalnych standardów jakości wody i ścieków, które mogą przyczynić się do skuteczniejszego rozwiązywania problemu farmaceutyków w środowisku wodnym. Dzięki globalnym standardom rządy i organizacje międzynarodowe mogą wspierać modernizację oczyszczalni ścieków poprzez dotacje, ulgi podatkowe bądź inne korzystne regulacje prawne. Skuteczna polityka publiczna może znacząco przyspieszyć wdrażanie zaawansowanych technologii oczyszczania. Wnioski z przeprowadzonych modernizacji oczyszczalni ścieków z uwzględnieniem usuwania mikrozanieczyszczeń takich jak farmaceutyki pokazują, że mimo wyzwań, możliwe jest skuteczne usuwanie tych substancji ze ścieków, a tym samym minimalizowanie ich transferu do środowiska naturalnego. Długoterminowe korzyści dla środowiska i zdrowia publicznego uzasadniają inwestycje w nowoczesne technologie oczyszczania, co jest obiecującą perspektywą na przyszłość.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Almeida, Â., Esteves, V.I., Soares, A.M.V.M., Freitas, R. (2021), Effects of carbamazepine in bivalves: A review. *Rev. Environ. Contamin. Toxic.*, 254, 163-181, DOI: 10.1007/398_2020_51.
2. aus der Beek, T., Weber, F.A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., Küster, A. (2016), Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4), 823-835, DOI: 10.1002/etc.3339.
3. Baali, H., Cosio, C. (2022), Effects of carbamazepine in aquatic biota, *Environ. Sci. Processes & Impacts*, 24(2), 209-220, DOI: 10.1039/D1EM00328C.
4. Barra Caracciolo, A., Topp, E., Grenni, P. (2015), Pharmaceuticals in the environment: Bio-degradation and effects on natural microbial communities. A review. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 106, 25-36, DOI: 10.1016/J.JPBA.2014.11.040.
5. Ben, Y., Fu, C., Hu, M., Liu, L., Wong, M.H., Zheng, C. (2019), Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment. A review. *Environ. Res.*, 169, 483-493, DOI: 10.1016/J.ENVRES.2018.11.040.
6. Bisognin, R.P., Wolff, D.B., Carissimi, E., Prestes, O.D., Zanella, R., Storck, T.R., Clasen, B. (2020), Potential environmental toxicity of sewage effluent with pharmaceuticals, *Ecotoxicology*, 29(9), 1315-1326, DOI: 10.1007/s10646-020-02264-7.
7. Całus-Makowska, K., Grosser, A., Grobelak, A. (2023), Pharmaceutical contamination in wastewater treatment plants: Occurrence, challenges in detection and insights on high-performance liquid chromatography as an effective analytical tool in environmental matrices – A review, *Desalin. Wat. Treat.*, 305, 129-154, DOI: 10.5004/dwt.2023.29789.
8. Chen, W.H., Wong, Y.T., Huang, T.H., Chen, W.H., Lin, J.G. (2019), Removals of pharmaceuticals in municipal wastewater using a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 140, 29-36, DOI: 10.1016/J.IBIOD.2019.03.008.
9. De Witte, B., Van Langenhove, H., Demeestere, K., Saerens, K., De Wispelaere, P., Dewulf, J. (2010), Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: Effect of pH and H₂O₂, *Chemosphere*, 78(9), 1142-1147, DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2009.12.026.
10. Di Cicco, M.R., Masiello, A., Spagnuolo, A., Vetromile, C., Borea, L., Giannella, G., Iovinella, M., Lubritto, C. (2021), Real-time monitoring and static data analysis to assess energetic and environmental performances in the wastewater sector: A case study, *Energies*, 14(21), DOI: 10.3390/en14216948.
11. Dogruel, S., Cetinkaya Atesci, Z., Aydin, E., Pehlivanoglu-Mantas, E. (2020), Ozonation in advanced treatment of secondary municipal wastewater effluents for the removal of micro-pollutants, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27(36), 45460-45475, DOI: 10.1007/s11356-020-10339-5.
12. Dong, X., Ge, Q. (2019), Metal ion-bridged forward osmosis membranes for efficient pharmaceutical wastewater reclamation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(40), 37163-37171, DOI: 10.1021/acsami.9b14162.
13. Eniola, J.O., Kumar, R., Barakat, M.A., Rashid, J. (2022), A review on conventional and advanced hybrid technologies for pharmaceutical wastewater treatment, *J. Clear. Prod.*, 356, DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131826.
14. Fabbri, E. (2015), Pharmaceuticals in the environment: Expected and unexpected effects on aquatic fauna, *Ann. New York Ac. Sci.*, 1340(1), 20-28, DOI: 10.1111/nyas.12605.

15. González Peña, O.I., López Zavala, M.Á., Cabral Ruelas, H. (2021), Pharmaceuticals market, consumption trends and disease incidence are not driving the pharmaceutical research on water and wastewater, *International J. Environ. Res. Pub. Health*, 18, 5, 1-37, DOI: 10.3390/ijerph18052532.
16. Jewell, K.S., Castronovo, S., Wick, A., Falås, P., Joss, A., Ternes, T.A. (2016), New insights into the transformation of trimethoprim during biological wastewater treatment, *Wat. Res.*, 88, 550-557, DOI: 10.1016/J.WATRES.2015.10.026.
17. Kosek, K., Luczkiewicz, A., Fudala-Książek, S., Jankowska, K., Szopińska, M., Svahn, O., Tränckner, J., Kaiser, A., Langas, V., Björklund, E. (2020), Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) – Examples and challenges based on selected EU countries, *Environ. Sci. Policy*, 112, 213-226, DOI: 10.1016/J.ENVSCI.2020.06.011.
18. Li, F., Wang, X., Yang, M., Zhu, M., Chen, W., Li, Q., Sun, D., Bi, X., Maletskyi, Z., Ratnaweera, H. (2022), Detection limits of antibiotics in wastewater by real-time UV-VIS spectrometry at different optical path length, *Processes*, 10(12), DOI: 10.3390/pr10122614.
19. Li, W.C. (2014), Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environ. Pollut.*, 187, 193-201, DOI: 10.1016/j.envpol.2014.01.015.
20. Lonappan, L., Brar, S.K., Das, R.K., Verma, M., Surampalli, R.Y. (2016), Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity – A review, *Environ. Inter.*, 96, 127-138, DOI: 10.1016/J.ENVINT.2016.09.014.
21. Mrowiec, B. (2015), Farmaceutyki – zagrożenie środowiska wodnego, *Edukacja Biologiczna i Środowiskowa*, 4/2015, 25-33.
22. Muter, O., Perkons, I., Selga, T., Berzins, A., Gudra, D., Radovica-Spalvina, I., Fridmanis, D., Bartkevics, V. (2017), Removal of pharmaceuticals from municipal wastewaters at laboratory scale by treatment with activated sludge and biostimulation, *Sci. Total Environ.*, 584-585, 402-413, DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2017.01.023.
23. Naghdi, M., Taheran, M., Pulicharla, R., Rouissi, T., Brar, S.K., Verma, M., Surampalli, R.Y. (2019), Pine-wood derived nanobiochar for removal of carbamazepine from aqueous media: Adsorption behavior and influential parameters, *Arabian J. Chem.*, 12(8), 5292-5301, DOI: 10.1016/J.ARABJC.2016.12.025.
24. Ncibi, M.C., Sillanpää, M. (2017), Optimizing the removal of pharmaceutical drugs Carbamazepine and Dorzolamide from aqueous solutions using mesoporous activated carbons and multi-walled carbon nanotubes, *J. Mol. Liq.*, 238, 379-388, DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2017.05.028.
25. Nunes, B., Gaio, A.R., Carvalho, F., Guilhermino, L. (2008), Behaviour and biomarkers of oxidative stress in *Gambusia holbrooki* after acute exposure to widely used pharmaceuticals and a detergent, *Ecotox. Environ. Saf.*, 71(2), 341-354, DOI: 10.1016/J.ECOENV.2007.12.006.
26. Oliveira, T.S., Murphy, M., Mendola, N., Wong, V., Carlson, D., Waring, L. (2015), Characterization of pharmaceuticals and personal care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS, *Sci. Total Environ.*, 518-519, 459-478, DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2015.02.104.
27. Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A. (2011), Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. *Sci. Total Environ.*, 409(20), 4141-4166, DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2010.08.061.
28. Oturan, M.A., Aaron, J.J. (2014), Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 44, 23, 2577-2641, DOI: 10.1080/10643389.2013.829765.

29. Painter, H.A., Loveless, J.E. (1983), Effect of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the activated-sludge proces, *Wat. Res.*, 17(3), 237-248, DOI: 10.1016/0043-1354(83)90176-8.
30. Pavúková, D., Fašková, L., Melníková, E., Mališová, E., Híveš, J., Štibrányi, L., Hudec, P., Naumowicz, M., Gál, M. (2022), Removal of environmentally harmful and hardly degradable pharmaceuticals sulfamethoxazole, diclofenac, and cetirizine by adsorption on activated charcoal, *Water*, 14(24), DOI: 10.3390/w14243988.
31. Peralta-Hernández, J.M., Brillas, E. (2023), A critical review over the removal of paracetamol (acetaminophen) from synthetic waters and real wastewaters by direct, hybrid catalytic, and sequential ozonation processes, *Chemosphere*, 313, 137411, DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.137411.
32. Qiu, Z., Sun, J., Han, D., Wei, F., Mei, Q., Wei, B., Wang, X., An, Z., Bo, X., Li, M., Xie, J., He, M. (2020), Ozonation of diclofenac in the aqueous solution: Mechanism, kinetics and ecotoxicity assessment, *Environ. Res.*, 188, 109713, DOI: 10.1016/J.ENVRES.2020.109713.
33. Russo, C., Nugnes, R., Orlo, E., di Matteo, A., De Felice, B., Montanino, C., Lavorgna, M., Isidori, M. (2023), Diclofenac eco-geno-toxicity in freshwater algae, rotifers and crustaceans, *Environ. Pollut.*, 335, DOI: 10.1016/j.envpol.2023.122251.
34. Samal, K., Mahapatra, S., Hibzur Ali, M. (2022b), Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health, *Ener. Nexus*, 6, 100076, DOI: 10.1016/j.nexus.2022.100076.
35. Skoczko, I., Puzowski, P., Szatyłowicz, E. (2020), Experience from the implementation and operation of the biological membrane reactor (MBR) at the modernized wastewater treatment plant in Wydmíny, *Water*, 12(12), 3410, DOI: 10.3390/w12123410.
36. Szopińska, M., Potapowicz, J., Jankowska, K., Luczkiewicz, A., Svahn, O., Björklund, E., Nannou, C., Lambropoulou, D., Polkowska, Ž. (2022), Pharmaceuticals and other contaminants of emerging concern in Admiralty Bay as a result of untreated wastewater discharge: Status and possible environmental consequences, *Sci. Total Environ.*, 835, 155400, DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.155400.
37. Taoufik, N., Boumya, W., Achak, M., Sillanpää, M., Barka, N. (2021), Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal pharmaceuticals, *J. Environ. Manage.*, 288, DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112404.
38. Torrellas, S.Á., García Lovera, R., Escalona, N., Sepúlveda, C., Sotelo, J.L., García, J. (2015), Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 279, 788-798, DOI: 10.1016/J.CEJ.2015.05.104.
39. Wang, Y., Cheng, Y., Liu, H., Guo, Q., Dai, C., Zhao, M., Liu, D. (2023), A review on applications of artificial intelligence in wastewater treatment, *Sustainability*, 15, 18, DOI: 10.3390/su151813557.
40. Watanabe, A., Myosho, T., Ishibashi, A., Yamamoto, J., Toda, M., Onishi, Y., Kobayashi, T. (2023), Levonorgestrel causes feminization and dose-dependent masculinization in medaka fish (*Oryzias latipes*): Endocrine-disruption activity and its correlation with sex reversal, *Sci. Total Environ.*, 876, 162740, DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2023.162740.
41. Zhou, Y., Wu, S., Zhou, H., Huang, H., Zhao, J., Deng, Y., Wang, H., Yang, Y., Yang, J., Luo, L. (2018), Chiral pharmaceuticals: Environment sources, potential human health impacts, remediation technologies and future perspective, *Environ. Inter.*, 121, 523-537, DOI: 10.1016/j.envint.2018.09.041.

Modernization of wastewater treatment plants in the context of pharmaceutical removal: Opportunities and challenges

Abstract: In this chapter, an analysis of the possibilities and challenges related to the modernization of wastewater treatment plants in the context of pharmaceutical removal is presented. The issue of pharmaceuticals in the aquatic environment is gaining significance due to their harmful impact on ecosystems and public health. The research focuses on identifying the main sources of pharmaceuticals in wastewater and the effects of their presence. The chapter discusses various treatment technologies, including biological processes, physicochemical processes, and advanced technologies. Additionally, it outlines the possibilities for modernizing wastewater treatment plants, such as implementing new technologies, optimizing existing processes, and integrating monitoring systems. The research findings indicate that advanced technologies can significantly enhance the effectiveness of pharmaceutical removal, but they also involve technological, financial, and regulatory challenges. This chapter presents perspectives for further development of wastewater treatment technologies and the necessity of an integrated approach, which includes financial support, public education, and international cooperation. The modernization of wastewater treatment plants is crucial for environmental protection and public health, making it a priority in the field of environmental engineering.

Keywords: advanced technologies, biological processes, chemical processes, modernization of treatment plants, pharmaceuticals, wastewater treatment, water pollution

Rozdział 3

Enzymy w procesach biologicznego przetwarzania odpadów

**Anna GROBELAK¹, Aneta KOWALSKA², Daria SŁAWCZYK¹, Marek KLIMASZ¹
Wojciech RYBAK¹, Dominika AUGUSTAJTYS¹, Daryna MAKARENKO¹, Jakub WŁOKA¹**

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska

² Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie, Wydział Nauk Ścisłych,
Przyrodniczych i Technicznych
anna.grobelak@pcz.pl

Streszczenie: W dobie wzrastających problemów związanych z nadmierną produkcją odpadów i zanieczyszczeniem środowiska na znaczeniu zyskują biologiczne metody przetwarzania odpadów. Kluczową rolę w tych procesach odgrywają enzymy, które przyspieszają i umożliwiają degradację różnorodnych związków organicznych. Enzymy, takie jak lipazy, celulazy, proteazy czy amylazy, są nieodzownymi katalizatorami w biotechnologicznych metodach przetwarzania odpadów, takich jak kompostowanie, fermentacja metanowa czy biokonwersja odpadów rolniczych. Przegląd literatury wskazuje, że zastosowanie specyficznych enzymów może znacząco zwiększyć efektywność i szybkość procesów rozkładu, co w rezultacie prowadzi do redukcji objętości odpadów oraz produkcji wartościowych produktów, takich jak biogaz, kompost czy bioetanol. Ponadto enzymatyczne metody przetwarzania odpadów, czyli zielona biotechnologia, charakteryzują się niższym zużyciem energii i mniejszym obciążeniem środowiskowym w porównaniu do tradycyjnych metod chemicznych czy mechanicznych. W rozdziale omówiono różnorodność enzymów stosowanych w procesach biologicznego przetwarzania odpadów, mechanizmy ich działania oraz najnowsze osiągnięcia w dziedzinie biotechnologii odpadów. Enzymy stanowią obiecujące narzędzie w dążeniu do bardziej zrównoważonego zarządzania odpadami, a ich dalsze badania i rozwój mogą przynieść znaczące korzyści ekologiczne i ekonomiczne. W przyszłości rozwój i zastosowanie enzymów w przetwarzaniu odpadów będą kluczowym elementem zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska.

Słowa kluczowe: enzymy, biologiczne przekształcanie odpadów, fermentacja, GOZ, mikroorganizmy

Wprowadzenie

Wzrost populacji oraz intensyfikacja działalności przemysłowej prowadzą do narastającego problemu związanego z nadmierną produkcją odpadów i ich zarządzaniem. Tradycyjne metody przetwarzania odpadów, takie jak składowanie i spalanie, wiążą się z licznymi wyzwaniami środowiskowymi, w tym emisją gazów cieplarnianych, zanieczyszczeniem gleby i wód gruntowych oraz utratą cennych zasobów surowcowych. W obliczu tych problemów rosnące zainteresowanie budzą metody

biologicznego przetwarzania odpadów, w których kluczową rolę odgrywają enzymy. Enzymy to biokatalizatory, które przyspieszają reakcje chemiczne, umożliwiając efektywny rozkład związków organicznych na prostsze formy. Ich unikalne właściwości sprawiają, że są nieodzownymi elementami w procesach biotechnologicznych, takich jak kompostowanie, fermentacja metanowa oraz biokonwersja odpadów organicznych.

Przegląd literatury naukowej wskazuje na różnorodność zastosowań enzymów w przetwarzaniu odpadów oraz na ich znaczący wpływ na efektywność tych procesów. W kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) oraz Europejskiego Zielonego Ładu enzymatyczne metody przetwarzania odpadów zyskują na znaczeniu. GOZ promuje zasady ponownego wykorzystania surowców, minimalizację odpadów i zwiększenie efektywności procesów produkcyjnych. W tym kontekście enzymy odgrywają kluczową rolę, umożliwiając recykling i przetwarzanie odpadów na nowe produkty, takie jak kompost, biogaz czy bioetanol, co przyczynia się do redukcji zużycia zasobów naturalnych i emisji gazów cieplarnianych (Austin i in., 2022). Enzymy są także wykorzystywane w procesach oczyszczania ścieków, gdzie przyczyniają się do rozkładu zanieczyszczeń organicznych i poprawy jakości wody. Dzięki zastosowaniu enzymów możliwe jest bardziej efektywne usuwanie zanieczyszczeń, co jest istotne z punktu widzenia ochrony środowiska i zdrowia publicznego (Infinita Biotech, 2023). Jednym z głównych wyzwań związanych z zastosowaniem enzymów w przetwarzaniu odpadów jest ich stabilność i aktywność w zmiennych warunkach procesowych. Badania nad inżynierią enzymów koncentrują się na modyfikacji strukturalnej i funkcjonalnej enzymów w celu poprawy ich stabilności termicznej, odporności na inhibitory oraz zdolności do działania w szerokim zakresie pH. Przykładem takich działań są prace nad modyfikacją enzymów celulolitycznych, które są kluczowe w procesach biokonwersji biomasy roślinnej (Nelson, Cox, 2004). Perspektywy rozwoju enzymatycznych metod przetwarzania odpadów są obiecujące. Dalsze badania i rozwój technologii enzymatycznych mogą przyczynić się do zwiększenia efektywności i opłacalności procesów biotechnologicznych, a także do zmniejszenia negatywnego wpływu odpadów na środowisko. W miarę jak technologie te będą się rozwijać można oczekiwać, że enzymy będą odgrywać coraz większą rolę w zrównoważonym zarządzaniu odpadami, przyczyniając się do ochrony zasobów naturalnych i poprawy jakości życia (Hossain, Uddin, 2021). W tabeli 3.1 zestawiono kilka przykładów enzymów zastosowanych w badaniach nad rozkładem zanieczyszczeń i procesach fermentacji oraz kompostowania.

Dalsze badania nad technologiami enzymatycznymi mogą znacząco zwiększyć efektywność i opłacalność procesów biotechnologicznych, a także zmniejszyć negatywny wpływ odpadów na środowisko. Technologie te, rozwijane w kontekście GOZ i Zielonego Ładu, mogą przyczynić się do tworzenia bardziej zrównoważonych systemów zarządzania odpadami, przyczyniając się do ochrony zasobów naturalnych i poprawy jakości życia (Austin i in., 2022).

Tabela 3.1. Przykłady zastosowania enzymów w biotechnologii środowiska

Enzym	Proces	Substrat/Cel	Efekt	Źródło
Celulaza	Fermentacja metanowa	Celuloza	Zwiększona produkcja metanu o 30 %	Mao i in., 2015
Proteaza	Kompostowanie	Białka	Przyspieszenie procesu kompostowania o 25 %	Yadvika i in., 2004
Lipaza	Oczyszczanie ścieków	Lipidy	Zwiększone usuwanie tłuszczów i olejów	Liu i Whitman, 2008
Amylaza	Produkcja bioetanolu	Skrobia	Zwiększona wydajność etanolu o 20 %	Jain i in., 2016
Lakkaza	Degradacja zanieczyszczeń	Lignina	Degradacja ligniny i redukcja związków fenolowych	Martinez i in., 2005
Ksilenaza	Przemysł papierniczy	Hemiceluloza	Poprawa bielenia pulpy i zmniejszenie zużycia chemikaliów	Bajpai, 1999
Ureaza	Oczyszczanie ścieków	Mocznik	Zwiększone usuwanie azotu	Liu i in., 2019
Chitynaza	Odpady rolnicze	Chityna	Przyspieszona degradacja odpadów skorupiaków	Gooday, 1990
Peroksydaza	Przemysł tekstylny	Barwniki	Degradacja syntetycznych barwników	Singh i in., 2010
Glukozydaza	Produkcja bioetanolu	Gluchoza	Zwiększona konwersja biomasy na etanol	Li i in., 2019
Dehydrogenaza	Remediacja gleby	Zanieczyszczenia organiczne	Zwiększona biodegradacja zanieczyszczeń	Kahlon, 2016
Nitrylaza	Degradacja pestycydów	Nitryle	Rozkład toksycznych związków nitrylowych	Ramezani-Pour i in., 2015
Esteraza	Degradacja plastiku	Poliestry	Przyspieszona degradacja biodegradowalnych plastików	Sauvageau, 2004
Fosfataza	Nawożenie gleby	Fosforany organiczne	Zwiększona dostępność fosforu w glebie	Karaca i in., 2011

3.1. Enzymy w fermentacji metanowej prowadzonej w oczyszczalniach ścieków

W bioreaktorach enzymy są wykorzystywane do poprawy efektywności procesów fermentacyjnych. W procesach fermentacji metanowej enzymy takie jak lipazy przyspieszają rozkład tłuszczów, co prowadzi do zwiększenia produkcji biogazu. Zastosowanie enzymów w bioreaktorach pozwala na lepszą kontrolę warunków procesowych, co przekłada się na wyższą wydajność i stabilność procesów przetwarzania odpadów (Infinita Biotech, 2023).

Enzymy mają również kluczowe znaczenie w oczyszczaniu ścieków, gdzie są wykorzystywane do rozkładu zanieczyszczeń organicznych, takich jak tłuszcze,

białka i węglowodany. Ich zastosowanie pozwala na efektywniejsze usuwanie zanieczyszczeń i poprawę jakości wody (Infinita Biotech, 2023).

Enzymy odgrywają kluczową rolę w procesach oczyszczania ścieków, w szczególności w degradacji złożonych związków organicznych, w tym w fermentacji beztlenowej. Procesy te obejmują etapy takie jak hydroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza, a enzymy znacząco zwiększają efektywność tych reakcji. Hydroliza jest kluczowym etapem w anaerobowej degradacji materii organicznej. Enzymy hydrolityczne, takie jak proteazy, lipazy i celulazy, rozkładają złożone związki organiczne na prostsze molekuly, które są łatwiej przetwarzane przez mikroorganizmy (Li i in., 2019, 125).

Po hydrolizie prostsze molekuly są przekształcane w kwasy organiczne przez bakterie acidogenne i acetogenne. Enzymy bakteryjne zwiększają także efektywność degradacji biomasy lignocelulozowej, co przyczynia się do większej produkcji kwasów tłuszczowych i metanu w czasie kofermentacji osadów z odpadami komunalnymi. Metanogeneza to końcowy etap fermentacji, gdzie metanogeny przekształcają kwasy organiczne w metan. Enzymy mogą być dodawane do systemów oczyszczania ścieków w celu zwiększenia ich efektywności. Zastosowanie lipazy do przetwarzania odpadów z rzeźni zwiększyło produkcję metanu w procesie fermentacji osadów o 132,5 ml CH₄/g VS (Li i in., 2019, 125). Imobilizowane grzyby *Aspergillus sydowii* 8L-9-F02 zastosowano w celu optymalizacji produkcji metanu. Aplikowane grzyby stymulowały bakterie *Methanosaeta* i *Methanobacterium* w produkcji metanu (odnotowano wzrost od 28,2 % do 67,4 %). Ponadto odnotowano także zwiększenie zawartości zewnątrzkomórkowych substancji polimerowych, ułatwiających powstawanie bioagregatów (Guo i in., 2021, 15). W eksperymentach przeprowadzonych przez Yadvika i in. (2004, 8) dodanie proteaz do osadów ściekowych zwiększyło produkcję kwasów tłuszczowych o 20 %, co bezpośrednio przełożyło się na wzrost produkcji metanu o 15 %. Enzymy takie jak metylokoenzym M reduktaza (MCR) są kluczowe dla procesu metanogenezy w fermentacji metanowej. W badaniach przeprowadzonych przez Liu i Whitman (2008, 175) suplementacja MCR w fermentacji osadów ściekowych zwiększyła wydajność produkcji metanu o 22 %. Integracja systemów opartych na mikroalgach z konwencjonalnymi oczyszczalniami ścieków stanowi obiecującą alternatywę dla zarządzania strumieniami odpadów. W przeprowadzonych badaniach oceniano alkaliczne i enzymatyczne wstępne przetwarzanie kultury mikroalg, głównie złożonej z gatunków *Chlorella sp.* i *Scenedesmus sp.*, hodowanych w ściekach z przemysłowej oczyszczalni ścieków w winiarni. Wyniki testów potencjału metanowego wykazały, że wstępne traktowanie glonów enzymami hydrolitycznymi znacząco zwiększyło produkcję metanu z surowej biomasy algowej, od 3,6 do 5,3 razy (Avila i in., 2021, 259-263).

Enzymy stanowią kluczowy element efektywnych procesów oczyszczania ścieków, umożliwiając przekształcanie złożonych związków organicznych w prostsze molekuly, które mogą być łatwiej usunięte lub przekształcone w biogaz. Zastosowanie odpowiednich enzymów może znacząco zwiększyć efektywność tych procesów oraz zwiększyć wytwarzanie zielonej energii.

3.2. Enzymy w gospodarce odpadami

W przemyśle komunalnym i rolniczym enzymy znajdują szerokie zastosowanie w przetwarzaniu odpadów organicznych, takich jak resztki żywności, odpady zielone czy obornik. Na przykład enzymy celulolityczne, takie jak celulazy, odgrywają kluczową rolę w rozkładzie celulozy, jednego z głównych składników odpadów roślinnych. Enzymy proteolityczne, jak proteazy, są wykorzystywane do degradacji białek, co jest szczególnie istotne w przetwarzaniu odpadów spożywczych oraz odpadów z przemysłu mięsnego (Chapman-Smith, Cronan, 1999). Wiele mikroorganizmów posiada zdolność degradacji i wykorzystania celulozy oraz hemicelulozy jako źródeł węgla i energii, natomiast lignina jest wysoce oporna na degradację. W związku z tym na późniejszych etapach pracy bioreaktorów do kompostowania odpadów komunalnych większość nierozłożonych odpadów może składać się z frakcji bogatych w ligninę. Lignina może być częściowo rozłożona do związków monomerycznych w wyniku hydrolizy, jednak jej rozkład następuje głównie w wyniku oksydacyjnego ataku na wiązania C–C. Grzyby białej zgnilizny wykazują wyjątkową zdolność rozkładu ligniny poprzez proces utleniania. Szczególną kategorią enzymów komercyjnie wytwarzanych przez grzyby białej zgnilizny są peroksydazy, które mogą potencjalnie katalizować proces degradacji ligniny (Jayasinghe i in., 2011, 4638).

W ostatnich latach znaczące postępy poczyniono w dziedzinie enzymatycznego przetwarzania odpadów plastikowych, które stanowią jedno z największych wyzwań ekologicznych. Odkrycia związane z enzymami zdolnymi do degradacji tworzyw sztucznych, takimi jak PETazy, oferują obiecujące rozwiązania dla recyklingu i redukcji zanieczyszczeń plastikiem (Austin i in., 2022). Mikroorganizmy, takie jak bakterie i grzyby, odgrywają kluczową rolę w naturalnych procesach biodegradacji plastiku. Istnieje wiele mikroorganizmów zdolnych do rozkładu różnych rodzajów tworzyw sztucznych, co otwiera perspektywy na wykorzystanie ich potencjału w walce z plastikowym zanieczyszczeniem. Bakterie, zwłaszcza z rodzaju *Pseudomonas* i *Bacillus*, oraz grzyby, takie jak *Aspergillus* i *Penicillium*, wykazują zdolność do produkcji enzymów, które potrafią rozkładać makrocząsteczki plastiku. Enzymy lipazy, proteazy czy hydrolazy mogą zainicjować procesy rozkładu zarówno plastików konwencjonalnych, jak i biodegradowalnych. W ubiegłym roku globalna produkcja polimerów zwiększyła się o 4%, osiągając ponad 390 milionów ton, co potwierdza duże i rosnące zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne. Badania nad biodegradacją plastiku koncentrują się na poszukiwaniu metod, mikroorganizmów i warunków środowiskowych, które mogą przyczynić się do efektywnego rozkładu plastikowych odpadów, zmniejszając negatywny wpływ na ekosystemy lądowe i wodne. Możliwość rozkładu tworzyw sztucznych w warunkach naturalnych pod wpływem działania mikroorganizmów otwiera nowe perspektywy rozwiązania problemu zanieczyszczenia środowiska odpadami z tworzyw sztucznych. Biodegradacja tworzyw sztucznych jest jednak procesem złożonym, wymagającym udziału różnych genów i enzymów rozkładających polimery tworzyw sztucznych na prostsze związki.

Podstawowymi czynnikami biologicznymi, które stymulują proces biodegradacji, są mikroorganizmy. Ich aktywność prowadzi do dekompozycji złożonych związków organicznych na prostsze molekuly z użyciem procesu enzymatycznego. W przypadku całkowitej biodegradacji rezultatem końcowym są związki nieorganiczne. Różne grupy enzymów biorą udział w różnych reakcjach biochemicznych. Na przykład enzymatyczne utlenianie jest efektem działania enzymów reagujących z tlenem, odgrywającym kluczową rolę w metabolizmie organizmów tlenowych. Kolejnym etapem jest enzymatyczna hydroliza. Obecność mikroorganizmów, zwłaszcza grzybów strzępkowych, prowadzi nie tylko do aktywacji enzymów, lecz także do wzrostu grzybni i jej penetracji w materiale, co może prowadzić do zjawiska biodeterioracji (Szostak-Kotowa, 1997, 63-71). Istnieje kilka klas tworzyw sztucznych, które mogą ulegać biodegradacji. Jednym z najczęściej badanych polimerów jest polietylen (PE). Geny odpowiedzialne za degradację polietylenu kodują enzymy, takie jak dehydrogenaza glikolu polietylenowego i oksydaza glikolu polietylenowego, które inicjują proces biodegradacji (Volova i in., 2003, 332). Tworzywa poliestrowe, takie jak politereftalan, są również podatne na biodegradację poprzez geny kodujące określone enzymy, które mogą rozrywać wiązania między atomami węgla w łańcuchu polimeru (Markov i in., 2016, 4). Bakterie i grzyby są także kluczowymi uczestnikami procesu biodegradacji tworzyw sztucznych. Niektóre potrafią przystosować się do warunków, w których plastik jest głównym źródłem węgla i energii, i wytwarzają enzymy potrzebne do jego rozkładu.

Proces biodegradacji tworzyw sztucznych rozpoczyna się od wytworzenia enzymów, które są w stanie zniszczyć struktury polimerowe tworzywa sztucznego. Enzymy te, zwane plastazami, są specyficzne dla niektórych rodzajów tworzyw sztucznych i działają na różnych etapach degradacji materiału. Informację genetyczną kodującą plastazy można znaleźć w genach obecnych w mikroorganizmach lub przekazywanych pomiędzy różnymi gatunkami (Sharma, Neelam, 2023, 298). Temat biodegradacji tworzyw sztucznych staje się z każdym dniem coraz bardziej popularny i aktualny. Naukowcy coraz częściej badają geny, które mogą rozkładać plastik. Wiadomo, że w procesie biodegradacji tworzyw sztucznych bierze udział kilka genów:

- *PETaza* (tereftalataza polietylenu): ten gen koduje enzym zdolny do degradacji politereftalanu etylenu (PET) stosowanego w produkcji butelek i opakowań. Enzym ten odkryto w bakterii *Ideonella sakaiensis* (Son i in., 2020, 9).
- *MHETaza* (tereftalan mono(2-hydroksyetylu)): gen ten koduje enzym działający wspólnie z *PETazą* i zdolny do degradacji tereftalanu mono(2-hydroksyetylu) (MHET), produktu pośredniego w degradacji PET. Pierwszy enzym na szlaku degradacji PET, *PETaza*, rozkłada to tworzywo sztuczne na półprodukty MHET (kwas mono-(2-hydroksyetylo)tereftalowy) i niewielkie ilości BHET (kwas bis-(2-hydroksyetylo)tereftalowy). *MHETaza* hydrolizuje wiązanie estrowe MHET, tworząc kwas tereftalowy i glikol etylenowy.
- Kutynazy to grupa enzymów zdolnych do degradacji poliestrowych tworzyw sztucznych, takich jak polieterofuran. Gen kodujący kutynazę znaleziono w różnych mikroorganizmach (Patil i in., 2000, 475).

- Lipazy mogą brać udział w biodegradacji tworzyw sztucznych, zwłaszcza materiałów poliestrowych. Są zdolne do rozrywania wiązań w cząsteczkach tworzyw sztucznych (Kaushal i in., 2021, 100083).
- *PhaC* (syntaza polihydroksyalkanianowa): geny kodujące syntazę polihydroksyalkanianową biorą udział w produkcji bioplastików, takich jak polihydroksyalkaniany (PHA). Te biotworzywa mają właściwości biodegradowalne i mogą być rozkładane przez mikroorganizmy (Tsuge i in., 2015, 6238).
- Nylonaza: w niektórych bakteriach występują geny kodujące enzymy zwane nylonazami. Enzymy te mogą rozkładać nylon, plastikowy polimer stosowany w tekstyliach i innych produktach (Proshad i in., 2018, 2).
- Ligninazy to grupa enzymów, które mogą brać udział w rozkładaniu biotworzyw i biomasy, takiej jak skrobia i celuloza. Enzymy te mogą odegrać kluczową rolę w przekształcaniu materiałów organicznych w bardziej zrównoważone produkty (Patil i in., 2000, 475).

Badania wykazały, że niektóre bakterie, takie jak *Pseudomonas* i *Bacillus*, są zdolne do wytwarzania enzymów rozkładających tworzywa sztuczne, takie jak polietylen i polieterofuran. Zdolność do przystosowania się do warunków i wytworzenia niezbędnych enzymów może zależeć od obecności tworzyw sztucznych w środowisku, a także dostępności innych źródeł węgla i energii.

Grzyby mają również zdolność do biodegradacji plastiku. Na przykład grzyby z rodzaju *Aspergillus* i *Penicillium* wykazały zdolność do degradacji poliuretanu, który jest stosowany w wielu produktach z tworzyw sztucznych (Sharma, Neelam, 2023, 298).

Praktyczne zastosowanie enzymów w fermentacji metanowej przynosi wymierne korzyści w różnych sektorach. W przemyśle rolno-spożywczym zastosowanie celulazy i hemicelulazy do przetwarzania odpadów rolniczych znacząco zwiększyło produkcję biogazu, co potwierdzają liczne badania polowe. Enzymy te pozwoliły na bardziej efektywne wykorzystanie substratów bogatych w celulozę, co przekłada się na wyższe uzyski metanu i lepszą efektywność ekonomiczną procesów fermentacyjnych.

Podsumowanie

Włączenie technologii enzymatycznych do oczyszczalni ścieków i zakładów przetwarzania odpadów przyczynia się do zmniejszenia ilości odpadów i ich bardziej efektywnego wykorzystania. Nowe perspektywy obejmują rozwój specjalizowanych enzymów o wyższej aktywności i stabilności w różnych warunkach środowiskowych. Ponadto postępy w biotechnologii mogą umożliwić rozwój inżynierii enzymów dostosowanych do specyficznych typów odpadów. Zintegrowanie enzymów z konwencjonalnymi technologiami oczyszczania ścieków i przetwarzania odpadów wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). W ramach GOZ enzymy mogą

wspierać zrównoważone zarządzanie zasobami, przekształcając odpady w wartościowe produkty, takie jak biogaz i nawozy. Poprawa efektywności procesów przetwarzania odpadów za pomocą enzymów może również przyczynić się do redukcji emisji gazów cieplarnianych. W przyszłości rozwój i zastosowanie enzymów w przetwarzaniu odpadów będą kluczowym elementem zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Austin, H.P. i in. (2022), Plastic-eating enzyme could eliminate billions of tons of landfill waste, *Nature*.
2. Avila, R., Carrero, E., Vicent, T., Blázquez, P. (2021), Integration of enzymatic pretreatment and sludge co-digestion in biogas production from microalgae, *Waste Manage.*, 124, 254-263.
3. Bajpai, P. (1999), Application of enzymes in the pulp and paper industry, *Biotechnol. Prog.*, 15(2), 147-157.
4. Chapman-Smith, A., Cronan, J.E. (1999), Enzymes in metabolic processes, *J. Biol. Chem.*, 274(7), 4266-4270.
5. Gooday, G.W. (1990), The ecology of chitin degradation. W: *Advances in Microbial Ecology*, Springer, Boston, 387-430.
6. Guo, Q., Qian, J., Zhang, B., Hua, M., Liu, C., Pan, B. (2021), Enhanced production of methane in anaerobic water treatment as mediated by the immobilized fungi, *Water Res.*, 190, 116761.
7. Hossain, A.B.M., Uddin, M.M. (2021), Study of different types of enzymes for biological, agro-food processing and industrial wastewater treatment, *American J. Environ. Sci.*, 17, 4, 64-70.
8. Infinita Biotech (2023), Enzymes in sustainable waste water treatment.
9. Jain, S., Jain, S., Wolf, I.T., Lee, J., Tong, Y.W., (2016), A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 52, 142-154.
10. Jayasinghe, P.A., Hettiaratchi, J.P.A., Mehrotra, A.K., Kumar, S. (2011), Effect of enzyme additions on methane production and lignin degradation of landfilled sample of municipal solid waste, *Bioresour. Technol.*, 102(7), 4633-4637.
11. Kahlon, R.S. (2016), Biodegradation and bioremediation of organic chemical pollutants by *Pseudomonas*. W: *Pseudomonas: Molecular and Applied Biology*, Springer, Cham., 343-417.
12. Karaca, A., Cetin, S.C., Turgay, O.C., Kizilkaya, R. (2011), Soil enzymes as indication of soil quality, *Soil Enzym.*, 119-148.
13. Li, Y., Chen, Y., Wu, J. (2019), Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. *Appl. Ener.*, 240, 120-137.
14. Liu, C.R., Zhang, F.L., Li, Z.Y. (2019), Immobilization of marine urease and its utilization in the treatment of urea wastewater, *Biotechnol. Bull.*, 35(9), 75.

15. Liu, Y., Whitman, W.B. (2008), Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1125(1), 171-189.
16. Mao i in. (2015), Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion, *Renew. Sustain. En. Rev.*, 45, 540-555.
17. Markov, V.A., Saki, T.A., Markov, A.V. (2016), Effect of relaxation processes during deformation on electrical resistivity of polyethylene composites filled with carbon black, *J. Polym. Res.*, 23, 1-5.
18. Martinez i in. (2005), Biodegradation of lignin by white-rot fungi, *Inter. Microbiol.*, 8(3), 195-204.
19. Nelson, D.L., Cox, M.M. (2004), *Lehninger principles of biochemistry*, W.H. Freeman.
20. Patil, R.S., Ghormade, V., Deshpande, M.V. (2000), Chitinolytic enzymes: An exploration, *Enzyme Microb. Technol.*, 26(7), 473-483.
21. Proshad R., Kormoker, T., Islam, S., Haque, M.A., Rahman, M., Mithu, M.R. (2018), Toxic effects of plastic on human health and environment: A consequences of health risk assessment in Bangladesh, *Inter. J. Health*, 6, 1, 1-5, DOI: 10.14419/ijh.v6i1.8655.
22. Sauvageau, D. (2004), *Microbial esterase and the degradation of plasticizers*, McGill University Montreal.
23. Sharma, H., Neelam, D.K. (2023), Understanding challenges associated with plastic and bacterial approach toward plastic degradation, *J. Basic Microbiol.*, 63(3-4), 292-307.
24. Singh Arora, D., Kumar Sharma, R. (2010), Ligninolytic fungal laccases and their biotechnological applications, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 160, 1760-1788.
25. Son, H.F., Joo, S., Seo, H., Sagong, H.Y., Lee, S.H., Hong, H., Kim, K.J. (2020), Structural bioinformatics-based protein engineering of thermo-stable PETase from *Ideonella sakaiensis*, *Enzyme Microb. Technol.*, 141, 109656.
26. Szostak-Kotowa, J. (1977), Biodegradacja termoplastycznych tworzyw sztucznych stosowanych w opakowalnictwie, *Zeszyty Naukowe AE Kraków*, 487, 63-71, 63-71.
27. Tsuge, T., Hyakutake, M., Mizuno, K. (2015), Class IV polyhydroxyalkanoate (PHA) synthases and PHA-producing *Bacillus*, *Appl. Microbiol. Biotech.*, 99, 6231-6240.
28. Volova, T., Sevastyanov, V., Shishackaya, E.P. (2003), *Biorazrushaemye polimery dlya medicyny*, Novosibirsk, Izdatel'stvo SO RAN, 2003, 330.
29. Volova, T.G., Sevastyanov, V.I., Shishatskaya, E.I. (2003), *Polyoxyalkanoates (POA)-biodegradable polymers for medicine*, SB RAS Publishing House, Novosibirsk.
30. Yadavika, S., Sreekrishnan, T.R., Kohli, S., Rana, V. (2004), Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques – A review, *Bioresour. Technol.*, 95(1), 1-10.

Enzymes in biological waste processing

Abstract: In the era of increasing problems related to excessive waste production and environmental pollution, biological methods of waste processing are gaining significance. Enzymes play a crucial role in these processes, accelerating and enabling the degradation of various organic compounds. Enzymes such as lipases, cellulases, proteases, and amylases are indispensable catalysts in biotechnological methods of waste processing, including composting, methane fermentation, and bioconversion of agricultural waste. Literature review indicates that the application of specific enzymes can significantly increase the efficiency and speed of decomposition processes, resulting in waste volume reduction and the production of valuable products such as biogas, compost, or bioethanol. Moreover,

enzymatic waste processing methods, known as green biotechnology, are characterized by lower energy consumption and reduced environmental impact compared to traditional chemical or mechanical methods. This chapter discusses the diversity of enzymes used in biological waste processing, their mechanisms of action, and the latest achievements in waste biotechnology. Enzymes represent a promising tool in the pursuit of more sustainable waste management, and their further research and development can bring significant ecological and economic benefits. In the future, the development and application of enzymes in waste processing will be a key element of sustainable development and environmental protection.

Keywords: enzymes, biological waste transformation, fermentation, circular economy, microorganisms

Rozdział 4

Aktywność peroksydazy gwajakolowej robinii akacjowej jako wskaźnik aklimatyzacji roślin w fitoremediacji

Krzysztof FIJAŁKOWSKI

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
krzysztof.fijalkowski@pcz.pl

Streszczenie: W rozdziale omówiono kluczowy aspekt, jakim jest wybór gatunków roślin do fitoremediacji, kładąc nacisk na ich adaptacyjne cechy, w kontekście oczyszczania zanieczyszczonego środowiska glebowego. W tym celu wykorzystano pomiar aktywności peroksydazy gwajakolowej jako wskaźnika adaptacji roślin i reakcji na stres. Doświadczenie przeprowadzono na glebie zdegradowanej, a jako induktor fitoremediacji wykorzystano dodatek komunalnych osadów ściekowych, które nie tylko poprawiły skuteczność procesu fitoremediacji, ale także stworzyły warunki obniżające stres roślin. Przeprowadzone testy *in vitro* oraz doniczkowe wykazały skuteczność pomiaru aktywności peroksydazy gwajakolowej jako wskaźnika stresu oksydacyjnego spowodowanego zanieczyszczeniami. Ponadto analiza adaptacyjnych cech robinii, takich jak przyrost biomasy i zawartość białek, potwierdziła różnice w aktywności enzymatycznej między populacjami z różnych środowisk, co może mieć istotne znaczenie dla skuteczności fitoremediacji. Krótkoterminowe testy *in vitro* na ekstraktach glebowych są obiecującą alternatywą dla eksperymentów w doniczkach, co może przyspieszyć proces oceny reakcji roślin na stresory środowiskowe. Dodatkowo wykorzystanie osadów ściekowych jako substytutu drogich nawozów lub środków chelatujących podkreśla ich potencjał w rekultywacji gleby i wspieraniu wzrostu roślin w procesach fitoremediacji, co stanowi istotny krok w kierunku zrównoważonego zarządzania zanieczyszczonymi terenami.

Słowa kluczowe: fitoremediacja, peroksydaza gwajakolowa, osady ściekowe, stres oksydacyjny, gleby zdegradowane

Wprowadzenie

Znaczny wzrost populacji i aktywność człowieka w minionym stuleciu doprowadziły do szkodliwych zmian w środowisku naturalnym. Zwiększenie ilości zanieczyszczeń uwalnianych do środowiska, zarówno biologicznych, jak i chemicznych, powoduje ich gromadzenie się w różnych składnikach środowiska naturalnego, takich jak woda, gleba i powietrze. Każdy z tych składników środowiskowych wykazuje określone progi tolerancji dla danego rodzaju zanieczyszczenia. Przekroczenie tego progu może zakłócić strukturę ekosystemu, stwarzając tym samym ryzyko dla dobrostanu i przetrwania zarówno ludzi, jak i zwierząt. W związku z tym podjęto szereg inicjatyw mających na celu stworzenie technologii ukierunkowanych na znaczną redukcję lub eliminację niekorzystnego wpływu tych zanieczyszczeń na określone elementy naturalnego ekosystemu (Kapanen i in., 2013).

W ostatnich latach opracowano kilka strategii zaradczych, takich jak modyfikacje właściwości fizykochemicznych gleb, filtracja chemiczna, unieruchamianie zanieczyszczeń lub wzmocnienie wymiany jonowej. Jednak techniki te wiążą się ze znacznymi wydatkami i możliwością wywołania wtórnego zanieczyszczenia. Alternatywna strategia polega na wykorzystaniu czynników biologicznych do rekultywacji środowiska. Jedną ze specyficznych technik jest fitoremediacja, która jest technologią wykorzystującą organizmy roślinne do oczyszczania środowiska. Metoda ta wykorzystuje rośliny, których wzrost możliwy jest na zanieczyszczonych glebach, oraz wykorzystuje ich wpływ na procesy chemiczne, biologiczne i fizyczne w taki sposób, aby unieruchomić ksenobiotyki poprzez zmodyfikowanie ich form lub wbudowanie w układ biologiczny. Istnieją różne formy fitoremediacji, takie jak: fitodegradacja, ryzodegradacja, ryzofiltracja, fitoekstrakcja i fitostabilizacja. Wybór odpowiedniej techniki zależy od rodzaju i stężenia zanieczyszczenia, ponieważ każda metoda oferuje odrębne właściwości oczyszczające (Kapanen i in., 2013; Oleszczuk, Hollert, 2011).

W fitoremediacji krytyczną kwestią jest staranny dobór odpowiednich gatunków roślin, ponieważ wybór ten odgrywa kluczową rolę w określaniu ogólnej wydajności i skuteczności procesu fitoremediacji. Niemniej jednak sam dobór optymalnego gatunku roślin nie zawsze gwarantuje pożądany efekt rekultywacji środowiska, ponieważ rośliny są podatne na różne stresory abiotyczne i biotyczne. Kiedy te czynniki stresowe nasilają się, generuje się nadmiar reaktywnych form tlenu (ang. *Reactive Oxygen Species* – ROS), stwarzając zagrożenie w postaci uszkodzenia komórek i śmierci (Gechev i in., 2006).

Czynniki abiotyczne wpływają na funkcjonowanie mechanizmów obronnych, którymi są również enzymy antyoksydacyjne w roślinach, prowadząc do stresu oksydacyjnego. Czynniki te obejmują ekspozycję na ekstremalne temperatury, suszę, niedobór składników odżywczych i obecność szkodliwych substancji, takich jak pestycydy i metale ciężkie (Kyriakopoulos, Doulia, 2006).

Narażenie na czynniki środowiskowe może wywoływać stres oksydacyjny, powodując powstawanie reaktywnych form tlenu, które stanowią zagrożenie dla komórek roślinnych. Niemniej jednak rośliny posiadają system regulacyjny, który opiera się na enzymach do detoksykacji ROS. Aby zmniejszyć stężenie reaktywnych form tlenu, roślina wykorzystuje dwa mechanizmy działania. Jeden obejmuje enzymatyczną konwersję ROS w wodę, wykorzystując enzymy takie jak katalaza i peroksydazy klasy III (POD). Wśród nich peroksydaza gwajakolu (GPX – EC 1.11.1.7) wyróżnia się znaczącą aktywnością po ekspozycji na gwajakol jako substrat. Ocena jego aktywności może być dokonana poprzez śledzenie wytwarzania tetragwajakolu. Ta funkcja ułatwia jego ocenę na małą skalę w warunkach laboratoryjnych poprzez analizę kolorymetryczną. Biorąc pod uwagę, że GPX ma kluczowe znaczenie w reagowaniu na stres środowiskowy, a jego kwantyfikacja jest prosta, może on służyć jako cenny nowy wskaźnik (poprzez pomiar parametrów biochemicznych) do oceny reakcji rośliny na stresory środowiskowe. Pojęcie to jest wzmocnione przez istniejącą

literaturę wskazującą wrażliwość GPX na zmiany warunków środowiskowych w uprawach, takich jak kawa, ogórek, kukurydza i ryż (Oleszczuk, Hollert, 2011).

Aby złagodzić stres oksydacyjny doświadczany przez rośliny wykorzystywane w procesach fitoremediacji, stosuje się różne dodatki do gleby, takie jak nawozy sztuczne, dodatki organiczne lub środki chelatujące. Istotnym substytutem tych, zazwyczaj kosztownych, substancji jest komunalny osad ściekowy, produkt uboczny o znacznym potencjale rekultywacji (Fijałkowski i in., 2017; 2018; Wang, 1993).

Wybór metody oceny oddziaływania (poziomu toksyczności) osadów w glebie i ich wpływu na skuteczność fitoremediacji ma kluczowe znaczenie dla złagodzenia negatywnych skutków degradacji gleby przy jednoczesnym stworzeniu optymalnych warunków dla wzrostu roślin. Testy roślinne, koncentrujące się na nasionach i wczesnym rozwoju roślin, są powszechnie wykorzystywane do oceny toksyczności. Identyfikacja mierzalnych parametrów reakcji roślin na warunki środowiskowe ma kluczowe znaczenie dla oceny jej potencjału wzrostu. Typowe parametry obejmują szybkość kiełkowania, długość korzeni i wzrost biomasy, zwykle oceniane na podłożach glebowych takich jak papier filtracyjny. Okazuje się jednak, że wpływa on np. na adsorpcję metali ciężkich, a tym samym na reakcję rośliny. Testy oparte na kiełkowaniu nasion i długości korzeni mogą dać niedokładne wyniki ze względu na niską powtarzalność i zmienność. W związku z tym istnieje konieczność wprowadzenia nowych metod analitycznych, które opierają się na bardziej wiarygodnych wskaźnikach, takich jak aktywność biochemiczna określonych enzymów roślinnych (Kang, Saltveit, 2002; Willey, 2007).

Niedopasowane, zbyt wysokie stężenie dodatku osadów ściekowych w glebie dla danego gatunku rośliny powoduje efekt przeciwny do zamierzonego: wzrost produkcji ROS, a w konsekwencji niższy plon złej jakości. W celu uzyskania pożądanego efektu nawożenia na wzrost i rozwój roślin konieczne jest przeprowadzenie badań osadów ściekowych pod kątem wyznaczenia ich optymalnego stężenia dla danego gatunku rośliny, które będzie powodować spadek poziomu stresu oksydacyjnego (Fijałkowski i in., 2018).

Celem przeprowadzonych badań jest ocena skuteczności testów roślinnych, gdzie wskaźnikiem stresu oksydacyjnego w wyniku nadmiernej kumulacji ROS jest peroksydaza gwajakolowa (POD), a zmiany jej aktywności są wyznacznikiem aklimatyzacji roślin na badanym podłożu, tj. im mniejsza aktywność, tym mniejszy stres.

4.1. Metodyka badań

4.1.1. Charakterystyka podłoża

Wykorzystano cztery podłoża. Pierwsze to gleba zdegradowana pochodząca z terenu administrowanego przez Nadleśnictwo Świerklaniec, umiejscowionego wokół huty cynku w Miasteczku Śląskim. Na terenach powiatu dominują gleby bielicowe – lekkie i średnie bielice, piaski słabo gliniaste oraz gleby żwirowo-piaszczyste. W rejonie huty wartości kadmu, cynku i ołowiu przekraczają stężenia tolerowane przez rośliny.

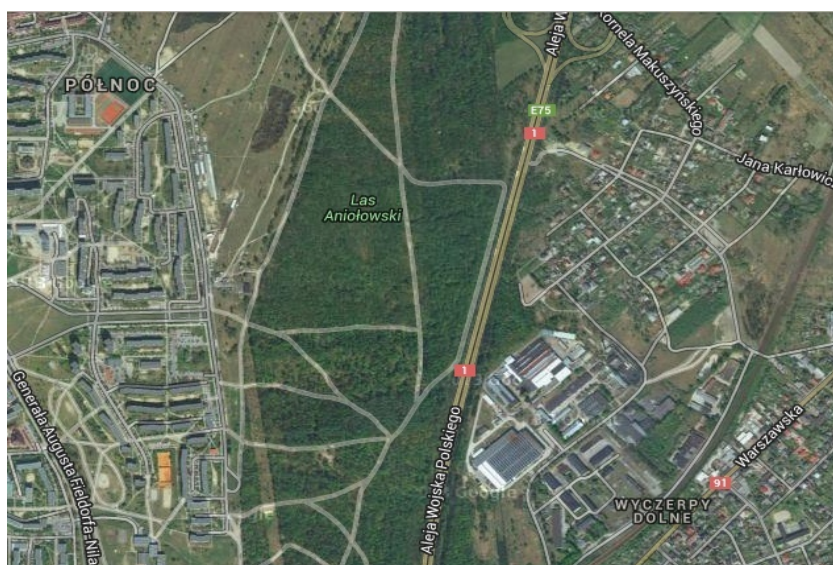
Ogromne zanieczyszczenie gleby stanowią zwałowiska odpadów przemysłowych. Sprawia to, iż gleba na tych terenach charakteryzuje się wysoką zawartością metali ciężkich (Fijalkowski, Kwarciak-Kozłowska, 2020).

Drugie to odżywka agarowa MS (Murashige & Skoog) stanowiąca podstawowe podłoże hodowlane wykorzystywane w kulturach *in vitro* roślin, tkanek roślinnych i kulturach zawieszinowych komórek roślinnych. To podłoże stanowiło kontrolę bezwzględną. Trzecie podłoże stanowiące kontrolę bezwzględną dla doświadczenia wazonowego stanowiła handlowa gleba ogrodnicza (H) jako podłoże modelowe. Ostatnim podłożem wykorzystanym w doświadczeniu była mieszanka gleby z osadami ściekowymi. Osady ściekowe pochodziły z oczyszczalni ścieków w województwie śląskim (Równoważna Liczba Mieszkańców RLM wynosi 314 tys.).

Doświadczenie *in vitro* prowadzono przez okres 3 i 4 tygodni od momentu wysiewu nasion na poszczególnych wodnych ekstraktach z mieszankami glebowymi. Doświadczenie wazonowe prowadzono analogicznie na tych samych mieszankach co w doświadczeniu *in vitro*. Okres wegetacji roślin w tym przypadku trwał 2 miesiące.

4.1.2. Rośliny wykorzystywane w doświadczeniu

Jako roślinę wskaźnikową wykorzystano robinie akacjową (*Robinia pseudoacacia*) stosowaną powszechnie w procesach rekultywacji gleb, skarp i składowisk odpadów. Nasiona tej rośliny pochodziły z dwóch różnych lokalizacji – pierwsza to obszar Lasu Aniołowskiego, Częstochowa, Polska (rys. 4.1), a druga to obszar dzielnicy Raków, Częstochowa, Polska; drzewa rosnące na tym terenie (rys. 4.2) są wystawione na oddziaływanie gazowych czynników stresowych spowodowanych wysokim natężeniem ruchu drogowego.



Rysunek 4.1. Lokalizacja miejsca pobrania nasion – Las Aniołowski (<https://www.google.pl/maps>)



Rysunek 4.2. Lokalizacja miejsca pobrania nasion – dzielnica Raków (<https://www.google.pl/maps>)

4.1.3. Założenie testów *in vitro*

Metodyka wysiewów w doświadczeniu *in vitro* obejmowała:

- skaryfikację nasion,
- sterylizację nasion,
- przygotowanie podłoży hodowlanych,
- sterylizację przygotowanych podłoży,
- wysiew nasion w kolbach szklanych na przygotowanych podłożach.

Doświadczenie prowadzono w warunkach kontrolowanych komory fitotronowej. Badanie obejmowało po 36 próbek z każdego podłoża, w tym 18 próbek, które zawierały nasiona pochodzące z Lasu Aniołowskiego (A), i 18 próbek, które zawierały nasiona pochodzące z dzielnicy Raków (R). W komorze fitotronowej panowała zmienna wilgotność 60 % - 100 %, temperatura 21 °C/18 °C (dzień/noc), fotoperiod 16 h/8 h (dzień/noc).

4.1.4. Metodyka testów wazonowych

W doświadczeniu wazonowym wykorzystano glebę zdegradowaną pochodzącą z Miasteczka Śląskiego, handlowe podłoże ogrodnicze (H) jako kontrolę bezwzględną oraz mieszankę gleby z osadami ściekowymi (O). Przed sporządzeniem podłoży materiał glebowy przesiano przez sito o średnicy 2 mm. Następnie przygotowano

mieszanek w stosunku 80 % gleby i 20 % osadów ściekowych i umieszczono w wazonach. Ze względu na różne miejsca pochodzenia nasion robinii akacjowej wykonano po 1 próbce z każdego podłoża w 3 powtórzeniach z nasionami pochodzącymi z Lasu Aniołowskiego (A) oraz analogicznie z nasionami pochodzącymi z dzielnicy Raków (R). Po okresie wegetacji wynoszącym 2 miesiące przeprowadzono analizę materiału roślinnego.

4.1.5. Przygotowanie podłoży do hodowli

W celu sporządzenia wyciągów glebowych glebę pochodzącą z Miasteczka Śląskiego oraz mieszanek gleby z osadami ściekowymi zalano wodą destylowaną w stosunku 1:2 (mieszanka : woda) i wstrząsano w ciemności przez 24 godziny. Następnie roztwór dwukrotnie przesączono i odwirowano. Jako czynnik zestalający wykorzystano agar (1,5 g/150 ml), następnie tak powstały roztwór poddano sterylizacji w temperaturze 121 °C. W celu ograniczenia rozwoju bakterii i grzybów na zestalonych wyciągach dodano dwa antybiotyki: Neomycynę i Nystatynę (35 mg/l), a następnie rozlano do szklanych naczyń (Kowalik, Reby, 2006; Marecik i in., 2006).

4.1.6. Oznaczane parametry

Po zakończeniu każdego z doświadczeń oznaczono następujące parametry zgodnie z metodyką opisaną w (Fijałkowski, Kwarcia-Kozłowska, 2020):

- waga biomasy rośliny [g],
- zawartość białka w biomasie rośliny [mg],
- aktywność peroksydazy gwajakolowej POD standaryzowanej na zawartość białka [U/mg białka].

4.2. Analiza wyników w doświadczeniu wazonowym

Na rysunku 4.3 przedstawiono zestawienie różnic morfologicznych robinii akacjowej pochodzącej z Lasu Aniołowskiego (A) i Rakowa (R) odpowiednio na podłożach: kontroli bezwzględnej (H), glebie z Miasteczka Śląskiego (M) i mieszance gleby z osadami ściekowymi (O).

Robinia najlepiej rozwijała się na podłożu (O) ze wskazaniem na robinie pochodzącą z Lasu Aniołowskiego (A). Świadczą o tym dobrze rozwinięte łodygi oraz liście, natomiast w przypadku części korzeniowej roślina nie wytworzyła prawidłowego systemu korzeniowego. Poprawnie rozwinięty system korzeniowy (palowy) wytworzyła robinia rosnąca na podłożu (H) oraz (M), w tym przypadku próby (HR), (HA), (MA) oraz (MR). Weszły one w symbiozę z bakteriami *Rhizobium*, co jest zjawiskiem powszechnym dla roślin motylkowych.



Rysunek 4.3. Porównanie rozwoju roślin w doświadczeniu wazonowym (zdjęcie własne)

Tabela 4.1. Zestawienie wagi biomasy, aktywności peroksydazy oraz zawartości białka po 2 miesiącach

Pochodzenie nasion	Biomasa [g]		Białka [mg]			POD [U/mg protein]	
	Średnia	Odchylenie standardowe	K/L	Średnia	Odchylenie standardowe	Średnia	Odchylenie standardowe
OR	2,21	+/- 0,65	K	1,34	+/- 0,27	451	+/- 230,27
			L	2,70	+/- 0,54	114	+/- 38,22
OA	3,87	+/- 0,22	K	1,39	+/- 0,12	699	+/- 178,34
			L	3,06	+/- 1,23	142	+/- 39,91
HR	0,61	+/- 0,34	K	0,99	+/- 0,04	345	+/- 110,44
			L	1,72	+/- 0,30	50	+/- 6,76
HA	0,75	+/- 0,29	K	1,21	+/- 0,30	362	+/- 97,70
			L	0,75	+/- 0,46	17	+/- 13,83
MR	0,38	+/- 0,14	K	3,03	+/- 0,78	194	+/- 104,81
			L	2,35	+/- 1,15	97	+/- 9,00
MA	0,33	+/- 0,15	K	1,15	+/- 0,41	611	+/- 193,09
			L	1,84	+/- 0,50	94	+/- 48,67

W tabeli 4.1 przedstawiono całkowity przyrost biomasy roślin po 2 miesiącach prowadzenia badania. Największy przyrost zaobserwowano na mieszance gleby z osadami ściekowymi (O) w próbce z nasionami pochodzącymi z Lasu Aniołowskiego (A). Wysokie wartości odnotowano także dla próbki (OR). Rośliny rosnące na mieszance gleby (MR) oraz (MA) charakteryzował słaby przyrost biomasy z niewielką przewagą w stosunku do roślin rosnących na (MA).

W przypadku zawartości białek (tab. 4.1) w odniesieniu do kontroli (HR) i (HA) zaobserwowano znaczny wzrost zawartości w korzeniu robinii akacjowej pochodzącej z Rakowa (R) i na podłożu pochodzącym z Miasteczka Śląskiego (M). W przypadku reszty próbek wyniki zawartości białek są porównywalne. W liściu największą zawartość białek odnotowano dla mieszanki gleby z osadami ściekowymi (O) zarówno dla nasion pochodzących z Lasu Aniołowskiego (A), jak i Rakowa (R).

Wartości aktywności enzymów POD w korzeniach rośliny (tab. 4.1) wskazały na najwyższą aktywność w próbce (OA), a nieznacznie niższą zanotowano w próbce (OR). Na wszystkich analizowanych podłożach większą aktywność wykazały rośliny z nasion pochodzących z Lasu Aniołowskiego (A). W przypadku POD w liściach również największą aktywność odnotowano w próbce (OA). Dla próbek kontrolnych (HR) i (HA) oznaczono najniższą aktywność POD, natomiast próbki (MR) i (MA) wykazały porównywalne wyniki jak dla roślin na podłożu (MR).

4.3. Analiza wyników w doświadczeniu *in vitro* po okresie 3 tygodni

W tabeli 4.2 przedstawiono wyniki badanych parametrów otrzymanych w doświadczeniu *in vitro* po okresie 3 tygodni. Zwiększony przyrost biomasy robinii zaobserwowano na podłożu kontroli bezwzględnej (H) ze znaczącym wskazaniem na próbkę (MSA) zarówno w korzeniach, jak i liściach. Na pozostałych podłożach wyniki przyrostu biomasy ze względu na pochodzenie nasion roślin w przypadku korzeni były porównywalne. W przypadku liści przyrost biomasy był nieco zwiększony w próbkach z roślinami z nasion pochodzących z Rakowa (R). Taką samą tendencję zaobserwowano dla zawartości białek zarówno w korzeniach, jak i liściach w przypadku roślin rosnących na podłożach (O) oraz (H). W przypadku podłoża (M) w korzeniowej części rośliny zawartość białek była znacznie większa dla próbek (MR) i (MA), natomiast w liściu zaobserwowano odwrotną zależność.

Tabela 4.2. Zestawienie wagi biomasy, aktywności peroksydazy oraz zawartości białka po 3 tygodniach

Pochodzenie nasion		Biomasa [g]		Białka [mg]		POD [U/mg protein]	
		Średnia	Odchylenie standardowe	Średnia	Odchylenie standardowe	Średnia	Odchylenie standardowe
OR	K	0,68	+/- 0,29	1,51	+/- 0,13	364	+/- 28,41
	L	0,75	+/- 0,11	6,09	+/- 0,50	119	+/- 35,55
OA	K	0,73	+/- 0,07	1,27	+/- 0,08	439	+/- 12,99
	L	0,51	+/- 0,08	5,07	+/- 0,07	90	+/- 41,67
HR	K	0,76	+/- 0,58	4,99	+/- 1,70	282	+/- 188,27
	L	0,88	+/- 0,45	3,45	+/- 1,55	220	+/- 20,38
HA	K	1,74	+/- 0,68	8,41	+/- 0,71	244	+/- 16,72
	L	1,52	+/- 0,32	4,26	+/- 0,63	407	+/- 122,57
MR	K	0,45	+/- 0,14	6,88	+/- 1,10	47	+/- 37,94
	L	0,55	+/- 0,29	1,20	+/- 0,68	488	+/- 196,55
MA	K	0,35	+/- 0,16	1,80	+/- 1,31	406	+/- 2,62
	L	0,52	+/- 0,08	3,34	+/- 1,75	109	+/- 42,33

Pomiary aktywności peroksydazy POD (tab. 4.2) w części korzeniowej na podłożu kontrolnym (H) dla roślin (R) wykazały większą aktywność niż dla roślin (A). W przypadku gleby pochodzącej z Miasteczka Śląskiego (M) roślina na podłożu (MA) wykazywała bardzo wysoką aktywność peroksydazy w porównaniu do próbki (MR). Rośliny na mieszkankach podłoża z osadami ściekowymi wykazały wysoką aktywność POD z najwyższą wartością dla (OA).

4.4. Analiza wyników w doświadczeniu *in vitro* po okresie 4 tygodni

W tabeli 4.3 przedstawiono wyniki badanych parametrów otrzymanych w doświadczeniu *in vitro* po okresie 4 tygodni. W tym przypadku dla próby kontrolnej (H) odnotowano zarówno w korzeniach, jak i liściach największy przyrost biomasy z najwyższą wartością w próbce (HR). Dla pozostałych próbek zawartość biomasy w korzeniach i liściach była podobna, a zarazem niska, porównując do próby kontrolnej (H). Zarówno w korzeniach, jak i liściach badanych roślin największą zawartość białek odnotowano na podłożu (H) z najwyższą wartością dla rośliny (R). Wyniki w korzeniowej części zawartości białek na podłożach (O) i (M) są na podobnym niskim poziomie. Natomiast w liściach zawartość białek znacząco wzrosła dla roślin rosnących na podłożach (O) i (M).

Największą aktywność peroksydazy w korzeniach odnotowano dla roślin rosnących na podłożu (O) z najwyższą wartością dla rośliny (A), czyli pochodzącej z nasion zebranych w Lasku Aniołowskim. Natomiast w przypadku liści aktywność peroksydazy POD jest znacznie mniejsza niż w części korzeniowej. Wysokie stężenia POD utrzymywały się w próbkach z osadami (HA) i (HR). Pozostałe próbki wykazują podobną aktywność peroksydazy z jej większą aktywnością w próbkach roślin, których nasiona pochodzą z Rakowa (R).

Tabela 4.3. Zestawienie wagi biomasy, aktywności peroksydazy oraz zawartości białka po 4 tygodniach

Pochodzenie nasion		Biomasa [g]		Białka [mg]		POD [U/mg protein]	
		Średnia	Odchylenie standardowe	Średnia	Odchylenie standardowe	Średnia	Odchylenie standardowe
OR	K	0,45	+/- 0,08	1,80	+/- 0,18	506	+/- 71,88
	L	0,75	+/- 0,10	5,80	+/- 0,34	146	+/- 12,03
OA	K	0,58	+/- 0,28	1,16	+/- 0,11	562	+/- 82,00
	L	0,56	+/- 0,10	5,00	+/- 0,21	109	+/- 14,76
HR	K	4,04	–	5,68	–	379	–
	L	3,74	–	9,09	–	208	–
HA	K	2,98	+/- 1,65	5,13	+/- 1,17	554	+/- 52,31
	L	2,01	+/- 0,16	8,13	+/- 0,17	249	+/- 24,06
MR	K	0,50	+/- 0,15	1,37	+/- 0,16	305	+/- 48,57
	L	0,63	+/- 0,15	4,80	+/- 0,57	124	+/- 52,34
MA	K	0,58	+/- 0,16	1,17	+/- 0,03	322	+/- 23,66
	L	0,60	+/- 0,05	4,87	+/- 0,26	101	+/- 49,71

Podsumowanie i wnioski

Analizując wyniki doświadczeń zarówno w warunkach wazonowych, jak i *in vitro* można stwierdzić, że siewki robinii akacjowej wykazują zróżnicowane reakcje na stres w zależności od warunków hodowli. W doświadczeniach w wazonach największe zmiany w zawartości białka obserwowano w liściach robinii rosnących na glebie z dodatkiem osadów ściekowych, niezależnie od pochodzenia nasion. Natomiast w przypadku korzeni zawartość białka była bardziej jednorodna, z wyjątkiem próbek pochodzących z Rakowa i Miasteczka Śląskiego, gdzie zaobserwowano wysoką zawartość białka.

Aktywność peroksydazy w korzeniach wykazała istotne zróżnicowanie w zależności od pochodzenia nasion, szczególnie w przypadku doświadczeń wazonowych. Siewki hodowane z nasion zbieranych w środowisku o mniejszym narażeniu na czynniki stresujące wykazywały większą aktywność peroksydazy. Jednak na glebie z osadami ściekowymi tendencja ta ulegała zmianie, z wyjątkiem roślin pochodzących z Rakowa.

W doświadczeniach *in vitro* siewki robinii wykazywały różnice w przyroście biomasy w zależności od pochodzenia nasion i rodzaju podłoża, przy czym na podłożu (H) nasiona z Lasu Aniołowskiego osiągały największy przyrost. Zawartość białek również różniła się w zależności od podłoża, ale nie od pochodzenia nasion.

Robinia akacjowa wykazała zmienność w reakcjach na stres w zależności od pochodzenia nasion oraz rodzaju podłoża. Na glebie z osadami ściekowymi większą aktywność peroksydazy wykazywały rośliny z nasion zebranych w dzielnicy Raków. Natomiast siewki pochodzące z Lasu Aniołowskiego wykazywały mniejszą aktywność peroksydazy. Porównując aktywność peroksydazy w częściach nadziemnych i korzeniowych, zaobserwowano, że w każdej próbce była ona znacząco mniejsza w liściach.

Niemniej jednak, mimo wysokiej zawartości peroksydazy w roślinach rosnących na glebie z osadami ściekowymi, zaobserwowano największy przyrost biomasy. Rośliny te charakteryzowały się również lepiej rozwiniętymi organami nadziemnymi. W przypadku próbki kontrolnej (H), mimo że podłoże zawierało wszystkie niezbędne składniki, nie odnotowano dużego przyrostu biomasy. Natomiast na podłożu (H) i glebie z Miasteczka Śląskiego zaobserwowano prawidłowy rozwój systemu korzeniowego i symbiozę z bakteriami *Rhizobium*. Te wyniki potwierdzają wysoką odporność robinii na czynniki stresowe.

W doświadczeniach *in vitro* po 3 tygodniach wzrostu największy przyrost biomasy wystąpił u roślin rosnących na podłożu (H) z nasion z Lasu Aniołowskiego. Z kolei w liściach nieznaczna przewaga przyrostu biomasy zaobserwowana była u roślin z nasion z Rakowa na glebie z osadami ściekowymi. W przypadku zawartości białek obserwowano zróżnicowanie w zależności od podłoża, ale nie od pochodzenia nasion.

W doświadczeniu *in vitro* po 4 tygodniach, mimo zakażenia próbek na podłożu MS, robinia z nasion z Rakowa dobrze zniosła stres. Wyższą aktywność peroksydazy

stwierdzono u roślin z Lasu Aniołowskiego. Wyniki te sugerują, że rośliny z Rakowa reagują lepiej na stres w częściach korzeniowych, a aktywność peroksydazy w liściach zmniejszyła się we wszystkich próbkach. Niemniej jednak większą aktywność peroksydazy obserwowano u roślin z nasion z Rakowa na glebie z osadami ściekowymi i z Miasteczka Śląskiego.

Analiza zawartości białek w korzeniach robinii akacjowej wykazała różnice w zależności od pochodzenia nasion i rodzaju podłoża. Najwyższą zawartość białek stwierdzono u roślin z nasion z Lasu Aniołowskiego na podłożu (H) oraz na glebie z Miasteczka Śląskiego. W przypadku części nadziemnych zawartość białek znacząco wzrosła na glebie z osadami ściekowymi, a większą zawartość wykazały rośliny z nasion z Rakowa. Nie zaobserwowano jednak związku między poziomem zawartości białek a pochodzeniem nasion.

W korzeniach robinii próbki z ekstraktem z osadów i gleby z Miasteczka Śląskiego oraz z nasionami z Lasu Aniołowskiego wykazywały zwiększoną aktywność peroksydazy. Natomiast próbki kontrolne na podłożu (H) miały zbliżoną aktywność, choć z wyraźniejszą tendencją do większej aktywności u roślin z nasion z Rakowa. W liściach aktywność peroksydazy znacząco zmniejszyła się na ekstraktach z osadów oraz próbkach kontrolnych (H) i na ekstrakcie z gleby z Miasteczka Śląskiego z nasionami z Lasu Aniołowskiego.

Podsumowując, robinia akacjowa wykazuje wysoką odporność na czynniki stresowe, co zostało potwierdzone zarówno w warunkach hodowli wazonowej, jak i *in vitro*. Jednak reakcje roślin na stres mogą różnić się w zależności od pochodzenia nasion oraz rodzaju podłoża, co należy uwzględnić przy planowaniu upraw tej rośliny.

Sformułowano następujące wnioski:

- Badanie aktywności peroksydazy potwierdza jej znaczenie jako wskaźnika aklimatyzacji roślin w procesach fitoremediacji, zwłaszcza w kontekście reakcji na czynniki stresowe.
- Pomimo występowania czynników stresowych robinia akacjowa wykazuje wysoką odporność na ich oddziaływanie, co sugeruje potencjał tej rośliny do efektywnego radzenia sobie w zanieczyszczonych środowiskach.
- Obserwowana dużo wyższa aktywność peroksydazy w części korzeniowej w porównaniu do liścienniej wskazuje na istotną rolę tej enzymatycznej odpowiedzi roślin na czynniki stresowe.
- Wydłużony czas trwania doświadczeń *in vitro* (4 tygodnie) doprowadził do wystąpienia zakażeń na niektórych podłożach hodowlanych, co podkreśla konieczność uwzględnienia odpowiednich warunków kontrolnych i monitorowania środowiska hodowlanego.
- Aktywność peroksydazy w części korzeniowej zarówno w doświadczeniu wazonowym, jak i *in vitro* na glebie z osadami ściekowymi była wyższa u roślin z nasion pochodzących z Lasu Aniołowskiego, co sugeruje ich lepszą adaptację do tego typu środowiska.

- Podobieństwo trendów wynikających z doświadczeń *in vitro* do tych z doświadczeń wazonowych sugeruje, że testy trwające 3 tygodnie mogą stanowić skuteczną i krótszą alternatywę dla doświadczeń wazonowych, co może być istotne w kontekście oszczędności czasu i zasobów przy ocenie reakcji roślin na czynniki stresowe.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Fijalkowski, K., Rorat, A., Grobelak, A., Kacprzak, M.J. (2017), The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation, *J. Environ. Manage.*, 203, 1126-1136, DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.05.068.
2. Fijalkowski, K., Rosikon, K., Grobelak, A., Hutchison, D., Kacprzak, M.J. (2018), Modification of properties of energy crops under Polish condition as an effect of sewage sludge application onto degraded soil, *J. Environ. Manage.*, 217, 509-519, DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.03.132.
3. Fijalkowski, K.L., Kwarciak-Kozłowska, A. (2020), Phytotoxicity assay to assess sewage sludge phytoremediation rate using guaiacol peroxidase activity (GPX): A comparison of four growth substrates, *J. Environ. Manage.*, 263, 110413, DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110413.
4. Gechev, T.S., Van Breusegem, F., Stone, J.M., Denev, I., Laloi, C. (2006), Reactive oxygen species as signals that modulate plant stress responses and programmed cell death, *BioEssays*, 28(11), 1091-1101, DOI: 10.1002/bies.20493.
5. Kang, H., Saltveit, M.E. (2002), Chilling tolerance of maize, cucumber and rice seedling leaves and roots are differentially affected by salicylic acid, *Physiologia Plantarum*, 115(4), 571-576, DOI: 10.1034/j.1399-3054.2002.1150411.x.
6. Kapanen, A., Vikman, M., Rajasärkkä, J., Virta, M., Itävaara, M. (2013), Biotests for environmental quality assessment of composted sewage sludge, *Waste Manage.*, 33(6), 1451-1460, DOI: 10.1016/j.wasman.2013.02.022.
7. Kowalik, M., Reby, E. (2006), Wpływ antybiotyków na eksplantaty *Sinningia* x hybryda w kulturach *in vitro*, *Progress Plant Prot.*, 46(2), 124-127.
8. Kyriakopoulos, G., Doulia, D. (2006), Adsorption of pesticides on carbonaceous and polymeric materials from aqueous solutions: A review. *Separ. Purif. Rev.*, 35(3), 97-191, DOI: 10.1080/15422110600822733.
9. Marecik, R., Króliczak, P., Cyplik, P. (2006), Phytoremediation? An alternative method for environmental cleanup, *Biotechnologia*, 3, 88-97.
10. Oleszczuk, P., Hollert, H. (2011), Comparison of sewage sludge toxicity to plants and invertebrates in three different soils, *Chemosphere*, 83(4), 502-509, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.12.061.
11. Wang, W. (1993), Comparative rice seed toxicity tests using filter paper, growth pouch-tm, and seed tray methods, *Environ. Monitor. Assess.*, 24(3), 257-265, DOI: 10.1007/BF00545982.
12. Willey, N. (red.). (2007), *Phytoremediation*, T. 23, Humana Press, DOI: 10.1007/978-1-59745-098-0.

Guaiacol peroxidase activity of acacia robinia as an indicator of plant acclimation in phytoremediation

Abstract: The chapter discussed the key aspect that is the selection of plant species for phytoremediation, emphasizing their adaptive characteristics in the context of cleaning up the contaminated soil environment. To this end, measurement of guaiacol peroxidase activity was used as an indicator of plant adaptation and stress response. The experiment was conducted on degraded soil and the addition of municipal sewage sludge was used as an inducer of phytoremediation, which not only improved the efficiency of the phytoremediation process, but also created conditions that reduced plant stress. The *in vitro* and pot tests carried out demonstrated the effectiveness of measuring guaiacol peroxidase activity as an indicator of pollution-induced oxidative stress. In addition, analysis of adaptive traits of Robinia, such as biomass gain and protein content, confirmed differences in enzymatic activity between populations from different environments, which may have important implications for phytoremediation efficiency. Short-term *in vitro* tests on soil extracts show promise as an alternative to pot experiments, which can speed up the process of evaluating plant responses to environmental stressors. In addition, the use of sewage sludge as a substitute for expensive fertilizers or chelating agents underscores its potential to remediate soil and promote plant growth in phytoremediation processes, an important step toward sustainable management of contaminated sites.

Keywords: phytoremediation, guaiacol peroxidase, sewage sludge, oxidative stress, degraded soils

Rozdział 5

Ekologiczne metody redukcji odorantów

Monika GAŁWA-WIDERA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
monika.galwa-widera@pcz.pl

Streszczenie: Zmieniający się klimat oraz intensywny rozwój przemysłowy i gospodarczy wymuszają na ustawodawcy podnoszenie wymagań z zakresu ochrony powietrza. Istotne jednak staje się nie tylko usuwanie związków toksycznych, ale także obniżających komfort życia. Takimi zanieczyszczeniami są między innymi związki odorotwórcze. Aby proces był zarówno skuteczny, jak i niósł efekt ekologiczny najbardziej zasadne wydaje się być prowadzenie tych procesów metodami biologicznymi. Biofiltry i bioskrubery zyskują na popularności, ponieważ dają doskonałe efekty, są prostymi i stosunkowo tanimi metodami, a ponadto wpisują się w technologię o obiegu zamkniętym. W rozdziale przedstawiono rodzaje odorantów występujących w zurbanizowanym środowisku, jak również metody ich usuwania z wykorzystaniem procesów mikrobiologicznych.

Słowa kluczowe: bioreaktory, filtracja, skrubery, odory

Wprowadzenie

Wzrastająca z każdym rokiem świadomość ludzi w zakresie jakości powietrza oraz konieczność wykonywania konkretnych kroków na rzecz ochrony środowiska stała się głównym motorem wprowadzania przepisów coraz bardziej szczegółowych, które regulują uwalnianie związków odorowych do atmosfery. Wymuszone jest to głównie międzynarodowymi zobowiązaniami każdego kraju. Aby skutecznie przestrzegać przepisów prawnych dotyczących ochrony środowiska, należy stale udoskonalać technologie przemysłowe w zakresie redukcji lub ograniczenia emisji gazów o niskiej masie cząsteczkowej. Wpływa to na rozwój procedur, które będą opłacalne ekonomicznie oraz ekologiczne, a jednocześnie skutecznie ograniczające zanieczyszczenia. Pojawiła się zatem konieczność rozwoju lub udoskonalenia procesów usuwania odorów z powietrza (Estrada i in., 2012, 1477-1488; Lahel i in., 2016, 375-385; Nielsen i in., 2007, 239-249). Zmieniające się regulacje prawne w zakresie emisji do atmosfery różnego typu zanieczyszczeń wymuszają zaprojektowanie skutecznych technik analitycznych oraz sposobu oceny jakości zapachowej powietrza w odniesieniu do odorów oraz lotnych związków organicznych w próbkach gazowych. Odczuwanie zapachów nie jest obiektywne. Związane jest z indywidualnymi cechami danego człowieka. Biologicznie jest to proces związany z działaniem receptorów węchowych, które w formie impulsów układu nerwowego przekazywane są do mózgu, tworząc w ten sposób specyficzne wrażenie węchowe. Każdy

człowiek ma inaczej rozwinięty układ nerwowy w zakresie odczuwania bodźców, co wiąże się właśnie z brakiem możliwości ujednolicenia poziomu uciążliwości (Białaczewski, 2005, 163-168).

Obecnie do określenia poziomu stężenia odorów w badanej próbce gazowej wykorzystuje się metodę sensoryczną. Opisana ona została w polskiej normie PN-EN 13725:2007. Jest to bezpośrednie tłumaczenie normy europejskiej EN 13725:2003. Dzięki takiemu rozwiązaniu można porównać emisje zapachowe w różnych krajach Unii Europejskiej (Sówka, 2011, 7-8). Wspomniana norma opiera się na metodzie olfaktometrii dynamicznej. Grupę probantów stanowi wyselekcjonowany zespół ludzi, który bada jakość zapachową próbki gazowej w odniesieniu do rozcieńczonych próbek wzorców. Określenie progu wyczuwalności ustala się na podstawie wskazania wyczuwalności przez 50 % testerów. Zapach ocenia się również na podstawie jego intensywności, czyli stężenia odoranta we wdychanym powietrzu oraz za pomocą tzw. jakości hedonicznej, która wskazuje, czy dany zapach wywołuje przyjemne czy nieprzyjemne wrażenie węchowe (Sówka, 2011, 8-9).

Pierwsze istotne zapisy w zakresie ochrony atmosfery opublikowano w Unii Europejskiej już w latach osiemdziesiątych XX w. Jako zasadniczy problem potraktowane zostały pyły zawieszone oraz związki siarki, nie ujmowały one jednak zanieczyszczeń odorowych takich jak LZO, alkohole czy związki azotowe (Jachnik, 2017, 149-163). W Polsce przepisy prawne wprowadzają klasyfikację substancji złowonnych jako uciążliwe, jednak nie uznają ich za związki szkodliwe dla zdrowia. Obowiązujące rozporządzenia odnoszą się do zanieczyszczeń emitowanych przez przemysł i komunikację oraz dozwolonych wielkości stężeń substancji toksycznych w powietrzu.

Obiekty gospodarki komunalnej są potencjalnymi źródłami związków odorowych. Ich uciążliwość można skutecznie zmniejszyć drogą hermetyzacji urządzeń, a także poprzez zastosowanie różnego typu metod dezodoryzacji. Z uwagi na zwiększającą się konieczność rozwiązań przyjaznych środowisku coraz popularniejsze stają się metody biologicznego oczyszczania, w szczególności biofiltracja czy bioskrubery. Są to rozwiązania bardzo proste, opierające się na niskich kosztach inwestycyjnych i eksploatacyjnych z jednoczesną możliwością uzyskiwania wysokiej skuteczności oczyszczania. Istotny jest tutaj jednak odpowiedni dobór parametrów urządzeń, procesu oraz właściwie prowadzona eksploatacja. Prowadzone badania wskazują, że biologiczne metody są skuteczne w zakresie oczyszczania gazów odlotowych. Uzyskiwane skuteczności zależą od zawartych w gazach substancji i mieszczą się w przedziale od 40 % do 100 %.

5.1. Odory

Odory są mieszaniną lotnych substancji chemicznych, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, nazywaną gazami złowonnymi. Związki te są wyczuwalne nawet przy niewielkich stężeniach. Źródłem wspomnianych uciążliwych zapachów mogą być procesy zachodzące naturalnie w przyrodzie, takie jak rozkład materii organicznej, jak również wynikające z działalności człowieka – oczyszczalnie

ścieków, składowiska odpadów, hodowle, zakłady przetwórcze. Emisja związków odorowych zwykle wykracza poza teren zakładów. Emisja odorów do atmosfery przyczynia się nie tylko do spadku wartości gruntów czy nieruchomości, ale w głównej mierze do pogorszenia się stanu zdrowia fizycznego i psychicznego okolicznej ludności. Z powodu negatywnego wpływu na zdrowie oraz uciążliwości zapachowej wywoływanej przez odory konieczne staje się wprowadzenie regulacji prawnych, mających realny wpływ na zwiększenie bezpieczeństwa oraz ochronę środowiska naturalnego (Jachnik, 2017, 149-163).

Do substancji odorowych zalicza się w głównej mierze związki siarki, takie jak zredukowane związki siarki, siarczki dimetylu, merkaptan metylu, siarkowodór, azotu – aminy, indol, skatol oraz lotne związki organiczne (Krzyżewska, Kozara, 2016, 712-720; Szynkowska i in., 2009, 712-720).

W tabeli 5.1 przedstawiono wybrane związki odorotwórcze wraz z progami wyczuwalności.

Tabela 5.1. Wybrane substancje złowne i ich progi wyczuwalności węchowej

(Makles, Galwas-Zakrzewska, 2005, 14)

Lp.	Substancja	Próg wyczuwalności [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Uciążliwość	Zapach
1	Chlor	31,7	potencjalnie uciążliwy	ostry, duszący, gryzący
2	Cyjanowodór	2000	potencjalnie uciążliwy	migdałowy
3	Dimetyloamina	94	potencjalnie uciążliwy	rybi, amoniakalny
4	Etanol	160 940	potencjalnie uciążliwy	słodkawy eteryczny
5	Amoniak	28	potencjalnie istotnie uciążliwy	drażniący ostry
6	Ditlenek siarki	25	potencjalnie istotnie uciążliwy	ostry, duszący
7	Fluorowodór	40	potencjalnie istotnie uciążliwy	ostry, gryzący
8	Naftalen	50	potencjalnie istotnie uciążliwy	smoły
9	Chlorofenol	1	potencjalnie wysoko uciążliwy	szpitalny, środków odkażających
10	Aldehyd octowy	2	potencjalnie wysoko uciążliwy	kwaśnych jabłek
11	Merkaptan etylowy	0,1	potencjalnie wysoko uciążliwy	czosnkowy
12	Siarkowodór	0,011	potencjalnie wysoko uciążliwy	zgniłych jaj

5.2. Wpływ związków odorowych na środowisko i organizmy żywe

Złowne substancje, w tym przede wszystkim organiczne zanieczyszczenia powietrza, zawierają siarkę i azot oraz ich metabolity. Jest to główna przyczyna powstawania w troposferze – najniższej warstwie atmosfery ziemskiej znajdującej się na wysokości od 10 km do 18 km od powierzchni ziemi – smogu fotochemicznego. Ten typ smogu, zwanego też smogiem typu Los Angeles, tworzy się głównie w okresie letnim. Wymaga wysokiej temperatury i niskiej wilgotności. Jeśli w powietrzu znajdują

się duże stężenia tlenków azotu (NO_x), tlenków siarki (SO_x), tlenku węgla(II) oraz węglowodorów w obecności światła, związki te generują wtórne zanieczyszczenia powietrza. Do grupy tej należą ozon oraz toksyczne aerozole organiczne. Chociaż ozon naturalnie występuje w warstwie stratosfery, gdzie pełni rolę ochronną dla Ziemi przed niebezpiecznym promieniowaniem ultrafioletowym, to jego obecność w obszarze troposfery powoduje powstawanie efektu cieplarnianego. Z kolei fotoutlenianie lotnych związków organicznych zawierających w swojej budowie chlor powoduje redukcję ozonu w warstwie stratosfery. To zjawisko z kolei przyczynia się do powiększania dziury ozonowej (Atkinson, 2000, 2063-2101; Cetin i in., 2003, 103-112). Zatem ma to wpływ globalny na obecne zmiany klimatyczne. Organizmy żywe reagują nie tylko na wpływ promieniowania. Zwiększone stężenie lotnych związków organicznych w powietrzu skutkuje zaburzeniami homeostazy – stanu równowagi środowiska wewnętrznego organizmu, który umożliwia mu optymalne funkcjonowanie mimo zmieniających się warunków zewnętrznych. Zaburzenie tej równowagi może mieć poważne konsekwencje dla zdrowia, a nawet życia (Curtis i in., 2006, 815-830; Rumchev i in., 2004, 746-751). Zanieczyszczenia uwalniane do atmosfery mają bezpośredni wpływ na występowanie zwiększonej liczby ataków astmy, zapaleń oskrzeli wśród dzieci i dorosłych, spadku ogólnej aktywności życiowej oraz wzrastającej liczby przedwczesnych zgonów (Atkinson, 2000, 2063-2101). Do grupy najczęściej wymienianych objawów wynikających z nadmiernej ekspozycji na działanie lotnych związków organicznych należą: zmiany w układzie oddechowym, krwiotwórczym, nerkach, zmiany wątrobowe oraz podrażnienie błon śluzowych, a także, w niektórych przypadkach, zawału mięśnia sercowego (Cyprowski, Krajewski, 2003, 73-80). Jak podaje Europejska Agencja Ochrony Środowiska, na terenie Polski prawie 50 000 osób umiera w ciągu roku przedwcześnie. Głównym powodem jest narażenie na zanieczyszczenia powietrza. Według raportu Światowej Organizacji Zdrowia w przypadku przedwczesnych zgonów bezpośrednią przyczyną były m.in.: choroby niedokrwienne serca, udary mózgu, ostra niewydolność oddechowa spowodowana przewlekłą obturacyjną chorobą płuc oraz rak płuc.

W tabeli 5.2 zestawiono poziomy zawartości lotnych związków organicznych w atmosferze oraz poziom toksyczności na organizmy żywe.

Tabela 5.2. Wybrane lotne związki organiczne wraz z ich granicą toksyczności
(na podstawie Gopinath i in., 2018, 302-330)

Lp.	Rodzaj zanieczyszczenia	Zawartość w atmosferze [mg/dzień]	Toksyczność
1	Aceton	2,6	kancerogenny
2	Benzen	2	kancerogenny
3	Etanol	2,8	toksyczny
4	Octan propylu	14,7	szkodliwy
5	Ksylen	21,7	mutageny
6	Metanol	30	kancerogenny
7	Cykloheksan	38,8	kancerogenny

Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że prace nad ulepszeniem stosowanych metod oczyszczania gazów odlotowych z lotnych związków organicznych są niezbędne zarówno z punktu widzenia jakości środowiska, jak i profilaktyki zdrowotnej.

5.3. Sposoby eliminacji odorów z powietrza odlotowego

Eliminacja lotnych związków organicznych oraz odorów, które pochodzą głównie z przemysłowych gazów odlotowych, aby była skuteczna, musi być niestety procesem złożonym. Dotychczas opracowane technologie usuwania mieszanin lotnych związków organicznych z powietrza i ich neutralizacji można podzielić na trzy grupy – są to metody: fizyczne, chemiczne i biologiczne (tab. 5.3). Do usuwania zanieczyszczeń z powietrza można zasadniczo zastosować dwie techniki. Zależy to głównie od rodzaju zastosowanych procedur. Pierwszą z nich jest transferowanie i koncentracja zanieczyszczeń do fazy ciekłej. Tę metodę stosuje się w kondensacji, absorpcji czy scrubbingu lub w fazie stałej na drodze adsorpcji. Druga metoda wiąże się z rozkładem cząsteczek na drodze termicznego lub katalitycznego utleniania, a jest nią spalanie lub, jako metoda najbardziej ekologiczna, degradacja zanieczyszczeń przez mikroorganizmy. Wytwarzają się na tej drodze nieszkodliwe produkty uboczne (Smet, van Langenhove, 1998, 273-284; Spigno i in., 2003, 739-746).

W tabeli 5.3 przedstawiono podział metod stosowanych do oczyszczania gazów.

Tabela 5.3. Zestawienie metod oczyszczania gazów (opracowanie własne)

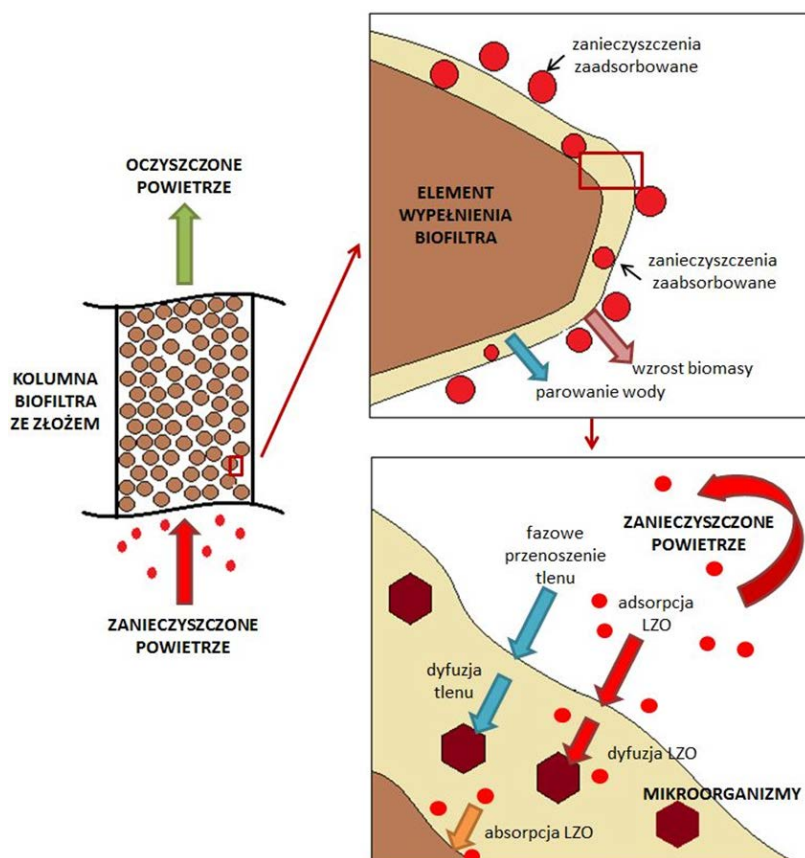
Metody oczyszczania powietrza odlotowego z odorantów		
fizyczne	chemiczne	biologiczne
– kondensacja – absorpcja – adsorpcja	– spalanie – strącanie – utlenianie	– biofiltracja – bioskrubery – bioreaktory membranowe – bioreaktory trójfazowe

Poddawanie obróbce fizycznej lub chemicznej przemysłowych gazów odlotowych wymaga użycia znacznych ilości chemikaliów z równoczesnym wytworzeniem odpadów poprocesowych. Odpady te nadal wymagają utylizacji. W przypadku metod biologicznych oczyszczanie gazów odlotowych nie wymaga szczególnie wysokich nakładów inwestycyjnych i operacyjnych. Niemniej zapewnione są przy tym wysoka skuteczność oczyszczania oraz ochrona środowiska. Zastosowanie metod opartych na naturalnej zdolności mikroorganizmów do rozkładu związków tworzących substancje zapachowe oraz toksycznych zanieczyszczeń przemysłowych i komunalnych sprawia, że oczyszczanie odbywa się w dość łagodnych warunkach – zwykle w temperaturze nieznacznie odbiegającej od temperatury otoczenia i w ciśnieniu atmosferycznym (Attaway i in., 2001, 316-325; Horel, Schiewer, 2016, 106-114; Kasperczyk, Urbaniec, 2015, 971-976).

5.4. Biofiltracja jako ekologiczna metoda oczyszczania gazów złoonych

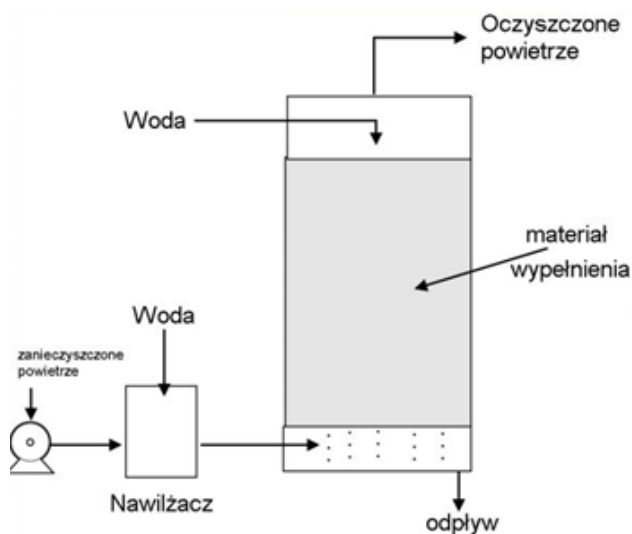
W trakcie procesu biofiltracji zachodzą wielostopniowe zmiany fizyczne oraz biologiczne. Zostały one schematycznie przedstawione na rysunku 5.1.

Biofiltracja to proces ciągły, polegający na oczyszczaniu powietrza z zanieczyszczeń pochodzących z gazów odlotowych, gdzie eliminacja polutantów odbywa się z użyciem biofiltrów, które zbudowane są przede wszystkim z biofilmu utworzonego przez mikroorganizmy zasiedlające porowate wypełnienie (złoże). W pierwszym etapie procesu dochodzi do adsorpcji cząstek zanieczyszczeń zawartych w doprowadzonym gazie na powierzchni ciekłej biowarstwy, tzw. biofilmu. Biofilm pokrywa warstwę użytego złoża. Zanieczyszczenia znajdujące się w fazie ciekłej mają wówczas bezpośredni kontakt z biofilmem. Są one tam poddane rozkładowi przez mikroorganizmy. W wyniku tego procesu dochodzi do wytworzenia wody, dwutlenku węgla oraz biomasy, która umożliwia dalszy rozwój kolonii mikroorganizmów. Wpływa to na znaczny wzrost efektywności biofiltracji.



Rysunek 5.1. Ogólny mechanizm biofiltracji konwencjonalnej (Marycz, 2020)

Materiał filtracyjny, na którym w procesie immobilizacji osadzają się bakterie, może być zarówno pochodzenia naturalnego (komposty, torf, gleba, słoma, chrust, żużel wulkaniczny), jak i sztucznego (polistyren piankowy, kruszywo ceramiczne, kulki szklane i polistyrenowe). Efektywną filtrację można osiągnąć, stosując również mieszaninę z wymienionych materiałów, które dodatkowo uzupełnia się surowcami polepszającymi parametry przepływowe złoża, takimi jak: kora, korzeń wrzośca, perlit czy troostyt (Karcz, Osóch, 2009, 44-46). Degradacja lotnych związków organicznych odbywa się wewnątrz komórek mikroorganizmów. W procesie związki wielkocząsteczkowe są hydrolizowane z użyciem enzymów wydzielanych przez zasiedlone bakterie. Zanieczyszczenia przenikają do wnętrza komórki na dwa sposoby. Pierwszy z nich polega na rozpuszczeniu w wodzie związków chemicznych poprzez błony półprzepuszczalne na drodze dyfuzji swobodnej lub dyfuzji wspomagananej w procesie osmozy. Druga metoda wykorzystuje przede wszystkim powinowactwo substancji lipofilowych do lipidów lub fosfolipidów budujących błony komórkowe. Proces biodegradacji byłby jednak utrudniony bez wykorzystania enzymów w roli katalizatorów. Pod ich wpływem zaadsorbowane zanieczyszczenia przekształcane są w substancje przyjazne dla środowiska. Proces polega na degradowaniu trujących związków, głównie do dwutlenku węgla i wody. Dodatkowym produktem ubocznym jest biomasa, którą można wykorzystać jako nietoksyczny kompost. Przeprowadzone badania wskazują, że łatwiej zachodzi biodegradacja związków zawierających połączenia tlenowe, w porównaniu do węglowodorów pierścieniowych i cyklicznych oraz ich pochodnych, takich jak anilina czy styren. Skuteczność oczyszczania gazów mieści się w przedziale od 40 % do 100 % i zależy od rodzaju zanieczyszczeń.

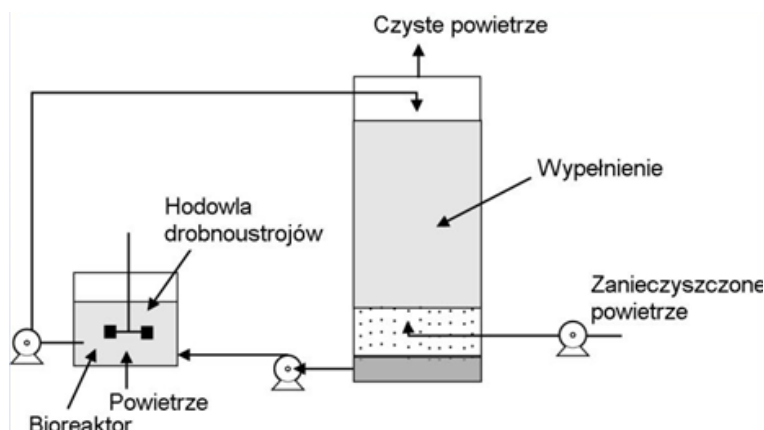


Rysunek 5.2. Schemat bioreaktora kolumnowego, niezraszanego (https://chem.pg.edu.pl/documents/175361/28234441/wyklad_12.pdf)

Biofiltracja obecnie wykorzystywana jest w wielu gałęziach przemysłu spożywczego, chemicznego czy paliwowego, np. w zakładach przetwórstwa, w fabrykach, lakierniach i odlewniach (Chmiel i in., 2005, 442-445; Kauselya i in., 2015, 1-8; Lebrero i in., 2014, 93-100). Szczególne zastosowanie biofiltracji znajduje w zakładach gospodarki komunalnej, takich jak: składowiska odpadów, kompostownie czy oczyszczalnie ścieków komunalnych i przemysłowych. Stosowanie biofiltrów podczas obróbki odpadów jest korzystne głównie ze względu na niskie koszty zarówno budowy, jak i eksploatacji. Istnieje możliwość wydajnego oczyszczania dużych ilości powietrza zanieczyszczonego odorantami o niskich stężeniach, a podczas całego procesu nie powstają odpady wtórne. Ponadto istnieje możliwość stosowania różnych materiałów filtracyjnych, również z odzysku, oraz różnorodnych szczepów mikroorganizmów. Można także zagospodarować zużyty w procesie technologicznym materiał filtracyjny. Biofiltracja ma również swoje ograniczenia. Należą do nich np. pogorszenie wydajności podczas oczyszczania powietrza o znacznej koncentracji zanieczyszczeń czy trudności w kontrolowaniu wilgotności i pH procesu. Ponadto niektóre zanieczyszczenia technologiczne mogą działać toksycznie na populacje mikroorganizmów zasiedlających biofiltr. Biofiltry wymagają także dość długiego okresu adaptacji drobnoustrojów do biodegradacji LZO (Dziaczek, Wieczorek, 2013, 531-532).

5.5. Bioskrubery – płynne biofiltry

Bioremediacja zanieczyszczeń z fazy gazowej z użyciem bioskruberów odbywa się w bardzo zbliżony sposób do tego z użyciem biofiltra. Tu również proces odbywa się przy udziale populacji mikroorganizmów. Biofilm w tym przypadku nanosi się na wypełnienie, takie jak: metale, szkło, ceramika czy tworzywa sztuczne. Ponadto tożsamą florę bakteryjną rozprasza w całej objętości fazy ciekłej. Zasadniczą różnicą pomiędzy bioskruberami a biofiltrami jest separacja procesu absorpcji gazu od biodegradacji. Proces absorpcji zwykle przebiega w kolumnach upakowanych złożem (takim jak w przypadku biofiltra) lub w wieżach natryskowych. Bioskrubery składające się z warstwy mikroorganizmów osadzonych na materiale filtracyjnym działają podobnie jak biofiltry. Główną różnicą jest większa zdolność do oczyszczania lotnych związków organicznych o wyższych stężeniach. W efekcie można zmniejszyć wymaganą powierzchnię użytkową instalacji. Bioskrubery lepiej sprawdzają się również w procesach eliminacji H_2S i NH_3 oraz halogenopochodnych alkilowych lub arylowych. Niewątpliwie zaletą tej metody jest możliwość usuwania zanieczyszczeń o wyższych stężeniach w porównaniu z klasycznymi biofiltrami oraz relatywnie prosta kontrola parametrów procesu, m.in.: pH oraz przepływu oczyszczanych gazów. Niemniej istnieją również wady bioskruberów. Zaliczyć do nich można duże zużycie wody podczas degradacji zanieczyszczeń niepolarnych oraz wyższe koszty inwestycyjne i eksploatacyjne niż w przypadku biofiltra (Pawłowska, Zdeb, 2009, 191-198; Warych, 2001, 58-67).



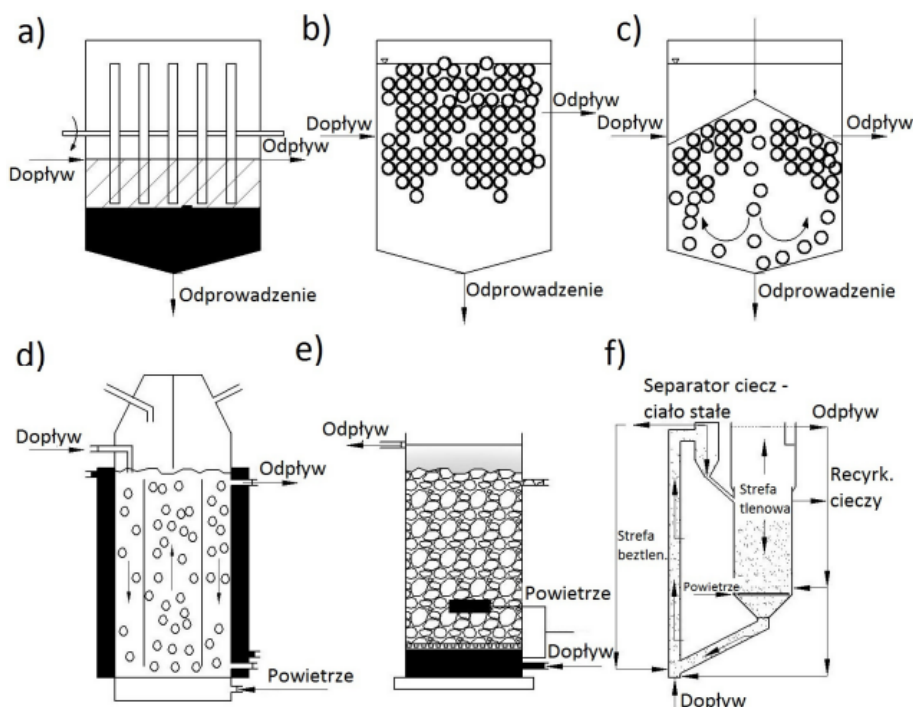
Rysunek 5.3. Schemat bioskrubera z kolumną (https://chem.pg.edu.pl/documents/175361/28234441/wyklad_12.pdf)

5.6. Bioreaktory membranowe

Bioreaktory te należą do szczególnej grupy urządzeń chemicznych. Aby mogły być wykorzystywane do hodowli drobnoustrojów, muszą spełnić szereg wymagań technologicznych. Przede wszystkim muszą zapewniać odpowiednie środowisko, często sterylne, oddzielone od otoczenia. Ich zadanie polega w głównej mierze na namnażaniu biomasy oraz wytwarzaniu metabolitów. Można wyróżnić bioreaktory wykorzystywane do hodowli wglębnej, do hodowli na stałym podłożu oraz z unieruchomionym materiałem biologicznym (Bednarski, Fiedurek, 2007). Aby immobilizować organizmy, zwykle stosuje się metody sorpcyjne, polegające na zamykaniu w siatce polimeru, oraz metody agregacji. Wśród typów bioreaktorów najczęściej stosowane są reaktory ze złożem nieruchomym bądź ze złożem cyrkulującym. Innym typem reaktorów są urządzenia fluidalne typu ciecz-ciało stałe czy trójfazowe gaz-ciecz-ciało stałe. Rozwiązania konstrukcyjne reaktorów z unieruchomioną biomasą przedstawiono na rysunku 5.4 (Bednarski, Fiedurek, 2007).

Biofilmy bakteryjne to wielokomórkowe zbiorowiska, w których komórki są rozmieszczone obok siebie i otoczone substancją zewnątrzkomórkową nazywaną glikokaliksem. Biofilmy w reaktorze mogą być zamieszkiwane przez jeden rodzaj bakterii bądź, co zdarza się częściej, tworzyć mieszaninę różnych społeczności komórek. Występują tam filogenetycznie różnorodne społeczności, ale także takie, gdzie jedna lub ograniczona liczba komórek będzie dominowała liczebnie i funkcjonalnie. Sam proces formowania biofilmu obejmuje zróżnicowane etapy: odwracalne, następnie nieodwracalne przyłączenie do powierzchni, wstępne formowanie mikrokolonii, dojrzewanie, starzenie oraz różnicowanie się mikrokolonii, a ostatecznie rozpad biofilmu i powstawanie komórek rozproszonych (Labatte i in., 2004, 692-698). Biofilm określa się pod względem składu mikrobiologicznego, jego ekspansji objętościowej lub dostępu substratów. Wynika to zarówno z rodzaju mikroorganizmów w biofilmie,

jak i ich przestrzennego umiejscowienia oraz dynamicznej równowagi pomiędzy organizmami (González-Brambila i in., 2006, 5268-5281).



Rysunek 5.4. Przykładowe rozwiązania konstrukcyjne bioreaktorów z warstwą biofilmu: a) rotacyjny reaktor dyskowy, b) złożo ruchome (proces beztlenowy), c) złożo ruchome (proces tlenowy), d) air – lift, e) złożo nieruchome, f) złożo fluidyzacyjne (Bednarski, Fiedurek, 2007)

Zaletą biofilmu jest umiejętność adaptacji do różnych warunków takich jak np. duże siły ścinające. W związku z tym próby usuwania nadmiarowego biofilmu poprzez zwiększenie natężenia przepływu wody, zrywanie biofilmu za pomocą pęcherzyków gazu, intensywne mieszanie ciągłe czy mieszanie przerywane następujące w przerwie procesu realizowanego w warunkach niskich sił ścinających bywają nieskuteczne (Pellicer-Nàcher i in., 2013, 465-471). Kontrola grubości biofilmu jest bez wątpienia jednym z najtrudniejszych aspektów realizacji zadań z jego wykorzystaniem.

Metoda dostarczania zanieczyszczonych gazów do warstwy biofilmu może wpływać zarówno na skład konsorcjum mikroorganizmów, jak i kinetykę przemian biochemicznych. Największym ograniczeniem w dozowaniu gazów w całej objętości cieczy jest zwykle niska rozpuszczalność wielu z nich w środowisku wodnym. Powstaje wówczas układ heterogeniczny ciecz-gaz. Jest on szczególnie niekorzystny w przypadku biodegradacji substancji lotnych, które desorbują do gazu. W bioreaktorach membranowych z warstwą biofilmu gaz może być doprowadzony przez membranę.

Wyszczególniono klasyfikację systemów, w których biofilm jest unieruchamiany na membranie z równoczesnym wykorzystaniem membrany do precyzyjnego dozowania substratów. Rozróżniono bioreaktory z warstwą biofilmu napowietrzane membranowo (MABR) z transportem powietrza przez membranę – tlen dyfunduje wówczas przez membranę do biofilmu, gdzie następuje utlenianie zanieczyszczeń doprowadzonych od strony powierzchni biofilmu. Następnie biofiltry membranowe – gaz odpadowy przepływa przez membranę, składniki lotne, np. propan czy toluen, dyfundują przez membranę do biofilmu, w którym przebiega proces ich biodegradacji. Trzecią grupę stanowią ekstrakcyjne bioreaktory membranowe (EMB) – składniki, jak np. fenol, chloronitrobenzen, dichloroanilina, trichloroetan czy związki azotowe zawarte w zanieczyszczonym ciekłym medium, są selektywnie transportowane przez membranę litą do biofilmu, gdzie przebiega proces biodegradacji. Pod względem konstrukcyjnym stosowane są najczęściej membrany kapilarne, zwłaszcza zamknięte, z możliwą cyrkulacją (Martin, Nerenberg, 2012, 83-94).

Dominują membrany hydrofobowe (np. z politetrafluoroetyleny, polietyleny, polichlorku winylu, polipropyleny, polisulfonu), mikroporowate. Stosuje się również membrany lite, np. z polidimetylosiloksanu, lub membrany kompozytowe (Casey i in., 1999, 203-215). Z uwagi na szybkość dyfuzji zarówno membrany lite, jak i warstwa separująca membran kompozytowych powinny być jak najcieńsze.

5.7. Populacja mikroorganizmów w biodegradacji

Wydajność procesu biodegradacji w dużej mierze zależy od dynamiki złoża, która bezpośrednio uzależniona jest od aktywności flory bakteryjnej kolonizującej materiał wypełnienia. Zasiedlanie złoża mikroorganizmami zdolnymi do remediacji zanieczyszczeń gazowych powinno być obfite i zróżnicowane biologicznie. Wytwarzanie biofilmu zwykle odbywa się na zasadzie zaszczepu lub na drodze adaptacji. Optymalna grubość biofilmu wynosi od kilku mikrometrów do nawet 1 cm – najczęściej obserwuje się warstwy nie grubsze niż 1 mm. Przyrost warstw biofilmu powoduje wzrost jego aktywności. Z drugiej strony nadmierny przyrost warstwy biofilmu utrudnia dyfuzję substancji odżywczych, co dezaktywuje (inhibituje) aktywność biologiczną (Kiepuski, 2001, 87-94; Pasternak, 2011, 121-125). W tabeli 5.4 przedstawiono przykładowe LZO wraz z mikroorganizmami zdolnymi do ich biodegradacji.

Kolonie mikroorganizmów traktują zanieczyszczenia organiczne jako rodzaj swoistego pożywienia, które jest źródłem niezbędnego im do życia węgla – pozostałe makro- i mikroelementy bakterie pozyskują ze złoża. Substancje odżywcze mogą być dostarczane w postaci stałej lub rozpuszczonej w wodzie, szczególnie w przypadku, gdy warstwa filtracyjna jest uboga w składniki mineralne. Do najczęściej używanych soli mineralnych należą: KH_2PO_4 , KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , CaCl_2 , MgSO_4 , MnSO_4 czy FeSO_4 (Kasperczyk i in., 2014, 1309-1314). Oprócz pokarmu mikroorganizmy do prawidłowego rozwoju potrzebują optymalnych parametrów operacyjnych, takich jak: temperatura, pH czy wilgotność złoża.

Tabela 5.4. Wybrane gatunki mikroorganizmów zdolnych do degradacji określonych zanieczyszczeń (opracowanie własne)

Typ zanieczyszczenia	Rodzaj mikroorganizmów wykorzystywanych w biodegradacji LZO i odorów
Aceton	<i>Rhodococcus</i> sp., <i>Corynebacterium</i> sp.
Amoniak	<i>Pseudomonas</i> , <i>Arthrobacter</i> , <i>Nitrosomonas</i>
Benzen	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>Phanerochaete chrysosporium</i>
Dichlorometan	<i>Hyphomicrobium</i> sp.
Etanol	<i>Candida guilliermondii</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>
Fenol	<i>Pseudomonas putida</i>
Siarkowodór	<i>Chlorobium limicola</i> , <i>Thiobacillus</i> sp.

Właściwy dobór optymalnych warunków życia flory bakteryjnej wpływa bezpośrednio na jej efektywność w procesie usuwania zanieczyszczeń (Mudliar i in., 2010, 1039-1054). Ze względu na preferencje temperaturowe wyróżnić można trzy typy mikroorganizmów: krioofilowe, termofilowe i mezofilowe. W rzeczywistości większość procesów przetwarzania gazów odlotowych odbywa się w zakresie mezofilowym (15 °C - 40 °C), lecz temperatura gazów odlotowych jest często wyższa, zatem bioreaktory działają sprawnie również w warunkach termofilowych (> 45 °C) lub krioofilowych (< 15 °C) (Easter i in., 2005, 93-104). Dla bakterii mezofilowych wyższa temperatura oznacza szybszy wzrost (optimum w temperaturze ok. 37 °C), a w zakresie 20 °C - 40 °C ich aktywność biologiczna podwaja się przy każdorazowym wzroście temperatury o 10 °C (Mudliar i in., 2010, 1039-1054). Optymalny wzrost mikroorganizmów obserwowany jest w zakresie pH od 5 do 9, natomiast ich największa aktywność przypada na pH pomiędzy 7 a 8. Stabilność kwasowości środowiska zapewnia wysoką wydajność procesu usuwania zanieczyszczeń – fluktuacje większe niż $\Delta \text{pH} = 2\text{-}3$ jednostki są szkodliwe dla drobnoustrojów (Mudliar i in., 2010, 1039-1054). Dodatkowo bakterie aerobowe potrzebują tlenu do przeprowadzania przekształceń metabolicznych, dlatego jego zawartość w strumieniu gazu powinna wynosić między 5 % a 15 %. Zauważyć należy, że optymalna wilgotność złoża powinna zawierać się w zakresie od 40 % do 60 %, gdyż dla zanieczyszczeń, które są dobrze rozpuszczalne w wodzie, wilgotność złoża jest istotnym parametrem procesu biodegradacji. Podkreślić należy, iż usuwanie zanieczyszczeń słabo rozpuszczalnych w wodzie odbywa się w zewnętrznych warstwach biofilmu pokrywającego materiał wypełnienia ze względu na utrudniony proces dyfuzji. Wydłuża to czas bezpośredniego kontaktu zanieczyszczonego gazu ze złożem, co pozwala na efektywną eliminację substancji hydrofobowych. Spadek szybkości biodegradacji może być wynikiem niedoboru wody. Jednocześnie jej nadmiar może hamować dyfuzję tlenu oraz hydrofobowych składników w głąb biofiltra, co prowadzić może do powstawania obszarów beztlenowych, które spowalniają biodegradację. Miejscowe przesuszanie złoża wynika z egzotermicznego charakteru procesu utleniania biologicznego, co bezpośrednio powoduje nierównomierne rozprowadzanie gazu

w złożu. W celu zapewnienia stałej wilgotności w komorze biofiltracyjnej stosuje się dysze natryskowe (Easter i in., 2005, 93-104; Singh, Ward, 2005, 113).

Liczba mikroorganizmów zasiedlających określoną jednostkę powierzchni jest ograniczona, a efektywność warstwy biologicznej zależy od grubości biofilmu. Przekroczenie określonych wartości grubości powoduje, że część biofilmu przylegającego bezpośrednio do podłoża staje się nieaktywna, głównie z powodu ograniczeń w transporcie biomasy i związanym z tym brakiem dostępu do wody i substancji odżywczych. W takiej sytuacji mikroorganizmy pierwotne stanowią niewielki procent całej populacji, a główną rolę w procesie biodegradacji zaczynają odgrywać mikroorganizmy wtórne. Wymieranie mikroorganizmów i powstawanie nowych szczepów związane jest nie tylko z utrudnionym dostępem do związków organicznych, które stanowią materiał budulcowy i źródło energii, oraz związków mineralnych, ale wiąże się także z procesami drapieżnictwa, które regulują skład populacji i liczebność bakterii w złożu.

Podsumowanie i wnioski

Zapachowa jakość powietrza atmosferycznego jest obecnie prawnie chroniona w kilkunastu krajach na świecie. Doświadczenia wykazały, że w skuteczny sposób można zapobiegać ponadnormatywnym stężeniom odorów w środowisku. Wprowadzone regulacje były wielokrotnie modyfikowane na podstawie długookresowych obserwacji skutków ich wprowadzenia oraz wyników prowadzonych projektów badawczych.

Dotychczas opublikowane prace pokazały, że niektóre substancje zapachowe (przede wszystkim te o właściwościach drażniących) mogą powodować dolegliwości chorobowe wśród osób narażonych na ich oddziaływanie. Dochodzi do stymulacji nerwu trójdzielnego, czego wynikiem jest podrażnienie błon śluzowych nosa (katar), gardła (ból lub drapanie w gardle), oczu (łzawienie) oraz inicjacja reakcji obronnych organizmu ze strony dróg oddechowych człowieka (kaszel, duszności, płytkie oddechy).

Tymczasem objawy psychosomatyczne, takie jak: bezsenność, ataki paniki, światłowstręt czy spadek sprawności psychofizycznej, są w dużej mierze uwarunkowane cechami osobowości danej osoby, stresem wynikającym np. z narażenia na nieprzyjemne zapachy oraz ogólnymi problemami dnia codziennego.

Analiza badań przeprowadzonych w laboratoriach oraz na terenie obiektów technologicznych wykorzystujących tę technologię wskazuje, że zastosowanie procesu biofiltracji jako metody eliminującej odoranty wiąże się z licznymi korzyściami. Poza tym jest to metoda stosunkowo nieskomplikowana technologicznie i nie wymaga ponadnormatywnych nakładów finansowych w fazie eksploatacji.

Niemniej należy pamiętać, że kluczowe jest tutaj zachowanie reżimu technologicznego, czyli kontrola takich parametrów procesu jak temperatura panująca

wewnątrz złoża, optymalny poziom wilgotności oraz optymalny strumień objętości odorantów przepływający przez złożo biofiltracyjne.

Podsumowując powyższe rozważania, biofiltracja doskonale wpisuje się w proces zrównoważonego rozwoju w zakresie inżynierii środowiska w obszarze neutralizacji zapachów złowonnych. Jednocześnie jest to metoda praktycznie bezodpadowa – zużyte złożo filtracyjne pochodzenia organicznego można wykorzystać ponownie np. jako nawóz do zastosowań w rolnictwie – co ma niebagatelny wpływ na ochronę środowiska.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Atkinson, R. (2000), Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, 34, 2063-2101.
2. Attaway, H., Gooding, C.H., Schmidt, M.G. (2001), Biodegradation of BTEX vapors in a silicone membrane bioreactor system, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 26, 316-325.
3. Bednarski, W., Fiedurek, J. (red.), (2007), *Podstawy biotechnologii przemysłowej*, WNT, Warszawa.
4. Białaczewski, L. (2005), Nagroda Nobla za rok 2004: odkrycie genów receptorów węchowych, *Otorynolaryngologia*, 4, 163-168.
5. Casey, E., Glennon, B., Hamer, G. (1999), Review of membrane aerated biofilm reactors, *Res. Conserv. Recycling*, 27, 1-2, 203-215, DOI: 10.1016/S0921-3449(99)00007-5.
6. Cetin, E., Odabasi, M., Seyfioglu, R. (2003), Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery, *Sci. Total Environ.*, 312, 103-112.
7. Chmiel, K., Jarzębski, A.B., Palica, M.B. (2005), Biofiltracja lotnych związków organicznych, *Przem. Chem.*, 84, 442-445.
8. Curtis, L., Rea, W., Smith-Willis, P., Fenyves, E., Pan, Y. (2006), Adverse health effects of outdoor air pollutants, *Environ. Int.*, 32, 815-830.
9. Cyprowski, M., Krajewski, J.A. (2003), Czynniki szkodliwe dla zdrowia występujące w oczyszczalniach ścieków komunalnych, *Med. Pr.*, 54, 73-80.
10. Dziaczek, M., Wieczorek, A. (2013), Badania sprawności oczyszczania strumienia powietrza zanieczyszczonego o-ksylenem w kolumnie ze złożem syntetycznym, *Inż. Ap. Chem.*, 52, 531-532.
11. Easter, C., Quigley, C., Burrowesa, P., Witherspoon, J., Apgar, D. (2005), Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems, *Chem. Eng. J.*, 113, 93-104.
12. Estrada, J.M., Rodríguez, E., Quijano, G., Munoz, R. (2012), Influence of gaseous VOC concentration on the diversity and biodegradation performance of microbial communities, *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 35, 1477-1488.

13. González-Brambila, M., Monroy, O., López-Isunza, F. (2006), Experimental and theoretical study of membrane-aerated biofilm reactor behavior under different modes of oxygen supply for the treatment of synthetic wastewater, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 16, 5268-5281, DOI: 10.1016/j.ces.2006.03.049.
14. Gopinath, M., Pulla, R.H., Rajmohan, K.S., Vijay, P., Muthukumaran, C., Gurunathan, B. (2018), Bioremediation of Volatile Organic Compounds in Biofilters, *Bioremediation: Applications for Environmental Protection and Management*, ISBN 978-981-10-7485-1, 302-330.
15. Horel, A., Schiewer, S. (2016), Impact of VOC removal by activated carbon on biodegradation rates of diesel, syntroleum and biodiesel in contaminated sand, *Sci. Total Environ.*, 573, 106-114.
16. https://chem.pg.edu.pl/documents/175361/28234441/wyklad_12.pdf.
17. Jachnik, I. (2017), Prawne aspekty ochrony zapachowej jakości powietrza, *Przeg. Prawa Rolnego*, 20, 149-163.
18. Karcz, J., Osóch, M. (2009), Biofiltracja gazów odlotowych w kolumnie ze złożem naturalnym, *Inż. Ap. Chem.*, 48, 44-46.
19. Kasperczyk, D., Urbaniec, K. (2015), Application of a compact trickle-bed bioreactor to the biodegradation of pollutants from the ventilation air in a copper-ore mine, *J. Clean. Prod.*, 87, 971-976.
20. Kasperczyk, D., Urbaniec, K., Barbusiński, K. (2014), Removal of pollutants from the air in a copper-ore mine using a compact trickle-bed bioreactor, *Chem. Eng. Trans.*, 39, 1309-1314.
21. Kauselya, K., Narendiran, R., Ravi, R. (2015), Biofiltration Emerging Technology for Removal of Volatile Organic Compounds (VOC's) – A Review, *Int. J. Environ. Bioenerg.*, 10, 1-8.
22. Kiepuski, J. (2001), Zastosowanie szczepów bakteryjnych w oczyszczaniu ścieków, odpadów i gruntów, *Inż. Eko.*, 4, 87-94.
23. Krzyżewska, I., Kozara, A. (2016), Nowoczesna metoda detekcji związków chemicznych, *Enos (elektroniczny nos)*, LAB 21, 20-28.
24. Labbate, M., Queck, S.Y., Koh, K.S., Rice, S.A., Givskov, M., Kjelleberg, S. (2004), Quorum sensing-controlled biofilm development in *Serratia liquefaciens* MG1, *J. Bacteriol.*, 186(3), 692-698.
25. Lahel, A., Fanta, A.B., Sergienko, N., Shakya, M., Lopez, M.E., Behera, S.K., Rene, E.R., Park, H.S. (2016), Effect of process parameters on the bioremediation of diesel contaminated soil by mixed microbial consortia, *Int. Biodeter. Biodegr.*, 113, 375-385.
26. Lebrero, R., Estrada, J.M., Munoz, R., Quijano, G. (2014), Deterioration of organic packing materials commonly used in air biofiltration: Effect of VOC-packing interactions, *J. Environ. Manage.*, 137, 93-100.
27. Makles, Z., Galwas-Zakrzewska, M. (2005), Złowne gazy w środowisku pracy, *Bezpieczeństwo Pracy*, 14.
28. Martin, K.J., Nerenberg, R. (2012), The membrane biofilm reactor (MBfR) for water and wastewater treatment: Principles, applications, and recent developments, *Biores. Technol.*, 122, 83-94, DOI: 10.1016/j.biortech. 2012.02.110.
29. Marycz, M. (2020), Zastosowanie naturalnych i syntetycznych wypełnień w biofiltrach konwencjonalnych oraz w biofiltrach ze złożem zraszanym, *Laborant*.
30. Mudliar, S., Giri, B., Padoley, K., Satpute, D., Dixit, R., Bhatt, P., Pandey, R., Juwarkar, A., Vaidya, A. (2010), Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review, *J. Environ. Manage.*, 91, 1039-1054.
31. Nielsen, D.R., Daugulis, A.J., McLellan, P.J. (2007), Dynamic simulation of benzene vapor treatment by a two-phase partitioning bioscrubbers: Part I: Model development, parameter estimation, and parametric sensitivity, *Biochem. Eng. J.*, 36, 239-249.

32. Pasternak, G. (2011), Bioreaktory oraz ich zastosowanie w inżynierii i ochronie środowiska, *J. Ecol. Health.*, 15, 121-125.
33. Pawłowska, M., Zdeb, M. (2009), Porównanie efektywności mikrobiologicznego odsiarczania biogazu w bioskruberach i biofiltrach z warstwą nawadnianą, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 1*, 191-198.
34. Pellicer-Nàcher, C., Domingo-Félez, C., Lackner, S., Smets, B.F. (2013), Microbial activity catalyzes oxygen transfer in membrane-aerated nitrifying biofilm reactors, *J. Membr. Sci.*, 446, 465-471, DOI: 10.1016/j.memsci.2013.06.063.
35. Rumchev, K., Spickett, J., Bulsara, M., Phillips, M., Stick, S. (2004), Association of domestic exposure to volatile organic compounds with asthma in young children, *Thorax*, 59, 746-751.
36. Singh, A., Ward, O. (2005), Microbiology of bioreactor for waste gas treatment. W: Shareefdeen, Z., Singh, A. (Eds), *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*, Springer Verlag, Berlin, 113.
37. Smet, E., van Langenhove, H. (1998), Abatement of volatile organic sulfur compounds in odorous emissions from the bio-industry, *Biodegradation*, 9, 273-284.
38. Sówka, I. (2011), Metody identyfikacji odorotwórczych gazów emitowanych z obiektów przemysłowych, *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej* 90, ISSN 0084-2869, 7-8.
39. Spigno, G., Pagella, C., Fumi, M.D., Molteni, R., De Faveri, D.M. (2003), VOCs removal from waste gases: Gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger*, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 739-746.
40. Warych, J. (2001), Biooczyszczanie gazów odlotowych, *Inż. Eko.*, 4, 58-67.

Ecological methods of odor reduction

Abstract: The changing climate, constantly increasing industrial development, and developing economy force the legislator to raise air protection requirements. However, it is important not only to remove toxic compounds, but also those that reduce the quality of life. Such pollutants include, among others, odor-producing compounds. For the process to be both effective and have an ecological effect, it seems most reasonable to conduct these processes using biological methods. Biofilters and bioscrubbers are gaining popularity because they provide excellent results, are simple and relatively cheap methods, and are part of closed-circuit technologies.

Keywords: bioreactors, filtration, scrubbers, odors

Rozdział 6

Analityka molekularna mikroorganizmów w ściekach komunalnych

**Anna GROBELAK¹, Aneta KOWALSKA², Klaudia CAŁUS-MAKOWSKA¹
Aleksandra WYPART-PAWUL¹, Estera BAOR¹, Daria SŁAWCZYK¹
Paulina SZUNIEWICZ¹, Karolina CZERWIŃSKA²**

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska

² Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie, Wydział Nauk Ścisłych,
Przyrodniczych i Technicznych
anna.grobelak@pcz.pl

Streszczenie: Analityka molekularna mikroorganizmów w ściekach komunalnych jest kluczowym elementem badań nad zanieczyszczeniami środowiska i zdrowiem publicznym. W rozdziale omówiono zaawansowane metody molekularne, takie jak PCR, sekwencjonowanie DNA i metagenomikę, stosowane do identyfikacji i analizy mikroorganizmów w ściekach. Techniki PCR umożliwiają szybkie wykrywanie patogenów poprzez amplifikację DNA. Sekwencjonowanie DNA identyfikuje szerokie spektrum mikroorganizmów, w tym te trudne do hodowli. Metody metagenomiczne analizują cały genom mikrobiologiczny, dostarczając danych o strukturze i funkcji mikrobiomu ścieków, co pozwala na identyfikację genów oporności na antybiotyki. W rozdziale podkreślono znaczenie monitorowania mikroorganizmów w kontekście oceny skuteczności procesów oczyszczania ścieków. Techniki molekularne pozwalają na śledzenie zmian w składzie mikrobiologicznym ścieków podczas różnych etapów oczyszczania, co prowadzi do optymalizacji tych procesów. Wnioski wskazują na konieczność integracji technik molekularnych z tradycyjnymi metodami mikrobiologicznymi, aby uzyskać pełny obraz stanu mikrobiologicznego ścieków. To podejście umożliwia lepsze zarządzanie jakością wody i zapobieganie zagrożeniom dla zdrowia publicznego i środowiska. Zaawansowane metody molekularne przyczyniają się do poprawy oczyszczania ścieków i ochrony zdrowia publicznego przez wczesne wykrywanie patogenów i szkodliwych mikroorganizmów.

Słowa kluczowe: analityka molekularna, ścieki komunalne, PCR, sekwencjonowanie DNA, metagenomika, patogeny, geny oporności na antybiotyki

Wprowadzenie

Współczesne wyzwania związane z ochroną środowiska oraz zdrowia publicznego wymagają zaawansowanych metod badawczych do identyfikacji i monitorowania zanieczyszczeń. Wśród licznych zagrożeń mikroorganizmy obecne w ściekach komunalnych stanowią istotny problem, zarówno dla ekosystemów wodnych, jak i dla zdrowia ludzkiego. Patogeny ludzkie, powodujące poważne infekcje, a nawet

śmierć, stanowią jedno z głównych zagrożeń dla globalnego zdrowia publicznego. Do patogenów tych zalicza się bakterie (np. enterokrwotoczne *E. coli* (EHEC), *Campylobacter spp.*, *Salmonella spp.*), wirusy (np. wirusy grypy, wirusy zapalenia wątroby, rotawirusy, wirusy Norwalk), pierwotniaki (np. *Giardia lamblia*, *Cryptosporidium parvum*) oraz pasożyty (np. glisty, *Ancylostoma*). Obecnie istnieje około 538 gatunków bakterii patogennych zakażających ludzi. Liczba ta jest znacznie wyższa niż liczba innych patogenów, takich jak wirusy (około 208 typów), pierwotniaki pasożytnicze (około 57 gatunków) oraz niektóre grzyby i robaki (Ramirez-Castillo i in., 2015, 307-334).

Tradycyjne metody mikrobiologiczne często okazują się niewystarczające w kontekście dynamicznie zmieniających się warunków środowiskowych oraz złożoności mikrobiologicznej ścieków. W związku z tym analityka molekularna, która obejmuje techniki takie jak PCR, sekwencjonowanie DNA oraz metagenomika, staje się kluczowym narzędziem w badaniach nad mikroorganizmami w ściekach komunalnych.

Analityka molekularna pozwala na precyzyjne i szybkie wykrywanie oraz identyfikację różnych mikroorganizmów, w tym patogenów, które mogą być trudne lub czasochłonne do hodowli w warunkach laboratoryjnych. Najbardziej podstawowa technika molekularna, jaką jest PCR (reakcja łańcuchowa polimerazy), umożliwia amplifikację specyficznych fragmentów DNA, co pozwala na wykrywanie nawet niewielkich ilości mikroorganizmów. Jest to szczególnie ważne w przypadku patogenów, które mogą wywoływać poważne choroby zakaźne. Sekwencjonowanie DNA z kolei dostarcza obszernych danych na temat różnorodności mikrobiologicznej w ściekach, co jest niezbędne do pełnego zrozumienia struktury i funkcjonowania mikrobiomu ścieków. Metody metagenomiczne, które analizują cały genom mikrobiologiczny bez konieczności hodowli, oferują szczególnie cenne informacje o funkcjach i potencjalnych zagrożeniach ze strony mikroorganizmów obecnych w ściekach. Dzięki metagenomice możliwe jest identyfikowanie genów oporności na antybiotyki, które mogą przenosić się na patogeny i stwarzać poważne zagrożenie dla zdrowia publicznego. Ponadto metody te umożliwiają monitorowanie zmian w składzie mikrobiologicznym ścieków podczas różnych etapów oczyszczania, co jest kluczowe dla optymalizacji tych procesów i zapewnienia wysokiej jakości oczyszczonej wody. Wczesne wykrywanie i identyfikacja mikroorganizmów pozwalają na szybką reakcję i wprowadzenie odpowiednich środków zaradczych, co jest ważnym elementem zapobiegania rozprzestrzenianiu się chorób oraz w epidemiologii. Dzięki zaawansowanym metodom molekularnym możliwe jest nie tylko lepsze zrozumienie struktury i funkcjonowania mikrobiomu ścieków, ale także opracowanie nowych strategii i technologii oczyszczania, które będą bardziej efektywne w usuwaniu szkodliwych mikroorganizmów. Celem pracy jest omówienie przeglądu zaawansowanych metod molekularnych stosowanych w analityce mikroorganizmów w ściekach komunalnych oraz omówienie praktycznych zastosowań tych metod w monitorowaniu i zarządzaniu zanieczyszczeniami.

6.1. Ścieki komunalne jako rezerwuár mikroorganizmów

Jednym z największych problemów współczesnych czasów jest rosnąca oporność bakterii na antybiotyki. Jest to dość problematyczne w leczeniu chorób na tle bakteryjnym u ludzi i zwierząt. Antybiotyki, które kiedyś działały skutecznie, dziś już nie są wystarczające. Od wielu lat problem narasta i jest wielkim zagrożeniem dla zdrowia publicznego. Komórki bakteryjne również ewoluowały i zaczęły wytwarzać mechanizmy obronne przed działaniem antybiotyku (Jastrząb i in., 2011, 12). Szerzenie się antybiotykooporności jest ściśle związane z obecnością genów oporności na ruchomych elementach genetycznych u bakterii, m.in. plazmidach. Te małe cząsteczki DNA są zdolne do przekazywania z jednej komórki do drugiej genów oporności na drodze horyzontalnego transferu genów. Wykorzystywane do tego procesy to koniugacja, transformacja i transdukcja. Aby dana komórka mogła zatrzymać nową informację genetyczną oraz aby ekspresja tego genu się powiodła, ważna jest obecność presji selekcyjnej w środowisku życia danej bakterii (Jastrząb i in., 2011, 12).

Tylko w obecności danego antybiotyku nastąpi presja. Bakteria za wszelką cenę będzie chciała przeżyć i zacznie syntetyzować odpowiednie białko. Produkcja określonych białek związanych z mechanizmem oporności wymaga wielkich nakładów energetycznych od komórki bakteryjnej (Jastrząb i in., 2011, 12).

Największym skupiskiem różnych komórek bakteryjnych, gdzie występuje możliwość rozprzestrzeniania się antybiotykooporności, są oczyszczalnie ścieków. Spowodowane jest to obecnością w ściekach patogenów zarówno ludzi, jak i zwierząt oraz obecnością antybiotyków. Do źródeł tych czynników zalicza się ścieki komunalne, przemysłowe, szpitalne, pochodzące z firm farmaceutycznych czy rzeźni (Popowska, 2017, 9). Przez obecność ścieków z różnych źródeł pochodzenia w reaktorach biologicznych zagęszczenie bakterii różnego pochodzenia jest bardzo duże. Warunki, jakie panują w reaktorze, są bardzo korzystne do rozmnażania się bakterii, gdzie dochodzi do wymiany informacji genetycznej między różnymi szczepami. W oczyszczalni ścieków oprócz różnych patogenów można stwierdzić obecność wszelakich antybiotyków, wobec czego konieczna presja środowiskowa jest zapewniona. Przyczynia się to do przenoszenia za pomocą plazmidów genów kodujących antybiotykooporność. Dlatego spotykane są również szczepy bakterii wieloopornych. Dany szczep posiada oporność na kilka antybiotyków (Jałowicki i in., 2016, 19; Popowska, 2017, 9).

Bakterie odporne, jak również antybiotyki, wraz z oczyszczonymi ściekami trafiają do rzeki lub gleby, a stamtąd rozprzestrzeniają się dalej w środowisku, co jest realnym zagrożeniem dla zdrowia publicznego (Popowska, 2017, 9; Przeniosło-Siwczyńska i in., 2015, 47). Antybiotyki, które od ponad 70 lat stanowiły główną broń w walce z zakażeniami, powoli zmniejszają skuteczność z powodu coraz większej oporności mikroorganizmów. Szczególne niebezpieczne zjawisko dotyczy gram-ujemnych pałeczek jelitowych i występuje w wyniku pojawienia się i rozprzestrzeniania szczepów wytwarzających karbapenemazy, czyli enzymy niszczące karbapenemy uznawane za leki „ostatniej szansy” (Szewczyk i in., 2020, 14). Oczyszczalnie ścieków są jednym

ze środowisk szczególnego rozprzestrzeniania się oporności na antybiotyki. Wiele badań naukowych potwierdza, że oczyszczalnie są jednym z ważniejszych rezerwuarów szerzenia się oporności. Wynika to z obfitości ścieków w różne gatunki mikroorganizmów, w tym patogeny, które posiadają geny antybiotykooporności, zawierające substancje antibakteryjne oraz bogate w substancje odżywcze (Sudlitz, 2020, 11).

6.2. Techniki molekularne oparte na reakcji PCR

Metody molekularne zyskują coraz większą popularność. Polegają one na wykrywaniu genów kodujących oporność na antybiotyki. Metody te oparte są na izolacji DNA chromosomalnego lub/i plazmidowego (Krawczyk, Kur, 2008, 21). Przegląd, klasyfikację i przykłady zastosowania zawarto w tabeli 6.1 (Zhang i in., 2021, 3551).

Tabela 6.1. Zestawienie technik molekularnych stosowanych w detekcji mikroorganizmów ze ścieków (Zhang i in., 2021, 3551)

Technika molekularna			Bakteria/geny
Techniki oparte o reakcję (PCR)	Multiplex-PCR (mPCR)		<i>Enteropathogens</i>
	Single qPCR		<i>Salmonella</i>
	Multiplex qPCR	Taqman sonda	<i>invA</i> gen z <i>Salmonella</i> spp.;
		SYBR green	<i>mcr-1</i> gen
	Microfluidic quantitative PCR		Geny antybiotykooporności i oporności na metale ciężkie
	Droplet digital PCR (ddPCR) – system do ilościowej analizy PCR techniką emulsyjną		VBNC <i>E. coli</i> O157:H7/rfbE
DNA Mikromacierze			<i>Salmonella enterica</i> , <i>Shigella flexneri</i> , <i>E. coli</i> O157:H7, <i>Listeria monocytogenes</i>
LAMP			<i>V. parahaemolyticus</i>
FISH			<i>Salmonella</i>
Sekwencjonowanie	Pirosekwencjonowanie		różne szczepy bakterii
	Technologia Illumina		16S rRNA geny
	Technologia Oxford Nanopore		
	Sekwencjonowanie całego genomu (WGS)		geny oporności

Do najważniejszych metod molekularnych opartych na analizie DNA należy reakcja PCR (reakcja łańcuchowa polimerazy). Metoda ta jest wykorzystywana w przypadku, gdy znany jest mechanizm determinujący antybiotykooporność. Technika PCR oparta jest na prowadzeniu łańcuchowej reakcji polimerazy DNA, która pozwala powielić dowolny fragment DNA o specyficznej sekwencji do ogromnej liczby kopii. Aby reakcja zaszła, należy znać przynajmniej częściowo sekwencję nukleotydową obu końców, dysponować odpowiednią polimerazą, zestawem odczynników oraz

termocyklerem (urządzeniem do powielania materiału). Pierwszym krokiem w tej metodzie jest izolacja DNA z czystej kultury bakteryjnej. Następnie przygotowanie próbek z mieszaniną reakcyjną potrzebną do zajścia reakcji PCR wraz ze specyficznymi starterami, którymi w tym przypadku są sekwencje odpowiadające za kodowanie genów antybiotykooporności. Podczas trwania reakcji w termocyklerze, gdy dany starter połączy się z komplementarną nicią, wytworzy się produkt, który będzie widoczny podczas elektroforezy. Otrzymanie takiego produktu świadczyć będzie o obecności genu oporności u badanej bakterii (Krawczyk, Kur, 2008, 21). Dzięki zastosowaniu techniki PCR oraz selektywnych starterów można wykryć geny antybiotykooporności u bakterii (tab. 6.2) (Abrar i in., 2019, 28).

Tabela 6.2. Sekwencje starterów reakcji PCR do wykrywania genów antybiotykooporności ze ścięków (Abrar i in., 2019, 28)

Nazwa genu	Nazwa startera	Sekwencja	T _m [°C]	Wielkość produktu (kbp)
<i>bla_{CTXM-1}</i>	CTXM1-F	GACGATGTCACCTGGCTGAGC	55,9	500
	CTXM1-R	AGCCGCCGACGCTAATACA	53,2	
<i>bla_{CTXM-3}</i>	CTXM825F	CGCTTTGCCATGTGCAGCACC	58,3	300
	CTXM852R	GCTCAGTACGATCGAGCC	52,6	
<i>bla_{SHV}</i>	SHV-F	AGGATTGACTGCCTTTTTG	46,8	392
	SHV-R	ATTTGCTGATTTTCGCTCG	45,8	
<i>bla_{TEM}</i>	TEM-C	ATCAGCAATAAACCAGC	42,2	516
	TEM-H	CCCCGAAGAACGTTTTTC	47,1	
<i>bla_{OXA}</i>	OXA-F	ATATCTCTACTGTTGCATCTCC	51,1	619
	OXA-R	AAACCCTTCAAACCATCC	45,8	
<i>tet (M)</i>	TET(M)-F	GTGGACAAAGGTACAACGAG	51,8	406
	TET(M)-R	CGGTAAAGTTCGTCACACAC	51,8	
<i>tet (O)</i>	TET(O)-F	AACTTAGGCATTCTGGCTCAC	52,4	515
	TET(O)-R	TCCCACTGTTCCATATCGTCA	52,4	
<i>tet (S)</i>	TET(S)-F	CATAGACAAGCCGTTGACC	51,1	667
	TET(S)-R	ATGTTTTTGAACGCCAGAG	49,7	
<i>tet (A)</i>	TET(A)-F	GTGAAACCCAACATACCCC	51,1	888
	TET(A)-R	GAAGGCAAGCAGGATGTAG	51,1	
<i>tet (B)</i>	TET(B)-F	CCTTATCATGCCAGTCTTGC	51,8	774
	TET(B)-R	ACTGCCGTTTTTTCGCC	47,1	

Reakcję PCR można przeprowadzić w stosunku do jednego wybranego genu targetowego, ale także dla wielu genów – jest to wtedy multiplex PCR. Metoda multipleksowej reakcji PCR (mPCR) jest bardziej efektywna pod względem szybkości detekcji niż tradycyjny, pojedynczy PCR, ponieważ pozwala na jednoczesne wykrywanie wielu celów genowych, co daje oszczędność czasu i materiałów. Opracowany

został test mPCR, który umożliwia jednocześnie wykrywanie różnych patogenów ludzkich w jednej próbówce, osiągając czułość detekcji w zakresie od 10 CFU/100 ml do 102 CFU/100 ml w wodzie morskiej. W celu odróżnienia patogennych szczepów *E. coli* od komensalnych w próbkach klinicznych i wodnych opracowano już komercyjny test mPCR do identyfikacji 11 genów wirulencji w *E. coli* (Omar, Barnard, 2014, 2669). W porównaniu do pojedynczej PCR mPCR oferuje dodatkowo różnicowanie blisko spokrewnionych bakterii patogennych.

Konwencjonalna technika PCR wymaga przeprowadzenia rozdziłu elektroforetycznego w celu zidentyfikowania produktów reakcji PCR. Real-time PCR, czyli ilościowy PCR (qPCR), umożliwia monitorowanie procesu PCR w czasie rzeczywistym podczas amplifikacji docelowej sekwencji DNA, mierząc sygnały fluorescencyjne. Reakcja PCR w czasie rzeczywistym polega na wykorzystaniu znaczników fluorescencyjnych i zastosowaniu urządzeń optycznych do obserwacji reakcji amplifikacji bezpośrednio w trakcie jej trwania (Zhang i in., 2021, 3551). Najczęściej używanym barwnikiem fluorescencyjnym jest SYBR Green I. Jest on fluorochromem, który emituje światło tylko i wyłącznie, gdy zwiąże się z dwuniciowym DNA. Po związaniu startera i utworzeniu się dwuniciowej struktury pojawia się fluorescencja. Sygnał fluorescencji wzmacnia się wraz z wydłużaniem się fragmentów PCR. Intensywność fluorescencji odzwierciedla ilość matrycowego DNA, co pozwala na obliczenie stężenia docelowych sekwencji z krzywej standardowej. Real-time PCR jest szeroko stosowana do wykrywania i ilościowej analizy sekwencji DNA, oferując wyższą specyficzność i czułość niż konwencjonalna PCR. Interpretacja uzyskanego poziomu fluorescencji pozwala na identyfikację np. genów kodujących oporność lub analizy ilościowe (Krawczyk, Kur, 2008, 21). Metoda qPCR jest stosowana do wykrywania i monitorowania obecności oraz stężeń patogenów w źródłach wody pitnej, zakładach uzdatniania wody i oczyszczalniach ścieków, a także na plażach rekreacyjnych. Użycie qPCR w analizie wody umożliwia szybkie oszacowanie ryzyka mikrobiologicznego, co może prowadzić do natychmiastowego podjęcia działań naprawczych. Jednakże wykrywanie i ilościowe oznaczanie bakterii wodnych o niskiej liczebności za pomocą qPCR wymaga spełnienia wysokich standardów, takich jak wysoka dokładność, niska granica wykrywalności i kwantyfikacji oraz zdolność do rozróżniania martwych i żywych komórek. Badania wskazują, że wykrywanie żywych komórek można osiągnąć poprzez detekcję mRNA, gdyż występuje ono wyłącznie w żywych organizmach. Należy jednak zauważyć, że nie wszystkie mRNA są obecne we wszystkich fazach życia organizmu, dlatego wybór odpowiedniego mRNA jest kluczowy dla detekcji żywych organizmów. Ponadto testy RT-qPCR (reverse transcriptase qPCR) oparte na rRNA wykazały lepszą korelację z aktywnymi populacjami bakterii w próbkach wody powierzchniowej niż testy oparte na rDNA (Tiwari i in., 2015, 121-131). Technika RT-PCR była także stosowana w detekcji wirusa SARS-CoV. Dotychczas nieliczne badania analizowały obecność RNA SARS-CoV w zanieczyszczonych wodach powierzchniowych. Jedno z takich badań przeprowadzono w czerwcu 2020 roku w Quito, Ekwador, podczas lokalnego szczytu epidemii COVID-19. RNA wirusa wykryto w trzech punktach

miejskiej rzeki, do której trafiają ścieki od około 3 milionów mieszkańców. Częstość wykrywania RNA i ilość ładunku wirusowego korelowały z liczbą zgłoszonych przypadków w każdym obszarze. Podobne wyniki uzyskano w Brazylii, gdzie RNA wirusa znaleziono w 44,4% próbek z 14 punktów poboru, co odzwierciedlało lokalną krzywą epidemiologiczną COVID-19 (Aguiar-Oliveira i in., 2020, 9251).

Znacznie czulszą alternatywą dla klasycznej reakcji qPCR jest reakcja ddPCR, czyli PCR emulsyjny. Droplet digital PCR (ddPCR) stanowi biotechnologiczne ulepszenie tradycyjnej PCR, umożliwiając bezpośrednią amplifikację i kwantyfikację DNA, cDNA lub RNA. Droplet digital PCR (ddPCR) jest jedną z technik, która zyskuje na znaczeniu jako potężne narzędzie analityczne do absolutnej kwantyfikacji. W odróżnieniu od qPCR, ddPCR dzieli reakcję na tysiące indywidualnych reakcji przed amplifikacją, a dane zbiera na końcowym etapie reakcji. Dzięki temu ddPCR oferuje bezpośrednio i niezależne oznaczenie ilościowe docelowego DNA bez krzywych standardowych oraz większą precyzję i powtarzalność wyników, szczególnie w obecności inhibitorów PCR. Ponadto ddPCR lepiej wykrywa niskie stężenia genów w próbkach środowiskowych i może ograniczyć wpływ inhibitorów qPCR, choć jego zastosowanie w złożonych próbkach wymaga dalszej optymalizacji. Ostatnie badania wykazały, że ddPCR charakteryzuje się wyższą czułością, osiągając granicę wykrywalności 10 ng/μl - 5 ng/μl dla DNA genomowego i 10 CFU/ml - 1 CFU/ml dla hodowli bakterii *Shigella*, w porównaniu do PCR i qPCR (Yang i in., 2020, 101531).

Testem przesiewowym opartym na właściwościach DNA jest metoda PCR-SSCP (ang. Single Strand Conformation Polymorphisms). Jest to metoda polegająca na tym, że na niedenaturującym żelu poliakrylamidowym analizuje się szybkość migracji jednoniciowych cząstek DNA. Nawet niewielka zmiana w nukleotydzie fragmentu DNA może odbić się na konformacji cząsteczki, co skutkuje zmianą szybkości jej migracji w żelu. Badany fragment DNA powielany jest w reakcji PCR, a następnie rozdzielany na żelu poliakrylamidowym wobec wzorcowego DNA typu dzikiego. Jest to metoda, która służy do wykrywania mutacji odpowiedzialnych za oporność mikroorganizmów na leki. Jest to dość tania i szybka metoda. Zmiana ruchliwości jest wskaźnikiem występowania substytucji nukleotydowej (Jałowiecki i in., 2016, 19; Krawczyk, Kur, 2008, 21).

Kolejną techniką służącą do wykrywania oporności wśród bakterii jest PCR-RFLP (ang. Restriction Fragment Length Polymorphisms). Amplifikowany fragment DNA zostaje trawiony przez enzymy restrykcyjne. Jeśli w badanym fragmencie doszło do mutacji punktowej, w obrazie elektroforetycznym można będzie wyróżnić szczepy odporne (Krawczyk, Kur, 2008, 21). Ograniczenie metody RFLP polega na tym, że nie wszystkie występujące mutacje powodują zmianę miejsca cięcia enzymu restrykcyjnego, przez co nie mogą być wykryte przy zastosowaniu tej techniki. Istnieje jednak możliwość ominięcia tego problemu poprzez zastosowanie ukierunkowanej mutagenazy z użyciem PCR (Lewandowska-Ronnegern, 2018).

Następnym wariantem łańcuchowej reakcji polimerazy jest tzw. wewnętrzny PCR (nPCR, ang. nested PCR), który polega na wykorzystaniu dwóch par starterów w dwóch etapach reakcji. Pozwala to wyeliminować powielanie niespecyficznych

sekwencji. W pierwszym etapie reakcji stosuje się 15-20 cykli, dzięki czemu uzyskuje się więcej matrycy zawierającej konkretną sekwencję wykorzystywaną w drugim etapie reakcji nPCR. Przeprowadzenie dwóch etapów reakcji zdecydowanie redukuje niepożądane tło, które powstaje w jednoetapowym amplifikowaniu matrycy (Lewandowska-Ronneberg, 2018).

Pomimo szerokiego zastosowania metod molekularnych w diagnostyce mikrobiologicznej oraz epidemiologii, mają one swoje wady, do których zalicza się ryzyko fałszywie dodatnich wyników. Ważnym zagrożeniem jest również wykrycie mikroorganizmów pochodzących z kontaminacji próbki. Zastosowanie technik opartych tylko na amplifikacji materiału genetycznego nie pozwala na określenie zakresu wrażliwości na antybiotyki, co pozwoliłoby na skuteczną eradykację zidentyfikowanego szczepu (Szewczyk i in., 2020).

Konkurencyjną techniką dla metod molekularnych są wysokoprzepustowe techniki chemotaksonomiczne, np. MALDI-TOF MS, polegające na wykorzystaniu spektroskopii mas. Technika polega na analizowaniu profili białkowych drobnoustrojów, które są ich molekularnym odbiciem genotypu. Otrzymane profile porównuje się z bazą profili szczepów referencyjnych różnych gatunków bakterii i grzybów (Szewczyk i in., 2020).

6.3. Techniki sekwencjonowania w analityce molekularnej

Sekwencjonowanie to proces ustalania kolejności nukleotydów w określonym fragmencie DNA, obejmujący różne metody pozwalające na identyfikację kolejności zasad: adeniny, guaniny, cytozyny i tyminy (lub uracylu w przypadku RNA). Technologię sekwencjonowania DNA po raz pierwszy w 1977 roku opracował Frederick Sanger, bazując na metodzie terminacji łańcucha, znanej jako sekwencjonowanie Sangera. Początkowo technologia ta była stosowana do sekwencjonowania małych genomów, takich jak wirusy i organelle, natomiast pełne sekwencjonowanie genomu bakterii było nieosiągalne z powodu ograniczeń ekonomicznych i technicznych. Dopiero dzięki wprowadzeniu metody „shotgun” przez Sangera i jego współpracowników możliwe stało się sekwencjonowanie całych genomów bakterii. Metoda ta stała się złotym standardem wykorzystywanym przez lata do sekwencjonowania wielu bakterii (Zhang i in., 2021, 3551).

Sekwencjonowanie nowej generacji (NGS), zwane także sekwencjonowaniem wysokoprzepustowym, odnosi się do nowoczesnych technologii sekwencjonowania. Te technologie umożliwiają szybsze i bardziej ekonomiczne sekwencjonowanie DNA i RNA niż tradycyjne metody Sangera, rewolucjonizując tym samym badania genomiki i biologii molekularnej.

NGS przewyższa tradycyjne sekwencjonowanie Sangera w kilku kluczowych aspektach: (i) wymaga znacznie mniejszej ilości DNA, mogąc uzyskać sekwencję z pojedynczej nici; (ii) jest szybsze, łącząc w niektórych wersjach NGS dwa odrębne

etapy sekwencjonowania Sangera, tj. reakcję chemiczną i detekcję sygnału; (iii) jest bardziej opłacalne dzięki krótszemu czasowi, mniejszej pracochłonności i niższemu zużyciu odczynników; (iv) powtarzające się krótkie odczyty w NGS prowadzą do bardziej dokładnej i niezawodnej sekwencji, pomimo mniejszej precyzji pojedynczych odczytów. Te zalety sprawiają, że NGS ma ogromny potencjał w badaniach środowiskowych, umożliwiając generowanie dużej liczby odczytów o wysokim pokryciu genomu przy znacznie obniżonych kosztach. Należy jednak zauważyć, że NGS wymaga amplifikacji cząsteczek DNA, co może wprowadzać losowe błędy podczas syntezy. Amplifikowane nici DNA mogą się stopniowo rozbiegać, co obniża jakość sygnału wraz z wydłużaniem odczytu, dlatego długie cząsteczki DNA muszą być dzielone na mniejsze fragmenty, aby zachować jakość odczytu, co stanowi istotne ograniczenie drugiej generacji sekwencjonowania (Zhang i in., 2021, 3551).

Technika sekwencjonowania Sangera oraz sekwencjonowania nowej generacji (NGS) zostały wykorzystane do identyfikacji wirusów w ściekach miejskich. Sekwencjonowanie Sangera, polegające na analizie pojedynczych fragmentów DNA, pozwoliło na identyfikację czterech gatunków adenowirusów: A, B, C i F w 59 próbkach ścieków z 141 badanych. Metodą Sangera wykryto dominujący wirus w 41 próbkach. Niemniej, ze względu na ograniczenia tej metody, niektóre próbki zawierały mieszane sygnały, sugerujące obecność wielu gatunków i typów wirusów, co utrudniało ich jednoznaczną identyfikację. Z kolei NGS umożliwiło bardziej szczegółową analizę, wykrywając dodatkowe kilkanaście typów adenowirusów, których nie udało się zidentyfikować metodą Sangera. Technika NGS, dzięki możliwości jednoczesnej analizy tysięcy fragmentów DNA, okazała się bardziej skuteczna w wykrywaniu mniej powszechnych typów wirusów, co dostarczyło pełniejszego obrazu różnorodności genetycznej adenowirusów w próbkach ścieków. W badaniu monitorowano ścieki z 22 oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w 10 regionach Włoch, co pozwoliło na lepsze zrozumienie rozprzestrzeniania się różnych gatunków i typów adenowirusów w populacji ludzkiej. Wyniki te wskazują na potencjalne zagrożenie dla zdrowia publicznego wynikające z obecności różnorodnych typów wirusów w wodach powierzchniowych, do których mogą trafiać nieodpowiednio oczyszczone ścieki (Iaconelli i in., 2017, 243).

Technologie sekwencjonowania trzeciej generacji (TGS), takie jak Pacific Biosciences i Oxford Nanopore, oferują odczyty długości przekraczającej 10 kb, co przewyższa możliwości sekwencjonowania Sangera i technologii krótkich odczytów. „Długie odczyty” pozwalają rozwiązać problemy związane z krótkimi odczytami, takie jak powtórzenia w genomie i wykrywanie wariantów strukturalnych. Proces sekwencjonowania trzeciej generacji wymaga minimalnej liczby etapów przygotowania bibliotek i umożliwia bezpośrednie sekwencjonowanie niefragmentowanego DNA w czasie rzeczywistym, przy czym kluczowe jest uzyskanie DNA o wysokiej masie cząsteczkowej (Hu i in., 2021, 808). Początkowo wadą technologii trzeciej generacji była niższa dokładność odczytów w porównaniu do metod drugiej generacji, jednakże z czasem uległa ona poprawie dzięki zaawansowaniom w analizie oprogramowania (Winand i in., 2020, 298).

W badaniach oceniano skuteczność technologii sekwencjonowania drugiej generacji (Illumina) oraz trzeciej generacji (Oxford Nanopore Technologies, ONT) w identyfikacji bakterii w złożonych próbkach środowiskowych za pomocą analizy genu 16S rRNA. Technologia trzeciej generacji (ONT) umożliwiła sekwencjonowanie całego genu 16S rRNA, oferując większą dokładność klasyfikacji na poziomie rodziny i rodzaju. Analizy przeprowadzono za pomocą platformy ONT, która pozwala na sekwencjonowanie długich odcinków DNA w czasie rzeczywistym, choć charakteryzuje się wyższymi wskaźnikami błędów odczytu. Obie technologie umożliwiają szybką identyfikację bakterii bez konieczności hodowli pośredniej. Technologia Illumina zapewnia wysoką precyzję sekwencjonowania krótkich odcinków DNA, co jest korzystne dla identyfikacji na poziomie gatunku (Winand i in., 2020, 298). Technologia ONT, pomimo wyższych błędów odczytu, pozwala na pełniejsze pokrycie genomu, co jest korzystne dla identyfikacji na poziomie rodziny i rodzaju.

Potencjał obu technologii w badaniach środowiskowych jest przyszłościowy i prawdopodobnie będzie stanowił kluczowe narzędzie diagnostyki mikrobiologicznej, z zastrzeżeniem, że wybór odpowiedniej technologii powinien zależeć od specyficznych celów badania oraz wymaganej dokładności identyfikacji.

Rzeczywisty rozwój technik sekwencjonowania dał również początek genomice środowiskowej. Z naturalnych siedlisk izolowane są wszystkie znajdujące się w nich komórki bakterii, z których przygotowywane są preparaty DNA. Uzyskana w ten sposób pula DNA mikroorganizmów z danego siedliska zostaje poddana sekwencjonowaniu metodą losowej fragmentacji. W ten sposób szacuje się różnorodność gatunkową siedliska. Analiza DNA bakterii odfiltrowanych z ok. 1500 l wody z Morza Sargassowego, przeprowadzona przez zespół Craiga Ventera, pozwoliła na odczytanie ponad miliarda par zasad, w których odkryto ponad milion nieznanych dotychczas genów należących do około 1800 różnych gatunków bakterii (Węgleński i in., 2006).

Podsumowanie

Obecnie, aby sprostać wymaganiom dotyczącym niezawodnej analizy patogennych bakterii i wirusów, takim jak wysoka specyficzność, wysoka czułość, dobra powtarzalność, automatyzacja, czas analizy oraz opłacalność, stopniowo na czoło zaczęły wysuwać się metody molekularne, zastępując tradycyjne metody hodowli. W ostatnich dekadach opracowano różne szybkie, czułe i specyficzne metody molekularne. Techniki molekularne pozwalają na śledzenie zmian w składzie mikrobiologicznym ścieków podczas różnych etapów oczyszczania, co prowadzi do optymalizacji tych procesów. Monitorowanie wirusów w oczyszczonych ściekach jest kluczowe w epidemiologii. Ścieki mogą zawierać wirusy, takie jak adenowirusy, wydalone w dużych ilościach przez zakażone osoby, co stanowi wskaźnik infekcji w populacji. Adenowirusy są stabilne w środowisku wodnym, co zwiększa ryzyko zakażeń wtórnych przez zanieczyszczone wody powierzchniowe. Techniki sekwencjonowania umożliwiają dokładne identyfikowanie wirusów, wspierając systemy

wczesnego ostrzegania i pozwalając na skuteczniejsze działania prewencyjne oraz interwencyjne w zdrowiu publicznym. Pomimo coraz szerszego stosowania metod molekularnych zdarza się, że nie mogą one zastąpić klasycznych technik identyfikacji. Są one jednak ich ważnym uzupełnieniem i poszerzeniem. Wskazuje to na konieczność integracji technik molekularnych z tradycyjnymi metodami mikrobiologicznymi, aby uzyskać pełny obraz stanu mikrobiologicznego ścieków. To podejście umożliwia lepsze zarządzanie jakością wody i zapobieganie zagrożeniom dla zdrowia publicznego i środowiska.

Źródło finansowania

Badania naukowe sfinansowano z dotacji statutowej Politechniki Częstochowskiej (Wydział Infrastruktury i Środowiska) oraz dotacji na koło naukowe GeneInUse.

Literatura

1. Abrar, S., Ul Ain, N., Liaqat, H., Hussain, S., Rasheed, F., Riaz, S. (2019), Distribution of bla_{CTX-M}, bla_{TEM}, bla_{SHV} and bla_{OXA} genes in extended-spectrum-β-lactamase-producing clinical isolates: A three-year multi-center study from Lahore, Pakistan, *Antimicrob. Resist. Infect. Control* 8(1).
2. Aguiar-Oliveira, M.D.L., Campos, A., Matos, R.A., Rigotto, C., Sotero-Martins, A., Teixeira, P.F.P., Siqueira, M.M. (2020), Wastewater-based epidemiology (WBE) and viral detection in polluted surface water: A valuable tool for COVID-19 surveillance – A brief review, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 17, 9251.
3. Hu, T., Chitnis, N., Monos, D., Dinh, A. (2021), Next-generation sequencing technologies: An overview, *Human Immun.*, 82(11), 801-811.
4. Iaconelli, M., Valdazo-González, B., Equestre, M., Ciccaglione, A.R., Marcantonio, C., Della Libera, S., La Rosa, G. (2017), Molecular characterization of human adenoviruses in urban wastewaters using next generation and Sanger sequencing, *Water Res.*, 121, 240-247.
5. Jałowiecki, Ł., Chojniak, J., Płaza, G. (2016), Analiza antybiotykooporności w bakteryjnych szczepach środowiskowych, *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*.
6. Jastrząb, A., Górską-Frączek, S., Rybka, J., Witkowska, D. (2011), Zakażenia pałeczkami jelitowymi – diagnostyka, oporność na antybiotyki i profilaktyka, *Advances in Hygiene & Experimental Medicine/Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*.
7. Krawczyk, B., Kur, J. (2008), Diagnostyka molekularna w mikrobiologii, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk.
8. Lewandowska-Ronnegern, A. (2018), Techniki laboratoryjne w biologii molekularnej, MedPharm Polska, Wrocław.
9. Omar, K., Barnard, T. (2014), Detection of diarrhoeagenic *Escherichia coli* in clinical and environmental water sources in South Africa using single-step 11-gene m-PCR, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 30, 2663-2671.
10. Popowska, M. (2017), Antybiotykooporność w środowisku naturalnym – przyczyny i konsekwencje, Kosmos.
11. Przeniosło-Siwczyńska, M., Kwiatek, K., Wasyl, D. (2015), Stosowanie substancji przeciwbakteryjnych w produkcji zwierzęcej a problem antybiotykooporności bakterii, *Med. Weter.*

12. Ramirez-Castillo, F.Y., Loera-Muro, A., Jacques, M., Garneau, P., Avelar-Gonzalez, F.J., Harel, J., Guerrero-Barrera, A.L. (2015), Waterborne pathogens: Detection methods and challenges, *Pathogens*, 4, 307-334.
13. Sudlitz, M. (2020), Higienizacja osadów ściekowych za pomocą promieniowania jonizującego. Przykłady instalacji do radiacyjnej obróbki osadów ściekowych, *Postępy Techniki Jądrowej*.
14. Szewczyk, E.M. (red.) (2020), Diagnostyka bakteriologiczna, Wyd. III, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
15. Tiwari, A., Niemelä, S.I., Vepsäläinen, A., Rapala, J., Kalso, S., Pitkänen, T. (2015), Comparison of Colilert-18 with miniaturised most probable number method for monitoring of *Escherichia coli* in bathing water, *J. Water Health*, 14, 121-131.
16. Węgleński, P. (red.) (2006), Genetyka molekularna, Polskie Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
17. Winand, R., Bogaerts, B., Hoffman, S., Lefevre, L., Delvoye, M., Van Braekel, J., Fu, Q., Roosens, N.H., De Keersmaecker, S.C., Vanneste, K. (2020), Targeting the 16S rRNA Gene for Bacterial Identification in Complex Mixed Samples: Comparative Evaluation of Second (Illumina) and Third (Oxford Nanopore Technologies) Generation Sequencing Technologies, *Int. J. Mol. Sci.*, 21, 298.
18. Yang, J., Zhang, N., Lv, J., Zhu, P., Pan, X., Hu, J., Wu, W., Li, S., Li, H. (2020), Comparing the performance of conventional PCR, RTQ-PCR, and droplet digital PCR assays in detection of *Shigella*, *Mol. Cell. Probes*, 51, 101531.
19. Zhang, S., Li, X., Wu, J., Coin, L., O'Brien, J., Hai, F., Jiang, G. (2021), Molecular methods for pathogenic bacteria detection and recent advances in wastewater analysis, *Water* 13, 3551.

Molecular analysis of microorganisms in municipal wastewater

Abstract: Molecular analysis of microorganisms in municipal wastewater is a crucial element in environmental pollution and public health research. This chapter discusses advanced molecular methods such as PCR, DNA sequencing, and metagenomics, used for identifying and analyzing microorganisms in wastewater. PCR techniques allow rapid detection of pathogens through DNA amplification. DNA sequencing identifies a wide range of microorganisms, including those difficult to culture. Metagenomic methods analyze the entire microbial genome, providing data on the structure and function of the wastewater microbiome, which enables the identification of antibiotic resistance genes. The chapter highlights the importance of monitoring microorganisms in the context of evaluating the effectiveness of wastewater treatment processes. Molecular techniques allow tracking changes in the microbiological composition of wastewater during different stages of treatment, leading to the optimization of these processes. The conclusions indicate the necessity of integrating molecular techniques with traditional microbiological methods to obtain a comprehensive view of the microbiological state of wastewater. This approach facilitates better water quality management and prevention of public health and environmental hazards. Advanced molecular methods contribute to improving wastewater treatment and public health protection through the early detection of pathogens and harmful microorganisms.

Keywords: molecular analysis, municipal wastewater, PCR, DNA sequencing, metagenomics, pathogens, antibiotic resistance genes

Rozdział 7

Wykorzystanie sorbentów w systemach wychwytu CO₂ oraz w neutralizacji substancji ropopochodnych podczas usuwania skutków miejscowych zagrożeń

Olga KĘDZIA¹, Paweł LISZAJ²

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

² Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
olga.kedzia@pcz.pl

Streszczenie: Rozwój nowych technologii w inżynierii środowiska jest kluczowy w obliczu narastających zagrożeń ekologicznych. Zastosowanie sorpcji jako ważnego procesu w redukcji emisji dwutlenku węgla (CO₂) oraz neutralizacji substancji ropopochodnych ma za zadanie ochronę środowiska naturalnego. Gazy cieplarniane, takie jak CO₂, przyczyniają się do globalnego ocieplenia. Wzrost emisji CO₂ częściowo wynika z poindustrialnego wylesiania obszarów pod zabudowę miejską oraz z rosnącej konsumpcji paliw kopalnych. Rozlewy substancji ropopochodnych z kolei mają negatywne skutki dla lokalnych ekosystemów. Magazynowane niewłaściwie substancje ropopochodne na składowiskach odpadów mogą przedostawać się do gleby, co zwiększa zagrożenie dla środowiska. Sorbenty nie tylko pomagają chronić środowisko naturalne poprzez neutralizację substancji ropopochodnych, ale również stanowią skuteczne narzędzie w walce ze zmianami klimatycznymi przez redukcję emisji CO₂. Holistyczne podejście, wykorzystujące sorbenty jako materiały porowate o wszechstronnym zastosowaniu, ma potencjał przyniesienia istotnych korzyści dla środowiska.

Słowa kluczowe: sorbenty, dwutlenek węgla, gazy cieplarniane, substancje ropopochodne, ochrona środowiska, skażenie

Wprowadzenie

W obliczu wzrastających problemów związanych z zanieczyszczeniem środowiska konieczne staje się poszukiwanie skutecznych metod oczyszczania oraz ochrony naszego naturalnego otoczenia. W tym kontekście sorbenty i zjawisko sorpcji odgrywają kluczową rolę w inżynierii środowiska. Sorbenty, stanowiące różnorodną grupę substancji i materiałów, posiadają zdolność do absorbowania oraz zatrzymywania różnorodnych substancji ciekłych, gazów oraz par substancji stałych i ciekłych. Ich unikalne właściwości fizyczne sprawiają, że mogą być wykorzystywane w wielu obszarach, od usuwania zanieczyszczeń z wód i gleby po oczyszczanie powietrza z gazów szkodliwych dla zdrowia.

Rola dwutlenku węgla w przyrodzie jest ogromna, niestety jego nadmierna emisja prowadzi do wzrostu średniej temperatury powietrza na Ziemi, co wiąże się z nieodwracalnymi skutkami w postaci zakwaszenia oceanów, wymierania gatunków

biologicznych oraz pogorszenia warunków pogodowych. Wzrost emisji CO₂ wynika z poindustrialnego wylesiania ogromnych obszarów w celach urbanizacyjnych i rolniczych oraz z rosnącej konsumpcji paliw kopalnych. Do tej pory opracowano szereg skutecznych metod separacji CO₂ oraz jego bezpośredniego wychwytywania z powietrza w specjalnie do tego zaprojektowanych systemach, które opierają się na wykorzystaniu absorbentów i adsorbentów. Możliwość stosowania sorbentów może przyczynić się do znacznej redukcji emisji CO₂.

Drugim ważnym zagrożeniem wynikającym z postępu cywilizacyjnego, technologicznego i motoryzacyjnego są zdarzenia w ruchu drogowym. Powodują one konieczność neutralizacji substancji szkodliwych przez jednostki ratownictwa technicznego, chemicznego i ekologicznego. Jednostki tego rodzaju w swoich działaniach wykorzystują sorbenty porowate, które są skuteczne w usuwaniu rozlewisk substancji ropopochodnych, które są najczęściej odpowiedzialne za skażenia w ekosystemie.

7.1. Sorbenty i zjawisko sorpcji w inżynierii środowiska

Sorpcja jest zjawiskiem fizyczno-chemicznym, w wyniku którego jedna substancja, nazywana sorbatem, wchodzi w interakcję z drugą substancją, nazywaną sorbentem. Jeśli interakcja między substancjami zachodzi jedynie na powierzchni sorbentu, mówi się o adsorpcji, natomiast interakcja polegająca na włączeniu i rozprzestrzenieniu się sorbatu w całej objętości sorbentu nazywana jest absorpcją. Pojęcie sorpcji stosuje się w przypadku gdy adsorpcja oraz absorpcja zachodzą równocześnie lub jeżeli nie można jednoznacznie określić, które zjawisko ma miejsce. Adsorpcja i absorpcja należą do podstawowych mechanizmów sorpcji, dwa pozostałe mechanizmy to chemisorpcja oraz wymiana jonowa. Chemisorpcja jest procesem integracji substancji chemicznej z powierzchnią porowatego materiału w wyniku reakcji chemicznej z utworzeniem wiązań jonowych, kowalencyjnych lub koordynacyjnych, a tym samym z utworzeniem nowego związku i może towarzyszyć zarówno absorpcji, jak i adsorpcji. Wymiana jonowa jest procesem polegającym na wymianie anionów lub kationów związanych z wymienniczym jonowym (jonitem) na jony znajdujące się w roztworze. Wymiana jonowa jest odwracalna i stechiometryczna. Jeśli wymiana jonowa ma miejsce na adsorbującej powierzchni, wówczas taką adsorpcję nazywa się jonowymienną (Dzieniszewska, Kyzioł-Komosińska, 2018, 41, 35).

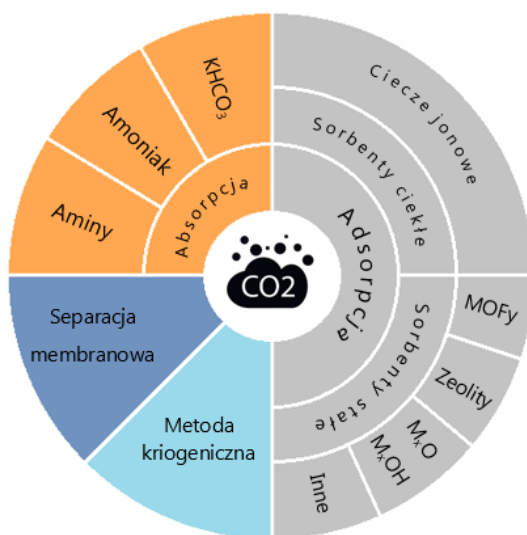
Do określania charakterystyki zjawiska sorpcji w warunkach równowagi stosuje się izotermy sorpcji. Z izoterm można odczytać zależności ilości substancji zasorbowanej przypadającej na jednostkę masy sorbentu od stężenia tej substancji w roztworze w stałej temperaturze (Rajczyk i in., 2010, 173).

Do głównych właściwości sorbentów należą (Sodiq i in., 2023, 4):

- zaawansowana selektywność i duża pojemność,
- odpowiednie właściwości transportowe i kinetyczne,

- stabilność termiczna i chemiczna,
- odpowiednie właściwości mechaniczne,
- łatwość wchłaniania,
- drożność i odporność na zabrudzenia,
- łatwość regeneracji,
- niski koszt pozyskania lub produkcji.

W zależności od zjawiska, jakie wykazują sorbenty, można je podzielić na te wykazujące zjawisko absorpcji i te wykazujące zjawisko adsorpcji. W inżynierii środowiska absorpcja jest najczęściej stosowana do usuwania zanieczyszczeń gazowych z powietrza. Przykładem jest separacja CO_2 z powietrza. Natomiast adsorpcja jest efektywna w oczyszczaniu zarówno gazów, jak i cieczy. Na przykład węgiel aktywny jest powszechnie używany do adsorpcji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z wody pitnej, a także do oczyszczania ścieków przemysłowych. Z kolei zeolity, które są naturalnymi minerałami o dużej powierzchni wewnętrznej, są wykorzystywane do adsorpcji jonów metali ciężkich i innych zanieczyszczeń. Na rysunku 7.1 przedstawiono tylko kilka przykładów sorbentów reprezentujących oba zjawiska, które szczegółowo zostaną omówione w dalszej części rozdziału.



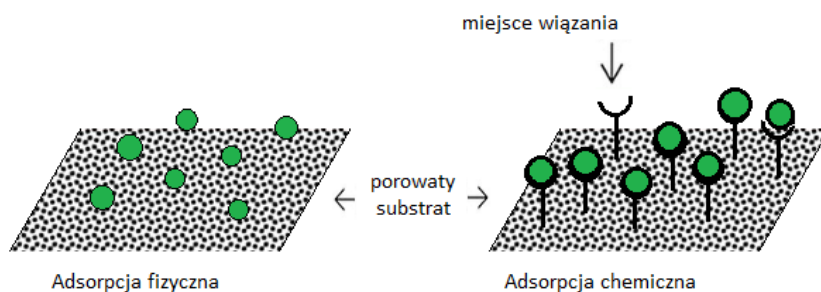
Rysunek 7.1. Metody separacji CO_2 z powietrza (opracowanie własne na podstawie Kotowicz, Janusz, 2007)

Roztwory wodne takich substancji jak aminy, amoniak i kwaśny węgiel potasu to przykłady substancji stosowanych w procesach absorpcji chemicznej. Absorpcja chemiczna ma miejsce, jeśli towarzyszy jej odwracalna reakcja między cząsteczkami fazy gazowej i fazy ciekłej. Regeneracja fazy ciekłej jest związana z koniecznością doprowadzenia ciepła w celu odwrócenia reakcji i zerwania utworzonych w procesie absorpcji wiązań (Mazurkiewicz i in., 2005, 528). W czasie procesu absorpcji dochodzi do wymiany masy między fazą gazową a fazą ciekłą. Tempo, jakie towarzyszy

wymianie masy, zależy od rozpuszczalności gazu absorpcyjnie czynnego w fazie ciekłej. Rozpuszczalność gazów wymaga zastosowania odpowiedniej aparatury, która ma zapewniać największą powierzchnię wymiany masy. Na tej podstawie wyróżnia się: aparaty typu bęłotkowego dla gazów słabo rozpuszczalnych, gdzie pęcherzyk gazu przepływa przez warstwę cieczy i w sposób ciągły odnawia błonkę cieczy; aparaty typu natryskowego (skrubery) dla gazów dobrze rozpuszczalnych, gdzie spadające w dół krople cieczy stykają się z nowymi porcjami gazu, a na powierzchni każdej kropli dochodzi do ciągłego odnawiania się błonki gazowej; wypełnione kolumny absorpcyjne dla gazów średnio rozpuszczalnych (takich jak CO₂), gdzie element wypełnienia umożliwia rozwinięcie powierzchni wymiany masy pomiędzy fazą gazową a ciekłą (Andrzejewski i in., 2012, 137).

Drugim mechanizmem absorpcji jest absorpcja fizyczna, która przebiega zgodnie z prawem Henry'ego, a faza ciekła regenerowana jest poprzez manipulowanie ciśnieniem i/lub temperaturą. Tego rodzaju absorpcja realizowana jest w ramach opatentowanych technologii i pozwala zmniejszyć zapotrzebowanie na energię w stosunku do absorpcji chemicznej (Mazurkiewicz i in., 2005, 529).

Sorbenty wykorzystujące zjawisko adsorpcji, które stosowane są do separacji CO₂ z powietrza, można sklasyfikować biorąc pod uwagę ich stan skupienia. Wyróżnia się na tej podstawie adsorbenty ciekłe oraz adsorbenty stałe (Sodiq i in., 2023, 3). W czasie adsorpcji dochodzi do zmiany stężenia substancji na powierzchniach graniczących ze sobą faz. W układzie faz ciało stałe-ciecz dochodzi do zagęszczenia substancji odkładającej się na powierzchni lub wypełniającej objętość mikroporów ciała stałego w efekcie działania sił przyciągających. Wszelkiego rodzaju defekty, drobne fazy krystaliczne czy granice faz są miejscami, gdzie rozpoczyna się proces adsorpcji.

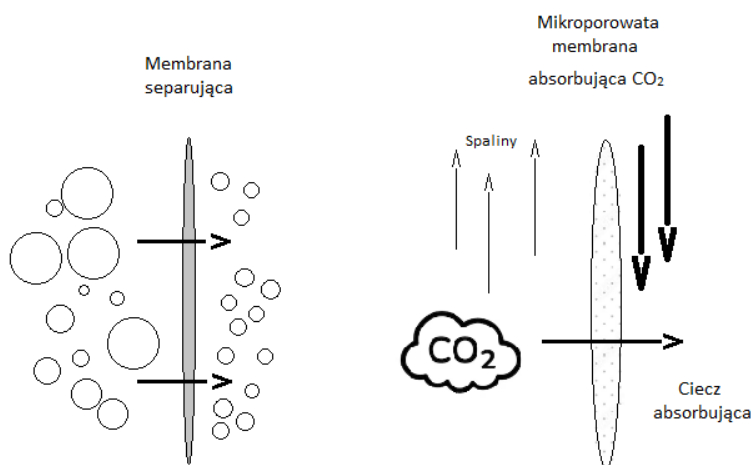


Rysunek 7.2. Porównanie procesu adsorpcji fizycznej i chemicznej (opracowanie własne na podstawie Berger, Bhowan, 2011, 563)

Adsorpcję, podobnie jak absorpcję, można podzielić na fizyczną i chemiczną. Adsorpcja fizyczna (fizysorpcja) wywołana jest takimi oddziaływaniami jak siły van der Waalsa czy wiązania wodorowe, które przyciągają cząsteczki adsorbentu do powierzchni adsorbentu. Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja) jest wywołana przez siły dążące do utworzenia wiązań chemicznych, tj. wiązania jonowe, kowalencyjne lub koordynacyjne, i wiąże się z powstawaniem nowych związków chemicznych na granicy ciało stałe-ciecz (Dzieniażewska, Kyzioł-Komosińska, 2018, 41-42).

Na rysunku 7.2 pokazano przebieg obu omówionych procesów. Podstawową różnicą dla obu zjawisk jest siła wiązania – dzięki specyficznym miejscom wiążącym chemisorpcja o wiele silniej adsorbuje gazy.

W przypadku separacji CO₂ za pomocą sorbentów stałych, takich jak zeolity, węgiel aktywny, korund, żel glinowy lub krzemionkowy, węglowe lub zeolitowe sita molekularne, struktury metaloorganiczne, tlenki i wodorotlenki metali czy struktury hybrydowe, wykorzystywana jest adsorpcja fizyczna (Kotowicz, Janusz, 2007, 10; Srokosz i in., 2016, 149). Ciągłemu procesowi adsorpcji, który przebiega w kilku kolumnach adsorpcyjnych, towarzyszy odzyskiwanie CO₂ w procesie regeneracji adsorbentu. W zależności od sposobu regenerowania adsorbentu można wyróżnić kilka rodzajów adsorpcji: zmiennociśnieniową (PSA), zmiennotemperaturową (TSA), zmiennoelektryczną (ESA), zmiennociśnieniową i zmiennotemperaturową (PTSA), zmiennociśnieniową z zastosowaniem próżni w etapie regeneracji złoża (VPSA), zmiennociśnieniową z zastosowaniem próżni z podwójnym płukaniem złoża składnikiem lekkim lub ciężkim (DR-VPSA), szybką adsorpcją zmiennociśnieniową (RPSA), ultraszybką adsorpcją zmiennociśnieniową (URPSA) (Kotowicz, Janusz, 2007, 10; Srokosz i in., 2016, 150).



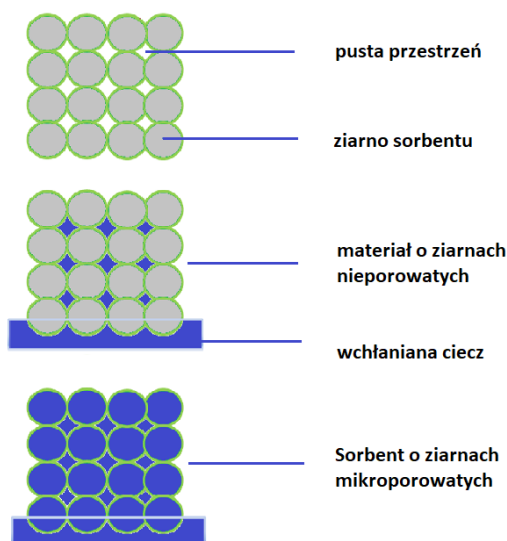
Rysunek 7.3. Schemat działania separacji membranowej w oparciu o membranę separującą i mikroporowatą membranę absorbującą CO₂ (opracowanie własne na podstawie Mazurkiewicz i in., 2005, 531)

Warto nadmienić, że do separacji CO₂ stosuje się również membrany oraz metody kriogeniczne. Separacja membranowa wykorzystuje różnice w szybkości przenikania cząsteczek gazu przez membranę. Membrany absorpcyjne są mikroporowate i wypełnione absorbującą cieczą (np. monoetyloaminą), której zadaniem jest selektywne usuwanie określonych składników z przepływającego strumienia gazu. W praktyce realizowane są układy wielostopniowe membran. Dwa główne rodzaje membran stosowane do wychwytywania CO₂ to membrany separujące gaz oraz membrany absorbujące gaz. Na rysunku 7.3 przedstawiono schemat działania separacji membranowej z wykorzystaniem dwóch wspomnianych typów membran. Ostatnią

z metod separacji CO₂ jest metoda kriogeniczna polegająca na schładzaniu uprzednio sprężonego gazu. Metoda umożliwia pozyskanie CO₂ w postaci ciekłej (Mazurkiewicz i in., 2005, 530-532).

Biorąc pod uwagę dwa podstawowe procesy sorpcji, sorbenty mogą być: substancjami absorbującymi, które zatrzymują szkodliwe ciecze wewnątrz, substancjami adsorbującymi, które zatrzymują ciecze na swojej powierzchni, lub materiałami wykazującymi obie te cechy jednocześnie. Przeważnie obserwuje się mieszany mechanizm działania sorbentów, co znacznie zwiększa ich zdolność pochłaniania zanieczyszczeń (Szulczyńska i in., 2016, 23).

Liczną grupę materiałów posiadających zdolność sorpcyjną stanowią materiały porowate. Całkowita objętość porów i kapilar w warstwie materiału stanowi tzw. przestrzeń porowatą, podczas gdy reszta materiału składa się z nieporowatego szkieletu.



Rysunek 7.4. Schemat nasycania cieczą sorbentów o ziarnach nieporowatych oraz zawierających mikropory (opracowanie własne na podstawie Sobolewski, 2016, 6)

W przestrzeni porowatej można wyróżnić pory zamknięte, do których nie ma dostępu z zewnątrz, przez co nie uczestniczą one w procesie nasycania materiału cieczą, lecz mogą mieć istotne znaczenie dla właściwości pływalności sorbentu. Spośród porów otwartych szczególne znaczenie mają pory przelotowe, które charakteryzują się łatwym dostępem do przestrzeni porowatej, co sprzyja efektywnemu procesowi sorpcji (rys. 7.4). Mikropory decydują o wchłanianiu i zatrzymywaniu cieczy, natomiast makropory pełnią rolę kanałów transportowych dostarczających ciecz do wnętrza struktury porowatej. Obserwacje mikroskopowe wykazują, że ziarna sorbentu charakteryzują się obłymi krawędziami oraz gładkimi powierzchniami.

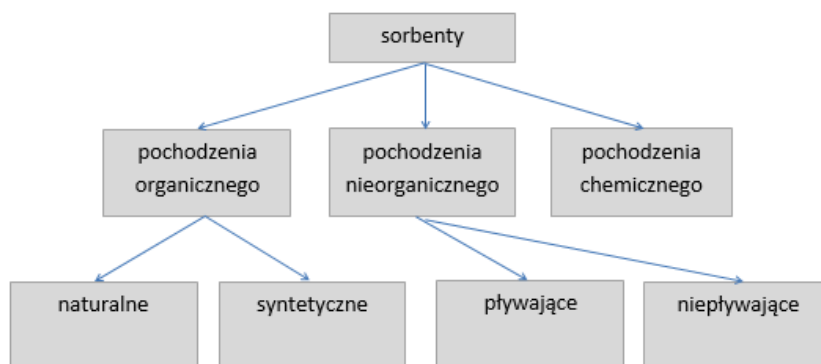
Sorbenty można podzielić w zależności od miejsca, gdzie są stosowane, oraz w zależności od pochodzenia. Sorbenty stosowane na powierzchni wód to sorbenty

plywające, natomiast sorbenty przeznaczone do stosowania na powierzchniach stałych to sorbenty nieplywające. Ze względu na pochodzenie można wyróżnić trzy główne rodzaje sorbentów: organiczne, nieorganiczne i chemiczne (Szulczyńska i in., 2014, 116).

Sorbenty naturalne pochodzenia organicznego, takie jak trociny, siano, słoma czy drewno, są łatwo dostępne i wykazują wysoką chłonność, a dodatkowo utrzymują się na powierzchni wody. Sorbenty naturalne poddaje się obróbce w celu nadania im dodatkowej hydrofobowości, jak w przypadku torfu, który wyróżnia się spośród gleb chłonnością. Pomimo korzyści wynikających z ich naturalnego pochodzenia mają one ograniczone zastosowanie ze względu na brak skuteczności w usuwaniu agresywnych substancji chemicznych, np. amoniaku. Z kolei sorbenty syntetyczne pochodzenia organicznego, jak pianki polietylenowe, polieterowe czy włókna nylonowe i polipropylenowe, to tworzywa sztuczne, które stosunkowo łatwo się produkuje, wykorzystując do tego polimeryzację, polikondensację lub poliaddycję. Sorbenty syntetyczne cechują się wysoką chłonnością oraz możliwością odzyskania substancji pochłoniętych poprzez wirowanie lub wyciskanie.

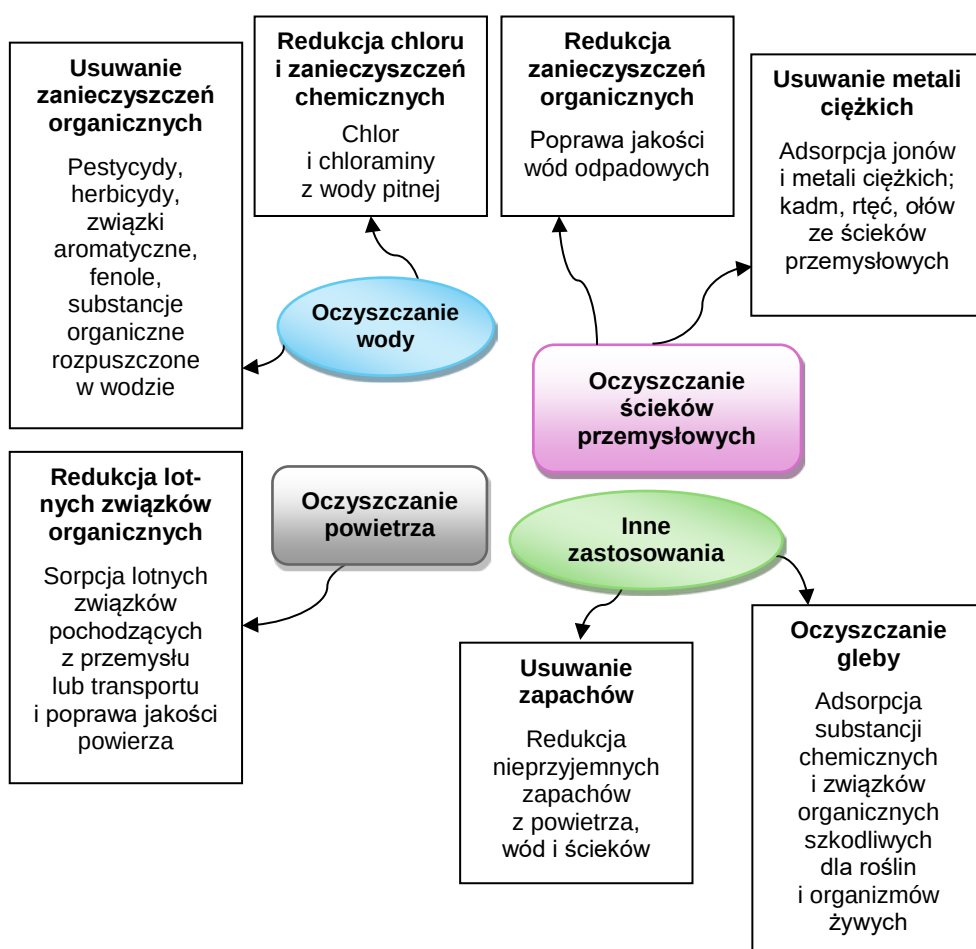
Sorbenty nieorganiczne, takie jak piasek, popioły czy ziemia krzemkowa, stanowią szeroką grupę materiałów budowanych ze skał i minerałów. Zwykle poddawane są one dodatkowej obróbce, aby uzyskać odpowiednią formę, np. granulki, lub, tak jak w przypadku perlitu ekspandowanego, modyfikacjom powierzchni w celu zwiększenia porowatości. Charakteryzują się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi i często stosowane są do usuwania zanieczyszczeń na gruncie. Sorbenty, które powstały w wyniku reakcji chemicznych, to sorbenty chemiczne, które odznaczają się największą uniwersalnością względem substancji, które wchłaniają. Omówiony podział sorbentów przedstawiono na rysunku 7.5.

Należy zaznaczyć, że zarówno sorbenty organiczne, jak i nieorganiczne mogą być używane w różnych formach, w zależności od potrzeb, np. granulowanej, spienionej, pylistej lub włóknistej, co pozwala na elastyczne dostosowanie ich do konkretnych zastosowań.



Rysunek 7.5. Podział sorbentów ze względu na pochodzenie (opracowanie własne na podstawie Szulczyńska i in., 2014, 116)

Podobną klasyfikację sorbentów wprowadził Rajczyk (2010, 173). Według niego sorbenty można podzielić na mineralne, organiczne modyfikowane oraz polimerowe syntetyczne. Sorbenty mineralne w tym systemie klasyfikacji mogą występować jako nieprzetworzone lub kalcynowane. Sorbenty organiczne modyfikowane odpowiadają sorbentom syntetycznym pochodzenia organicznego. Z kolei sorbenty polimerowe syntetyczne odpowiadają sorbentom chemicznym. Wyróżnia się tutaj sorbenty polimerowe typu „unisafe” oraz zmielone pianki poliuretanowe. Sorbenty typu „unisafe” to materiały, które wymagają aktywacji wodą, co wydłuża czas ich działania i wyklucza ich stosowanie w akcjach ratunkowych, natomiast twarde i zmielone pianki PU to sorbenty hydrofobowe o wysokiej chłonności do usuwania cieczy niemieszaną się z wodą.



Rysunek 7.6. Wybrane zastosowania sorbentów na przykładzie węgla aktywnego (opracowanie własne na podstawie Rajczyk i in. 2010, 174)

Parametry, które charakteryzują sorbenty stosowane do zbierania rozlewów, to chłonność, granulacja, obojętność chemiczna, pływalność oraz gęstość nasypowa.

Spośród nich decydującym parametrem dotyczącym doboru sorbentu do zastosowania na powierzchni stałej lub na powierzchni wód jest chłonność sorbentu (Rakowska, Radwan, 2010, 56-57). Chłonność sorbentu jest stosunkiem masy wchłoniętej substancji do masy sorbentu, który go wchłonał, i jest uważana za miarę jego przydatności. Sorbenty posiadają chłonność od 30 % do 350 % masy własnej (Rajczyk i in., 2010, 173). Sorbenty o największej chłonności stosowane w niewielkiej ilości zbierają bardzo duże ilości rozlewu, nawet kilkunastokrotnie większe od ich masy.

Zdolności sorpcyjne zależą głównie od stopnia rozdrobnienia i porowatości sorbentu, składu fazowego, powinowactwa chemicznego do pochłanianych substancji, oddziaływań polarnych oraz warunków, w jakich przebiega proces sorpcji. Rozdrobnienie i porowatość związane są ściśle z powierzchnią aktywną sorbentu. Sorbenty sypkie wykorzystują do pochłaniania powierzchnię aktywną ziaren. Ziarna mogą różnić się składem fazowym i chemicznym oraz mieć rozmaity kształt i porowatość. Stosując sorpcyjne materiały sypkie w działaniach ratowniczych należy kierować się wyborem materiałów o grubszym ziarnie, ponieważ zbyt drobne i lekkie ziarno może wywołać zapylenie i utrudnić prowadzenie działań ratowniczych (Rajczyk i in., 2010, 174).

Sorbenty znajdują zastosowanie w różnorodnych procesach ochrony środowiska, przyczyniając się do poprawy jakości wody, powietrza i gleby oraz zmniejszenia negatywnego wpływu działalności człowieka na środowisko naturalne. Zastosowania sorbentów na przykładzie węgla aktywnego przedstawiono na rysunku 7.6.

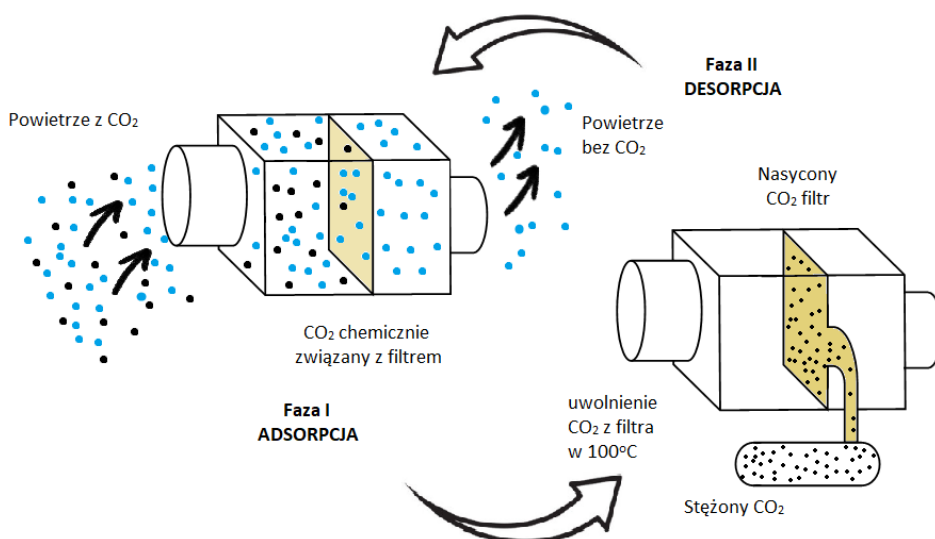
Główne wymagania, jakie powinien spełniać sorbent, to dostępność, wysoka skuteczność oraz niski koszt pozyskania lub produkcji. Duże zainteresowanie wzbudzają materiały naturalne i odpadowe, które w prosty sposób można pozyskać i nie wymagają zbyt skomplikowanego przygotowania (Dzieniszewska, Kyzioł-Komońska, 2018, 9).

7.2. Metody wychwytywania CO₂

Do głównych metod wychwytywania CO₂ z powietrza należą:

1. Wychwytywanie dwutlenku węgla przez rośliny na poziomie od 50 % do 94 % emisji własnej (Campbell, 2019, 2).
2. Separacja CO₂ po procesie spalania (ang. *post-combustion capture*) wykorzystującą omówione wcześniej metody absorpcyjne, adsorpcyjne, membranowe oraz kriogeniczne. Technologie separacji CO₂ umożliwiają usuwanie CO₂ ze strumienia spalin z wykorzystaniem odrębnej instalacji, najczęściej istniejącej niezależnie od bloku energetycznego (Srokosz i in., 2016), a ich stosowanie jest skuteczne w przypadku większości praktyk przemysłowych z wyjątkiem sektora transportu – odpowiedzialnego za 50 % globalnej emisji gazów cieplarnianych (Seipp i in., 2017, 1042).
3. Metody w ramach podejścia CDR (ang. *carbon dioxide removal*) mają za zadanie usunąć od 100 Gt CO₂ do 1000 Gt CO₂ do 2100 roku. Podejście CDR wykorzystuje

bezpośrednie wychwytywanie CO₂ z powietrza (ang. *direct air capture* – DAC) i jest wdrażane w połączeniu z innymi działaniami, tj. składowaniem CO₂, sekwestracją CO₂ w glebie, składowaniem CO₂ z wytwarzaniem biomasy czy mineralizacją CO₂. Metody CDR pozwalają zredukować emisję z sektorów, które najtrudniej zdekarbonizować, takich jak rolnictwo i transport, oraz umożliwiają usunięcie z powietrza istniejącego nadmiaru CO₂. Jednocześnie z rozwojem metod bezpośredniego wychwytywania CO₂ z powietrza rozwijane i poszukiwane są sposoby na jego przechowywanie, utylizację oraz wtórne wykorzystanie (UNEP, 2017, 60-61).



Rysunek 7.7. Schemat bezpośredniego wychwytywania CO₂ w systemie DAC opartym o niskotemperaturowy sorbent stały (opracowanie własne na podstawie Beuttler i in., 2019, 3)

Zainteresowanie układami DAC i technologiami emisji ujemnej zdecydowanie zwiększyło się w krajach, które zobowiązały się do ograniczenia emisji CO₂ do zerowego poziomu netto (Nemet i in., 2018, 6).

Kluczowym elementem każdego systemu DAC (rys. 7.7) jest sorbent, od którego zależy jak wydajny będzie proces wychwyty oraz ile cykli pracy wykona cały system. Idealny system DAC zawierający sorbent powinien spełniać dwa kluczowe warunki (Sodiq i in., 2023, 4), po pierwsze proces wychwytywania CO₂ nie może wymagać zmian ciśnienia oraz temperatury otoczenia, w jakich znajduje się system, a po drugie energia wykorzystywana do wychwytywania CO₂ nie może pochodzić ze źródeł, które emitują CO₂.

7.2.1. Charakterystyka sorbentów wychytujących CO₂

Niezależnie czy zastosowany sorbent będzie miał postać ciekłą, czy stałą, wymagane jest początkowe nadanie sorbentowi charakteru zasadowego, czyli jego

kondycjonowanie, tak aby w kontakcie z kwaśnym odczynem CO_2 mogła zachodzić sorpcja. Po procesie sorpcji zachodzi desorpcja wychwyconego CO_2 z sorbentu, nazywana regeneracją. Regeneracja ma przygotować sorbent do kolejnego cyklu wychwytywania CO_2 . W zastosowaniach DAC wykorzystuje się sorbenty ciekłe oraz stałe (Sodiq i in., 2023, 4).

7.2.2. Sorbenty ciekłe

Do najważniejszych sorbentów ciekłych należą: roztwór monoetanolaminy (MEA), pirolizydyny, ciecze jonowe, wodne roztwory wodorotlenków lub soli aminokwasów oraz guanidyna.

Absorpcja na bazie roztworów amin zastosowana została po raz pierwszy ponad 90 lat temu do usuwania H_2S i CO_2 z gazu ziemnego. Proces odpowiednio przystosowano i do lat 70 tak pozyskany CO_2 był wykorzystywany do uwęglania solanek, produkcji suchego lodu oraz nasycania napojów. W latach 70. po raz pierwszy wykorzystano 30 % roztwór wodny monoetanolaminy (MEA) do intensyfikacji procesu wydobywania ropy naftowej w amerykańskich przedsiębiorstwach OW Chemicals i Union Carbide Company (Krótki i in., 2012, 2). Obecnie MEA jest najskuteczniejszym sorbentem stosowanym komercyjnie do bezpośredniego wychwytywania CO_2 głównie ze względu na niską masę cząsteczkową roztworu, która skutkuje dużą pojemnością roztworu przy wysokim stężeniu masowym. Dodatkowo MEA ma dużą szybkość reakcji z CO_2 oraz silny charakter zasadowy, a także niską cenę (Sharifian i in., 2020, 16). Pomimo licznych zalet kwestia stosowania wodnego roztworu MEA jest nadal dyskusyjna, ponieważ wykazuje on wysokie ciepło absorpcji, co w praktyce oznacza konieczność dostarczania energii dla procesu rozrywania kompleksu MEA- CO_2 . Poza tym wodne roztwory MEA posiadają mniejszą szybkość wchłaniania oraz mogą ulegać degradacji w kontakcie z tlenem (Barzagli i in., 2020, 14013), co skutkuje korozyjnością stali węglowych i generuje dodatkowe koszty w postaci zakupu inhibitorów korozji (Krótki i in., 2012, 3). Do grupy wodnych roztworów amin zalicza się również: dietanolaminę (DEA), trietanolaminę (TEA) oraz metylo-dietanolaminę (MDEA).

Ciecze jonowe są definiowane jako związki chemiczne o budowie jonowej, które charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej 100°C i znalazły zastosowanie jako sorbenty ciekłe. Ciecze jonowe charakteryzują się obniżoną prężnością pary, dużą stabilnością chemiczną i termiczną, minimalną korozyjnością, niepalnością, szerokim zakresem występowania w stanie ciekłym oraz zdolnością rozpuszczania licznych substancji. W zależności od anionu, jaki posiadają ciecze jonowe, ich charakter może zmieniać się od kwasowego do zasadowego, a właściwości od hydrofobowych po hydrofilowe (Rotkegel i in., 2013). Do głównych zalet cieczy jonowych zalicza się ich niską energię regeneracji oraz nieznaczną lotność, która w połączeniu z niepalnością sprawia, że są bezpieczne dla środowiska. Poważnym problemem cieczy jonowych jest konieczność prowadzenia procesu absorpcji CO_2 w warunkach podwyższonego lub wysokiego ciśnienia przez długi czas (Ziobrowski

i in., 2017). Jednym ze sposobów zwiększenia efektywności absorpcji CO₂ zaproponowanym przez Chena (2013, 124) jest możliwość funkcjonalizowania cieczy jonowych aminami. Aminy umożliwiają fizyczne i chemiczne interakcje z CO₂, przez co znacznie poprawiają zdolność cieczy jonowych do absorpcji przy niewielkim ciśnieniu. Niestety proces funkcjonalizowania cieczy jonowych jest kosztowny i trudny do skalowania. W późniejszych pracach Chen (2017, 5777) wraz z zespołem badawczym opracowali polimer na bazie pirenu i cieczy jonowej służący do wychwytywania CO₂ z selektywnością 98,8 %, dodatkowo w tym samym badaniu wskazali na możliwość fotoredukcji CO₂ do tlenku węgla w świetle widzialnym. Ciecze jonowe na bazie pirolidyny z anionem bromowodorkowym mogą być używane do bezpośredniego wychwytywania CO₂ z wilgotnego powietrza atmosferycznego (Lombardo i in., 2020, 1). Obecność wilgoci nie wpływa na efektywność pracy sorbentu, ponieważ ciecze jonowe mogą tworzyć wraz z cząsteczkami wody kompleksy typu gość-gospodarz (Zanatta i in., 2018, 1).

Keith (2018, 1573, 1577) zaproponował system DAC, w którym w funkcji sorbentu zastosował roztwór wodorotlenku potasu. Regeneracja tego rodzaju sorbentu przebiega w pętli wapniowej i wymaga temperatury przekraczającej 900 °C. Ze względu na wysokie potrzeby energetyczne procesu regeneracji sorbentów na bazie roztworu wodorotlenku potasu nie są one powszechnie wykorzystywane.

Innym przykładem ciekłych sorbentów są wodne roztwory soli aminokwasów. Custelcean (2019, 1) jako pierwszy bezpośrednio wychwycił CO₂ z powietrza, wykorzystując do tego wodne roztwory sarkozynianu potasu i glicynianu potasu. Regeneracja soli przebiega w temperaturze pokojowej podczas reakcji substratu bogatego w CO₂ z mBBIG (meta-benzeno-bis(iminoguanidyna)). W efekcie uzyskana zostaje skryształizowana sól węglanowa mBBIG. Węglany po podgrzaniu do temperatury około 60 °C - 120 °C uwalniają wychwycony CO₂. Niska temperatura regeneracji osiągnięta dzięki krystalizacji pozwala uniknąć podgrzewania sorbentów i związanego z tym zmniejszenia ich masy na skutek utleniania i degeneracji termicznej. Badania wykazały, że system sarkozyna-mBBIG/glicyna-mBBIG zachowuje cykliczną wydajność, a jego największą zaletą, według Custelceana (2019, 24), jest niska temperatura regeneracji, możliwa do odzyskania z niewykorzystanych zasobów ciepła odpadowego.

Podobnie niską temperaturę regeneracji posiada guanidyna, która wychwytyje CO₂ z otaczającego sorbent powietrza i wiąże go w krystaliczną sól węglanową za pomocą wiązań guanidynowo-wodorowych. Słabe wiązania wodorowe utrzymują razem węglany, a niska rozpuszczalność umożliwia ich łatwe oddzielenie od siebie poprzez filtrację. Do regeneracji sorbentu wystarcza temperatura 80 °C - 120 °C (Seipp i in., 2017, 1042).

Ostatnim przykładem eksperymentalnych sorbentów są pirolizydyny wykorzystywane do bezpośredniego wychwytywania CO₂ z powietrza. Wyniki badań prowadzonych przez Hanuscha (2019, 4) wykazały, że sorbenty na bazie pirolizydyny charakteryzują się szybkim i molowo równym wychwytem CO₂ oraz stabilnością podczas wielokrotnych cykli wychwytywania i uwalniania CO₂.

7.2.3. Sorbenty stałe

Wang wraz z zespołem badawczym (2014, 3478-3501) ustalili ogólną klasyfikację sorbentów stałych opartą na trzech zakresach temperatur, w jakich mogą one pracować. Adsorbenty mogą pracować w temperaturze niskiej ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) – sorbenty niskotemperaturowe, w temperaturze pośredniej ($200\text{ }^{\circ}\text{C} - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) – sorbenty średniotemperaturowe oraz w temperaturze wysokiej ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) – sorbenty wysokotemperaturowe. W grupie sorbentów niskotemperaturowych znajdują się: adsorbenty na bazie stałych amin (na nośnikach, tj. krzemionka, węgiel w postaci węgla aktywnego, nanorurki, grafit, grafen, polimery, glina); adsorbenty na bazie węgla, zeolitu, MOF, węglanów metali alkalicznych lub immobilizowane sorbenty na bazie cieczy jonowych. W grupie sorbentów średniotemperaturowych można wyróżnić warstwowe sorbenty na bazie LDH. Natomiast do sorbentów wysokotemperaturowych zalicza się sorbenty na bazie CaO oraz na bazie ceramiki.

Stosowanie adsorbentów stałych zawierających aminy organiczne jest bardziej opłacalne niż stosowanie wodnych roztworów amin, ponieważ CO_2 odzyskiwany jest przy mniejszych ciśnieniach, a regeneracja wymaga mniej energii. Zastosowanie adsorbentu stałego pozwala uniknąć problemów występowania korozji, zanieczyszczeń urządzenia czy lotności lub pienienia się rozpuszczalników (DOE/NETL, 2015, 46). Nośniki stałe dla amin organicznych powinny charakteryzować się dobrym powinowactwem do cząsteczek amin, dużą powierzchnią właściwą, odpowiednią porowatością, wytrzymałością mechaniczną i stabilnością hydrotermiczną. W funkcji nośnika dobrze sprawdzają się: mezoporowata krzemionka, węgiel, wybrane polimery oraz żywice. Mechanizm wychwytywania CO_2 jest taki sam jak dla wodnych roztworów amin – unoszący się CO_2 wraz z parą wodną wchodzi w reakcje z aminowymi grupami funkcyjnymi, zostaje chemicznie związany i umieszczony na powierzchni sorbentu. Aminy pierwszorzędowe tworzą stabilne kompleksy z CO_2 , ale są trudne do regeneracji, natomiast aminy trzeciorzędowe nie są tak skuteczne w wychwytywaniu CO_2 , ale bardzo łatwo się je regeneruje. Aminy drugorzędowe mają pośrednie właściwości (Wang i in., 2011, 47-48). Aktualne badania koncentrują się na rozwijaniu (DOE/NETL, 2015, 47-48):

- sorbentów z polistyrenu z benzyloaminą, które adsorbują przy $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, a regenerują się przy $120\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- sorbentów sfunkcjonalizowanych aminami, np. w postaci granulowanego aerożelu o bardzo dużej powierzchni właściwej;
- sorbentów na bazie krzemionki w postaci mezokomórkowej pianki krzemionkowej, mezoporowatej krzemionki heksagonalnej i żelu krzemionkowego.

Adsorbenty na bazie węgla mają bardzo dużą powierzchnię, wysoką podatność na modyfikację struktury porów oraz funkcjonalizację powierzchni, łatwość regeneracji i niewielki koszt. Wadą adsorbentów na bazie węgla jest niska selektywność oraz wrażliwość na temperaturę. Wydajność sorpcji CO_2 zależy od temperatury i potrafi zmniejszyć się drastycznie w temperaturze przekraczającej $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, co sprawia, że adsorbenty na bazie węgla nie mogą być stosowane do oczyszczania spalin

z elektrowni. Najnowsze badania w zakresie adsorbentów na bazie węgla dotyczą modyfikowania grupami funkcyjnymi mezoporowatego węgla w celu obniżenia energii niezbędnej do procesu regeneracji. Tego rodzaju modyfikacja umożliwia zwiększenie siły adsorpcji bez tworzenia wiązań kowalencyjnych między CO₂ a powierzchnią sorbentu (Wang i in., 2014, 3481-3482).

Zeolity to mikroporowate glinokrzemiany o strukturze krystalicznej zbudowane z tetraedrów SiO₄ oraz AlO₄ połączonych narożami za pomocą wspólnych atomów tlenu w różne kombinacje regularnych układów przestrzennych. Znanych jest ponad 100 typów zeolitów, wszystkie z nich można otrzymać syntetycznie, a 40 z nich występuje naturalnie w przyrodzie (Małolepszy, Grabowska, 2013, 185). Zeolity zawierają w swojej strukturze wolne przestrzenie o wymiarach molekularnych, do których mogą przenikać jony i cząsteczki. Właściwości jonowymienne, katalityczne i adsorpcyjne zeolitów zależą od wielkości, gęstości i rozmieszczenia jonów w ich porowatej strukturze. Jednorodna wielkość porów (3 Å - 10 Å) pozwala zeolitom oddzielać cząsteczki na zasadzie sita molekularnego, prowadzić separację gazów oraz selektywną ich adsorpcję. Mechanizm adsorpcji CO₂ na zeolitach obejmuje adsorpcję fizyczną z wykorzystaniem interakcji jon-dipol z liniową orientacją CO₂. Do głównych problemów adsorbentów na bazie zeolitów należą spadek wydajności wraz ze wzrostem temperatury powyżej 120 °C oraz niska selektywność w wilgotnym powietrzu. Najnowsze badania nad zeolitami obejmują: wprowadzanie zmian do ich składu oraz struktury, wymianę wybranych kationów, metody impregnacji, współkondensacji oraz szczepienia grupami aminowymi i tworzenie materiałów hybrydowych, tj. kompozyt SBA3/włókno bawełniane (Wang i in., 2014, 3483-3485). Obecnie do wychwytywania CO₂ w systemach DAC najczęściej stosowane są zeolity grupy X (13X) lub zeolity grupy Y (Kumar i in., 2015, 14372). Badania prowadzone przez Mukherjee'go (2019, 1) nad zeolitem SIFSIX-18-Ni-beta, do którego struktury wprowadzono modyfikacje w postaci hydrofobowych grup metylowych i anionów nieorganicznych przy utrzymaniu mikroporowatości, wykazały znaczną poprawę kinetyki i wzrost selektywności materiału.

Struktury metaloorganiczne (MOFs) należą do materiałów hybrydowych, w których jony metali lub całe klastry zawierające jony metali są połączone mostkami organicznych ligandów (Bieniek i in., 2012, 428). Trójwymiarowe struktury MOF są zdefiniowane krystalograficznie, a wiele z nich posiada dużo większą powierzchnię właściwą niż tradycyjne adsorbenty, tj. węgiel aktywny czy nawet zeolity. Poprzez właściwy dobór jonów metali oraz łączników organicznych można kontrolować strukturę i właściwości MOFs. MOFs są wykorzystywane do magazynowania wodoru, metanu, katalizy i wychwytywania CO₂. MOFs można też modyfikować po ich utworzeniu w procesie modyfikacji postsyntetycznej PSM, która pozwala na modyfikowanie struktury jednocześnie różnymi odczynnikami w kontrolowany sposób. Do pozostałych zalet struktur metaloorganicznych należą duża powierzchnia aktywna oraz stabilna porowatość o regulowanej wielkości i funkcjonalności porów (Liu i in., 2011, 2308-2310). Największym wyzwaniem w rozwoju MOFs jest obniżenie kosztu syntezy i poprawa stabilności w obecności pary wodnej (DOE/NETL, 2015, 54).

Ostatnią grupą adsorbentów niskotemperaturowych są węglany metali alkalicznych takie jak K_2CO_3 lub Na_2CO_3 . Posiadają one wysoką zdolność sorpcyjną i niewielkie koszty produkcji. Wychwytywanie CO_2 przez te związki odbywa się w temperaturze od $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a regeneracja przebiega w zakresie temperatur od $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poważną wadą węglanów metali alkalicznych jest ich degradacja w czasie kolejnych operacji adsorpcji i regeneracji oraz konieczność wcześniejszego oczyszczenia spalin z HCl oraz SO_2 ze względu na ich wysoką reaktywność względem sorbentu (Wang i in., 2011, 47).

Hydrotalkity (ang. *layered double hydroxides* – LDH) należą do adsorbentów średnotemperaturowych. Zbudowane są z warstw, pomiędzy którymi znajdują się aniony oraz woda kompensująca ładunek. Charakteryzują się dużą powierzchnią międzywarstwową oraz wysoką stabilnością temperaturową od $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Wang i in., 2014, 3495).

Ostatnią omawianą grupą są adsorbenty wysokotemperaturowe, tj. sorbenty na bazie wapnia i sorbenty na bazie ceramiki. Sorbenty na bazie wapnia charakteryzuje wysoka reaktywność względem CO_2 , wysoka wydajność oraz niski koszt produkcji do bezpośredniego wychwytywania CO_2 w reaktorze ze złożem stałym. Reakcje pomiędzy CaO a CO_2 są odwracalne i przebiegają w temperaturze od $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ dla karbonatyzacji, natomiast temperatura regeneracji to $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. CO_2 jest uwalniany szybko i całkowicie, a proces regeneracji wytwarza czysty strumień CO_2 . Sorbenty na bazie CaO stosowane są do wychwytywania CO_2 w wysokiej temperaturze przed spalaniem (DOE/NETL, 2015, 58). Sorbenty te składają się albo z glinianu mieszanego, czyli glinianu wapnia (10 %) oraz naturalnego wapienia (90 %), albo też z samego naturalnego wapienia (100 %). Najlepsze działanie systemu DAC wykorzystującego sorbenty na bazie wapnia zostało uzyskane przy nawilżeniu sorbentów i wlotowej wilgotności powietrza wynoszącej 55 %. System pracujący na sucho lub połowicznie nawilżony uzyskał zdecydowanie gorszą wydajność (Samari i in., 2020, 25). Bardzo obiecujące wyniki uzyskują sorbenty na bazie CaO domieszkowane tlenkiem cyrkonu, itru lub magnezu.

Drugim rodzajem sorbentów wysokotemperaturowych są wspomniane powyżej sorbenty na bazie ceramiki, do ich wytworzenia stosuje się ceramikę cyrkonową lub krzemianową (np. Li_2ZrO_3 , Li_4SiO_4). Ceramiki tego rodzaju doskonale adsorbują CO_2 , zachowują niezmienną objętość podczas cyklu adsorpcji i desorpcji, a ich temperatura regeneracji nie przekracza $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ i jest znacznie niższa od temperatury właściwej dla sorbentów na bazie CaO (Wang i in., 2014, 3504).

7.3. Sorbenty wykorzystywane do neutralizowania substancji ropopochodnych podczas usuwania skutków miejscowych zagrożeń

Ratownictwo chemiczno-ekologiczne związane jest z zagrożeniami, jakie stwarza poziom rozwoju gospodarczego. Rozwój technologii powoduje wzrost zagrożeń

wynikających przede wszystkim z zawodności urządzeń i aparatów. Istotny jest również czynnik ludzki. Niewłaściwe magazynowanie i transport materiałów niebezpiecznych lub składowanie w nieodpowiedni sposób odpadów materiałów niebezpiecznych powoduje, że do ekosystemu przedostaje się duża ilość substancji chemicznych. Problemem dzisiejszych czasów są również pożary składowisk odpadów materiałów niebezpiecznych, podczas których woda wykorzystywana do gaszenia wymieszana z mieszaniną związków chemicznych, może przedostawać się do gleby i wód. Często zasięg oddziaływania takich rozlewisk stanowi istotne utrudnienie skutecznej interwencji.

Większość sorbentów stosowanych w działaniach ratowniczych można określić jako materiały porowate, których charakterystyka zapewnia wchłanianie rozlanej cieczy i utrzymywanie jej w strukturze materiału. Sorbent nasycony cieczą można łatwo zebrać i przekazać do utylizacji. Najczęściej stosowane są do zbierania rozlanych cieczy w przypadku wycieków paliw i olejów silnikowych, ale także szeregu innych ciekłych substancji, których nie można unieszkodliwić bezpośrednio na miejscu akcji. Sorbenty dzieli się na organiczne sorbenty pochodzenia naturalnego, są nimi trociny, słoma, siano, torf i materiały mielone pochodzenia roślinnego, oraz nieorganiczne sorbenty syntetyczne w postaci pianek poliuretanowych, poliestrowych, mocznikowo-formaldehadowych, tkanin i mat z włókien nylonowych, poliestrowych, polipropylenowych, poliestrowych oraz wiórki i ścinki z różnych tworzyw sztucznych. Pod względem miejsca stosowania sorbenty dzieli się na sorbenty stosowane na powierzchniach stałych oraz sorbenty stosowane na powierzchniach wód. Usuwanie ciekłych i stałych zanieczyszczeń chemicznych realizowane jest poprzez stosowanie materiałów zmieniających swoją strukturę fizyczną i chemiczną, na przykład ulegając pęcznieniu i żelowaniu pod wpływem wody. Zastosowanie do specjalnych działań znajdują także sorbenty zawierające dodatki reagujące powoli z wchłoniętymi kwaśnymi lub zasadowymi roztworami i powodujące ich neutralizację chemiczną.

W przypadku substancji występujących w środowisku w niskich stężeniach oraz mało szkodliwych najczęściej po znacznym rozcieńczeniu pozostawia się je w środowisku lub kieruje do kanalizacji. Ocenę szkodliwości substancji oraz realizację rozcieńczenia podejmuje kierujący działaniem ratowniczym podczas usuwania skutków miejscowych zagrożeń.

Szybkość nasycania cieczą porów o mniejszych wymiarach jest mniejsza, więc materiał porowaty wykorzystywany w roli sorbentu do celów ratowniczych powinien zawierać mikropory. Pożądane są tu również pory o większych rozmiarach w celu zapewnienia możliwie dużej szybkości nasycania.

Wycieki substancji niebezpiecznych do środowiska to najczęściej substancje ropopochodne, takie jak olej napędowy, oleje mineralne, oleje syntetyczne, smary, płyny hamulcowe i oleje hydrauliczne, które uwalniają się do środowiska w wyniku zderzeń, kolizji lub też w wyniku awarii. Najbardziej krytyczne są wypadki z udziałem pojazdów transportujących substancje ropopochodne, które mają duży zasięg ze względu na przewożone ilości. Główne przyczyny zanieczyszczenia wód substancjami

ropopochodnymi to bezpośredni wyciek mediów ze środków transportu, zbiorników i opakowań, rurociągów znajdujących się nad i pod lustrem wód powierzchniowych, awarie na platformach wiertniczych na morzach i oceanach oraz zanieczyszczenia w wyniku powodzi: „Wycieki produktów ropopochodnych bardzo często mają charakter ciągły, co czyni je szczególnie niebezpiecznymi ze względu na długotrwałość i systematyczność. Substancje ropopochodne rozlane na glebie porowatej szybko są wchłaniane pod wpływem sił grawitacji i sił oddziaływania na granicy faz gleba-substancja ropopochodna. Spływają w kierunku zwierciadła wód gruntowych, po czym tworzą na ich powierzchni tzw. film wodny” (Tic, Pijarowski, 2015, 301).

Do częstych przypadków zanieczyszczenia środowiska dochodzi w czasie transportu, przetwarzania oraz użytkowania substancji ropopochodnych i ich odpadów. W wyniku zdarzeń awaryjnych do środowiska przedostają się takie substancje ropopochodne, jak olej napędowy, oleje mineralne, oleje syntetyczne, smary, płyny hamulcowe lub oleje hydrauliczne. Do powszechnie stosowanych w ratownictwie chemicznym sorbentów zalicza się sorbenty pochodzenia organicznego, w tym mech torfowy. W badaniach własnych wykazano, że mech torfowy jest odpowiednim materiałem do usuwania substancji ropopochodnych. Charakteryzuje się dużą zdolnością adsorpcji oleju napędowego (Tic, Pijarowski, 2015, 306).

Jego główną wadą jest wysoka cena, która jest kilkukrotnie wyższa od ceny popularnych sorbentów mineralnych. Do grupy syntetycznych sorbentów organicznych można zaliczyć twarde materiały o dużej chłonności. Są one odpowiednie do usuwania cieczy ropopochodnych, kwasów i zasad. Ich minusem jest jednak zdolność do oddawania zaadsorbowanej cieczy pod wpływem nacisku. Podczas usuwania zanieczyszczeń na otwartej przestrzeni często występuje problem z rozsypywaniem się ze względu na ich niską gęstość. Zużyte adsorbenty można ponownie wykorzystywać. Sorbenty mineralne z grupy krzemianów, takie jak diatomity i ziemie okrzemkowe, są powszechnie stosowane do usuwania rozlewisk ropopochodnych na gruncie.

Zastosowanie sorbentów ma kluczowe znaczenie dla ekologii. Usuwanie substancji niebezpiecznych jest skomplikowanym procesem, który wymaga zaawansowanej wiedzy specjalistów. Według ekspertów głównym parametrem sorbentów stosowanych zarówno na powierzchniach lądowych, jak i wodnych jest ich zdolność do absorpcji. Niższa chłonność sorbentów w porównaniu z innymi może wynikać z różnic w ich strukturze mikroskopowej, a możliwe, że jest to związane z właściwościami powierzchniowymi sorbentu. Dlatego te aspekty wymagają dogłębnych badań, włączając w to analizę powierzchni właściwej i struktury porów (Riegert i in., 2014, 119).

Istnieją także metody usuwania oleju, jak wypalanie lub zatapianie. Metody te tylko pozornie usuwają zanieczyszczenia olejowe ze środowiska. Produkty niecałkowitego spalania olejów przenoszone są z wiatrem na duże odległości, powodując wtórne skażenie wód i upraw rolnych. Dodatkowo pozostałości niewypalonego oleju posiadają większą lepkość od produktu początkowego, są biologicznie nierozkładalne oraz ulegają zatapianiu. Zatapianie oleju odbywa się przez obciążanie

oleju np. piaskiem. W wyniku zatapiania oleju zanieczyszczenia osiadają w warstwie dennej, stwarzając zagrożenie dla flory i fauny na dnie wód, powodując zachwianie równowagi biologicznej środowiska wodnego. Po pewnym czasie zatopiony olej wypływa na powierzchnię, osiągając stan początkowy, wymagający ponownego usunięcia zanieczyszczenia.

Do eliminacji resztek zanieczyszczeń ropopochodnych używa się dyspergowania oleju za pomocą preparatów zawierających związki powierzchniowo czynne. Dodatek surfaktantów do środków czyszczących powierzchnie zaolejone zwiększa ruchliwość zanieczyszczeń, co poprawia efektywność ich usuwania. Jednakże podczas likwidacji rozlewów olejowych może dojść do wprowadzenia do środowiska substancji, które mogą powodować dodatkowe zagrożenia ekologiczne. Takimi substancjami są właśnie związki powierzchniowo czynne obecne w preparatach czyszczących. Przy ich stosowaniu ważne jest, aby upewnić się, że użyte surfaktanty nie są szkodliwe dla środowiska i organizmów żywych oraz wspomagają proces biodegradacji.

Badanie właściwości poeksploatacyjnych sorbentów wykorzystywanych do unieszkodliwiania substancji ropopochodnych przeprowadzone przez Gajka (2019, 7) wykazało, że czyste sorbenty mineralne są sorbentami niepalnymi i niewybuchowymi. Palność sorbentów zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi zależy od palności substancji ropopochodnej, która została przez sorbent wchłonięta. W porównaniu z mineralnymi i naturalnymi, syntetyczne sorbenty są bardziej podatne na palność, co w przypadku pożaru może prowadzić do powstania bardziej niebezpiecznych substancji chemicznych (Gajek i in., 2019, 7).

Podsumowanie

W rozdziałach zebrano najważniejsze informacje dotyczące zjawiska sorpcji oraz sorbentów wykorzystywanych w celu minimalizowania zagrożeń ekologicznych, takich jak nadmierna emisja CO₂ oraz skażenia substancjami ropopochodnymi. Rozróżnienie między absorpcją a adsorpcją pozwala na optymalne zastosowanie tych procesów w zależności od rodzaju zanieczyszczeń i mediów, które wymagają oczyszczenia. Właściwości sorbentów sprawiają, że możliwe jest skuteczne usuwanie zanieczyszczeń z wody, powietrza oraz gazów przemysłowych, co przyczynia się do ochrony środowiska i poprawy jakości życia. Wychwytywanie CO₂ z powietrza ma duży potencjał i jest możliwe dzięki gruntownym badaniom sorbentów działających dwukierunkowo. Wśród sorbentów wychytujących CO₂ można wyróżnić sorbenty płynne oraz stałe. Do najbardziej obiecujących zalicza się sorbenty stałe typu MOF oraz zeolity. W działaniach ratowniczych straży pożarnej do pochłaniania odpadów ropopochodnych stosowane są sorbenty w postaci porowatych materiałów pochodzenia naturalnego, najczęściej jednak są to materiały syntetyczne na bazie odpadów z pianek poliuretanowych. Istotnym nurtem jest stosowanie sorbentów porowatych nasyconych substancjami neutralizującymi pochłaniane substancje. Szczególnie

w przypadku awarii lub wycieków substancji ropopochodnych szybka reakcja jest kluczowa, dlatego stosowane sorbenty muszą cechować się wysoką efektywnością adsorpcyjną oraz zdolnością do szybkiego wiązania zanieczyszczeń. Dotychczas poznane sorbenty są niezastąpione w usuwaniu zanieczyszczeń, aczkolwiek ze względu na trudności z ich utylizacją i związane z tym koszty muszą być wciąż udoskonalane i rozwijane.

Literatura

1. Andrzejewski, T. i in. (2012), Zagadnienia wybrane do ćwiczeń rachunkowych, projektowych i laboratoryjnych z zadaniami, Podstawy Inżynierii Chemicznej i Procesowej [Preprint].
2. Barzagli, F., Giorgi, C., Mani, F., Peruzzini M. (2020), Screening study of different amine-based solutions as sorbents for direct CO₂ capture from air, ACS Sustain. Chem. & Eng., 8(37), 14013-14021, DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c03800.
3. Berger, A.H., Bhowan, A.S. (2011), Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption, Energy Proc., 4, 562-567.
4. Beuttler, C., Charles, L., Wurzbacher, J. (2019), The role of direct air capture in mitigation of anthropogenic greenhouse gas emissions, Front. Clim., 1, 469555.
5. Bieniek, J., Majchrzak, A., Majchrzak-Kucęba, I. (2012), Synteza związków metaloorganicznych jako efektywnych sorbentów ditlenku węgla, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 4, 427-439.
6. Campbell, J.S. (2019), Decomposition of Carbonates in Capture of Carbon Dioxide from Ambient Air. University of British Columbia.
7. Chen, Y. i in. (2017), Visible-light-driven conversion of CO₂ from air to CO using an ionic liquid and a conjugated polymer, Green Chem., 19(24), 5777-5781.
8. Chen, Y., Zhou, X-q, Cao, Y., Xue, Z., Mu, T. (2013), Quantitative investigation on the physical and chemical interactions between CO₂ and amine-functionalized ionic liquid [aEMMIM][BF₄] by NMR, Chem. Phys. Lett., 574, 124-128.
9. Custelcean, R. i in. (2019), Direct air capture of CO₂ with aqueous amino acids and solid bis-iminoguanidines (BIGs), Industrial & Engineering Chemistry Research, 58(51), 23338-23346.
10. DOE/NETL (2015), Carbon Dioxide Capture Handbook, DOE/NETL Carbon Capture Program.
11. Dzieniszewska, A., Kyzioł-Komosińska, J. (2018), Zdolności sorpcyjne wybranych substancji bogatych w materię organiczną w stosunku do barwników, Polska Akademia Nauk, Komitet Inżynierii Środowiska [Preprint].
12. Gajek, A., Celiński, M., Borucka, M., Mizera, K. (2019), Poeksploatacyjne sorbenty substancji ropopochodnych – parametry pożarowe i wybuchowe, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.
13. Hanusch, J.M. i in. (2019), Pyrrolizidines for direct air capture and CO₂ conversion, Chem. Commun., 55(7), 949-952.
14. Keith, D.W. i in. (2018), A process for capturing CO₂ from the atmosphere, Joule, 2(8), 1573-1594.
15. Kotowicz, J., Janusz, K. (2007), Sposoby redukcji emisji CO₂ z procesów energetycznych, Rynek Energii, 1.

16. Krótki, A. i in. (2012), Badania laboratoryjne procesu absorpcji CO₂ z zastosowaniem 30 % roztworu monoetanolaminy, *Arch. Spalania*, 12, 195-203.
17. Kumar, A. i in. (2015), Direct air capture of CO₂ by physisorbent materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 54(48), 14372-14377.
18. Liu, J. i in. (2011), Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2308-2322.
19. Lombardo, L. i in. (2020), Solvent- and catalyst-free carbon dioxide capture and reduction to formate with borohydride ionic liquid, *Chem. Sus. Chem.*, 13(8), 2025-2031.
20. Małolepszy, J., Grabowska, E. (2013), Wpływ zeolitów na proces hydratacji spoiw mineralnych, *Bud. i Arch.*, 12, 185-192.
21. Mazurkiewicz, M. i in. (2005), Metody separacji i wychwytywania CO₂, *Polityka Energetyczna*, 8(z.specjalny), 531.
22. Mukherjee, S. i in. (2019), Trace CO₂ capture by an ultramicroporous physisorbent with low water affinity, *Science Advances*, 5(11), p. eaax9171.
23. Nemet, G.F. i in. (2018), Negative emissions – Part 3: Innovation and upscaling, *Environ. Res. Lett.*, 13(6), 63003.
24. Rajczyk, J. i in. (2010), Sorbenty mineralno-organiczne w ratownictwie proekologicznym, *Mater. Bud.*, 3.
25. Rakowska, J., Radwan, K. (2010), Czego można wymagać od sorbentów?, *Ochrona mienia i informacji*, 3.
26. Riegert, D., Radwan, K., Suchorab, P., Rakowska, J. (2014), Charakterystyka podstawowych właściwości fizycznych wybranych sorbentów mineralnych, *Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpowodziowej im. Józefa Tuliszkowskiego, Mat. Ceram.*, 66, 2, 115-120.
27. Rotkegel, A., Ziobrowski, Z., Krupiczka, R. (2013), Badania doświadczalne pojemności absorpcji ditelnu węgla w cieczy jonowej [BMIM][AC], *Prace Naukowe ICh PAN*, 17, 47-57.
28. Samari, M. i in. (2020), Direct capture of carbon dioxide from air via lime-based sorbents, *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 25, 25-41.
29. Seipp, C.A. i in. (2017), CO₂ Capture from ambient air by crystallization with a guanidine sorbent, *Angewandte Chemie International Edition*, 56(4), 1042-1045.
30. Sharifian, R. i in. (2020), Electrochemical carbon dioxide capture to close the carbon cycle, *Ene. Environ. Sci.*, 14.
31. Sobolewski, M. (2016), Środki gaśnicze i neutralizujące, *Materiały naukowe SGSP*, 1-23.
32. Sodiq, A. i in. (2023), A review on progress made in direct air capture of CO₂, *Environ. Technol. Innov.*, 29, 102991.
33. Srokosz, K., Kozak, M., Wawrzyńczak, D., Majchrzak-Kućęba, I. (2016), Badania procesu separacji CO₂ metodą VPSA. W: *Ograniczenie emisji CO₂ – przeciwdziałanie zmian klimatu*, I. Majchrzak-Kućęba, A. Ściubidło (red.), Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 148-157.
34. Szulczyńska, D. i in. (2014), Charakterystyka podstawowych właściwości fizycznych wybranych sorbentów mineralnych, *Mat. Ceram./Ceram. Mat.*, 66, 115-120.
35. Szulczyńska, D. i in. (2016), Impact of chemical composition and morphology on the porous materials sorptivity, *Mat. Ceram./Ceram. Mat.*, 68, 22-27.
36. Tic, W.J., Pijarowski, P.M. (2015), Characteristics of adsorbents used to remove petroleum contaminants from soil and wastewater, *Przem. Chem.*, 94(3), 301-306.
37. UNEP (2017), *The Emissions Gap Report 2017*, Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi.

38. Wang, J. i in. (2014), Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends, *Energy Environ. Sci.*, 7(11), 3478-3518.
39. Wang, Q. i in. (2011), CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends, *Energy Environ. Sci.*, 4(1), 42-55.
40. Zanatta, M. i in. (2018), Intermolecular hydrogen bonds in water@IL supramolecular complexes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(17), 11608-11614.
41. Ziobrowski, Z., Rotkegel, A., Tańczyk, M., Krupiczka, R. (2017), Pochłanianie ditlenku węgla w cieczach jonowych [EMIM][AC] i [BMIM][AC], *Pr. Nauk. ICh PAN*, 21, 119-128.

Utilization of sorbents in CO₂ capture systems and neutralization of petrochemical substances during mitigation of local hazards

Abstract: The development of new technologies in environmental engineering is crucial in the face of growing ecological threats. The application of sorption as an important process in reducing carbon dioxide (CO₂) emissions and neutralizing petrochemical substances aims to protect the natural environment. Greenhouse gases such as CO₂ contribute to global warming. The increase in CO₂ emissions partially results from post-industrial deforestation of areas for urban development and from the rising consumption of fossil fuels. Petrochemical spills, on the other hand, have adverse effects on local ecosystems. Improperly stored petrochemical substances in landfills can seep into the soil, increasing environmental risks. Sorbents not only help to protect the natural environment by neutralizing petrochemical substances but also serve as effective tools in combating climate change by reducing CO₂ emissions. A holistic approach to utilizing sorbents as versatile porous materials has the potential to bring significant benefits to the environment.

Keywords: sorbents, carbon dioxide, greenhouse gases, petrochemical substances, environmental protection, contamination

Rozdział 8

Oczyszczalnie ścieków jako źródło mikroplastiku w środowisku

Marek KLIMASZ, Anna GROBELAK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
marek.klimasz@pcz.pl

Streszczenie: Oczyszczalnie odgrywają kluczową rolę w każdej aglomeracji, zapewniając bezpieczny ośrodek odbioru i oczyszczania ścieków. System filtracji oparty na etapowym przepływie umożliwia skuteczną separację zanieczyszczeń oraz neutralizację toksyn, czego efektem jest woda zdatna do spływu i bezpieczna dla organizmów wodnych. Produktem ubocznym pracy oczyszczalni komunalnych są osady ściekowe, które poddane odpowiedniemu przetworzeniu stają się cennym źródłem pierwiastków biogenych, takich jak fosfor czy azot, przy jednocześnie niskim poziomie patogenów oraz metali ciężkich. Istnieje wiele sposobów zagospodarowania osadów, takich jak wykorzystanie ich w rolnictwie, kompostowaniu, rekultywacji gleb czy też ich spalanie, a wszystkie one są ściśle normowane prawem. W związku z wejściem w życie Europejskiego Zielonego Ładu, który zakłada radykalne obniżenie stosowania nawozów i pestycydów, a także zrównoważone wykorzystywanie surowców naturalnych, przyrodnicze stosowanie osadów ściekowych może być alternatywą dla nawozów nieorganicznych. Uwagę badaczy przykuwa natomiast fakt zawartości w osadach ściekowych drobin tworzyw sztucznych, czyli mikroplastiku, których los w środowisku wciąż nie jest do końca znany. W rozdziale podsumowano najważniejsze informacje dotyczące skali wytwarzania osadów ściekowych, kierunków ich zagospodarowania, a także zawartości mikroplastiku na podstawie analiz niezależnych jednostek. Podkreślono ponadto, że pomimo niewielkich stężeń oraz rozmiarów cząsteczkowych tworzyw sztucznych sumaryczna ich ilość staje się znacząca, a biorąc pod uwagę niemal zerową biodegradowalność, stężenie na obszarach wykorzystujących osady ściekowe będzie rosło. Dodatkowo autorzy opisali średnią wydajność wybranych oczyszczalni ścieków w różnych krajach na podstawie aktualnych publikacji.

Słowa kluczowe: mikroplastik, tworzywa sztuczne, oczyszczalnia ścieków, źródło mikroplastiku

Wprowadzenie

Obecność tworzyw sztucznych w środowisku naturalnym stała się przedmiotem badań wielu jednostek naukowych, opisujących ich strukturę, migrację oraz wpływ na organizmy. Skala problemu oraz rosnące zainteresowanie tematem sprawiły, że występowanie tych tworzyw w ekosystemie uznawane jest za kwestię globalną (Zhang i in., 2019, 23-34). Początkowo zdecydowana większość analiz skupiała się na środowisku morskim, gdzie odnajdywano cząsteczki plastiku na różnej głębokości, a także w strefach przybrzeżnych oraz osadach, jednak z czasem badania te objęły zarówno wody śródlądowe, jak i glebę (Dris, 2018, 539-550). Wkrótce zaczęto

klasyfikować drobiny tworzyw, nadając nazwę mikroplastiku przy wielkości poniżej 5 mm, grupując je przy tym względem pochodzenia, kształtu, koloru oraz składu chemicznego. Obecna wiedza na temat mikroplastiku pozwala na szczegółową analizę w zakresie badań cząsteczkowych, oddziaływań środowiskowych oraz metod separacji czy też degradacji. Znacząco wzrosła również świadomość dotycząca losu tworzyw sztucznych, wydajności procesów recyklingowych, norm prawnych oraz technologii zagospodarowania. Dzięki temu możliwe jest określenie aktualnego stanu wiedzy na temat produkcji globalnej oraz przybliżonej ilości tworzyw na składowiskach i w środowisku naturalnym.

8.1. Skala występowania mikroplastiku

Według badań ponad 80 % wszystkich tworzyw sztucznych w oceanach pochodzi z lądu, a w Europie szacuje się, że z ponad 64 mln ton tworzyw wprowadzonych na rynek w roku 2016 zaledwie 13 % poddano recyklingowi. Dla przykładu w Niemczech w 2011 recyklingowi poddano około 60 %, co stawia ten kraj na pierwszym miejscu (Zmak, 2017, 138-142). Badacze wskazują ponadto na fakt, że fragmentacja tworzyw zachodząca pod wpływem promieni UV, tarcia czy też środków chemicznych prowadzi do uwolnienia drobin mikroplastiku znacznie mniejszych niż 5 mm, przez co zwiększa się ich mobilność w glebie oraz powietrzu. Niezwykle istotnym nośnikiem dla tworzyw są szeroko rozumiane wody, w ujęciu akwenów, rzek, a także zjawisk atmosferycznych. Szacuje się, że każdego roku do mórz i oceanów trafia od 1,14 mln do 2,41 mln ton plastiku przenoszonego właśnie przez rzeki. Woda w czasie deszczu w największej mierze splukuje zanieczyszczenia z elewacji czy też dróg i przenosi wraz z kanalizacją do oczyszczalni ścieków czy na pola uprawne (Corradini i in., 2016, 411-420). Do najczęściej występujących mikroplastików w aglomeracji zaliczane są włókna z ubrań, mikrogranule z kosmetyków, kawałki gumy bieżnika samochodowego oraz tak zwany pył miejski, natomiast na terenach zielonych dodatkowo opisywana jest folia służąca do ściółkowania oraz fragmenty materiałów rolniczych (Verschoor i in., 2016, 17-28). Jak wskazują badania, występowanie mikroplastiku w glebie czy wodzie pozostaje w ścisłej korelacji z bliskością miast oraz przemysłu tekstylnego. Istnieją również analizy opisujące starty przedprodukcyjne cząsteczek uwalnianych do środowiska przeprowadzone w Szwecji na podstawie współczynnika Sund'a (Sundt, Schulze, 2015), których poziom wynosi 0,04 %. Norwescy badacze na tej podstawie określili roczną emisję granulatu na 298 ton. Do sumy tej można dodać współczynnik Lassena, który opisał straty przy szeroko pojętej obsłudze granulatu (w tym transporcie) na poziomie od 0,0005 % do 0,01 %, co daje roczny wynik na poziomie 12-235 ton. Oba współczynniki zastosowano dla duńskiego przemysłu tekstylnego, przy czym autorzy wskazują, że nie ma możliwości rzeczywistego pomiaru strat produkcyjnych (Corbanie, 2006, 475-485). W przypadku włókien ubrań badania mają charakter poglądowy, gdyż ich ilość uzależniona jest od sposobu prania, użytego detergentu, temperatury oraz rodzaju pozostałej zawartości prania. Według autorów można założyć, uśredniając dane,

że wykonana z poliestru koszula traci podczas każdego prania 0,4 % swojej wagi. Idąc dalej, jeden gram jest w stanie uwolnić od kilkudziesięciu do kilkuset włókien, 6 kg tekstyliów podczas jednego prania uwalnia około 800 000 fragmentów (Magnusson, 2016, 11).

8.2. Mikroplastik w procesie oczyszczania ścieków

Oczyszczalnie ścieków stanowią nieodłączny element wydajnego systemu kanalizacji miasta, a ich przepływowość oraz skuteczność filtracji znacznie wzrosły w ciągu ostatnich dziesięcioleci. Głównym powodem są zmieniające się przepisy prawne względem jakości wody oraz skuteczności procesu oczyszczania. Nie zawsze jednak oczyszczalnie dostosowane są do odzysku mikroplastiku, który trafia tam wraz ze ściekami. Tym samym uważa się, że obecnie są one punktowym źródłem mikroplastiku w systemie wody słodkiej oraz gleby. Każdego roku w samej tylko Europie ścieki z oczyszczalni poprzez systemy rzeczne (lub bezpośrednio) uwalniają do mórz i oceanów około 520 000 ton tworzyw sztucznych (Horton, 2017, 127-141), nie uwzględniając masy cząsteczek poniżej 5 μm , które według autorów są nierejestrowane. Analiza włókien nylonowych, poliestrowych oraz mikrogranulatów obecnych w osadach morskich dowiodła, że są one powiązane ze ściekami (Browne, 2011, 5026-5031). Inni badacze wskazali ponadto na rolę oczyszczalni ścieków jako dystrybutora mikrogranul pochodzących z produktów higieny osobistej, opisując ich nieregularny kształt oraz szacując ilość na 8 bilionów cząstek każdego dnia uwalnianych do środowiska wodnego (Leslie i in., 2017, 155-157).

Dla precyzyjnego oszacowania skuteczności oczyszczalni ścieków niezbędne są procedury określenia ilościowego w ściekach dopływających i wypływających z oczyszczalni metodami o wysokim wskaźniku powtarzalności, co już na tym etapie wydaje się trudne, biorąc pod uwagę niskie stężenie niektórych frakcji tworzyw (Carr i in., 2016, 174-186). Tym samym część autorów wskazuje na konieczność ujednolicenia metod badawczych, nawet jeśli obarczone są pewnym błędem statystycznym, dla porównywalnie podobnych wyników uzyskanych przez niezależne jednostki. Obecnie badania wykazują, że stężenie mikroplastiku za oczyszczalnią może być wyższe niż przed nią, jak w przypadku rzeki Ottawy (Kanada Północna, główny dopływ Rzeki Świętego Wawrzyńca), gdzie w górnym biegu wynosiło 0,71 szt/ m^3 , a w dolnym za oczyszczalnią 1,99 szt/ m^3 (Vermaire, 2017, 301-314). Autorzy wskazują przy tym, że przeprojektowanie oczyszczalni tak, aby zwiększyła się wydajność filtracji makro- i mikroplastiku jest procesem długotrwałym, niezwykle kosztownym, a często niemożliwym do zrealizowania (Talvitie, 2017, 164-172). W pracy tej przedstawiono schemat oczyszczania najczęściej występujący w Europie, a także często w Stanach Zjednoczonych oraz Azji Wschodniej.

Pomimo miejsca występowania, zdolności filtracyjnych czy też samej wielkości, można przyjąć, że oczyszczalnie mają podobne konstrukcje oraz zachodzące tam procesy napowietrzania, flokulacji i sedymentacji (Burns, 2018, 2776-2796). Sita o rozmiarze oczka 6 mm (lub większe) stanowiące pierwszy etap filtracji mechanicznej

według badaczy zdolne są do wychwycenia 65 % mikroplastiku, również mniejszych niż średnica oczka, które gromadzą się w warstwie tłuszczu, np. polietylen niskiej gęstości (Murphy, 2016, 5800-5808). Kolejne etapy oczyszczania wykorzystują mikroorganizmy bakteryjne w zbiornikach z napowietrzaniem oraz oddzielenie osadów ściekowych (filtrację kolumnową z wykorzystaniem węgla aktywnego lub piasku uznaje się za etap trzeciego stopnia oczyszczania ścieków). Podział na oczyszczalnie dysponujące dwustopniowym oraz trzystopniowym systemem jest powszechny, a jego skuteczność względem tworzyw sztucznych wynosi odpowiednio 90 %-99 % oraz 96 %-99,9 % (Carr, 2016, 174-182). Według wielu badaczy udział całkowity włókien wynosi od 70 % (Vermaire, 2017, 301-314) do 80 % (Mason i in., 2016, 1045-1054). Względem wody pitnej analizy ilościowe wykazały obecność 0,0009 do 0,009 cząsteczek na litr przy oczyszczaniu dwustopniowym i 0,0002 cząstki na litr przy trzystopniowym (Carr, 2016, 174-182). Ilość mikroplastiku w ściekach doprowadzanych do oczyszczalni jest niezwykle zróżnicowana względem dni tygodnia oraz pory roku (Primpke, 2017, 402-412), a autorzy wskazują na pobieranie próbek przez dłuższy okres lub określanie średniej względem tego okresu. W tabeli 8.1 przedstawiono średnią skuteczność oczyszczalni ścieków z zebranych publikacji naukowych.

Tabela 8.1. Przykłady skuteczności oczyszczalni ścieków pod względem usuwania mikroplastiku

Kraj	Typ oczyszczania	Dolna granica wielkości cząstek [µm]	Stężenie mikroplastiku [cząsteczki na litr]	Ogólna wydajność oczyszczania [%]	Odniesienie do literatury
Polska	I, II, III	–	0,028-0,96 cz/l	95 % - 99 %	Wiśniowska i in., 2018, 316-323
Niemcy	II, III	20 µm	0,1-10,1 cz/l	97 %	Mintenig i in., 2017
Francja	I, II, III	100 µm	14-50 cz/l	83 % - 95 %	Dries i in., 2015, 539-550
Holandia	I, II, III	0,7 µm	9-91 cz/l	72 %	Leslie i in., 2017, 133-142
Wielka Brytania	III	29 µm	1-3 cz/l	96 %	Blair i in., 2019
Słowenia	I	19 µm	0,021 cz/l	87 %	Kalcíková i in., 2017, 25-31
Dania	–	20 µm	54 cz/l	98,3 %	Simon i in., 2018, 1-9
Hiszpania	I	–	0,25 cz/l	90,3 %	Bayo i in., 2019
Włochy	I, II, III	42 µm	0,4 cz/l	84 %	Magni i in., 2019, 602-610
Finlandia	I i II	250 µm	1,05 cz/l	99 %	Lares i in., 2018, 236-246
USA	I, II	20 µm	5,9 cz/l	93,8 %	Sutton i in., 2016, 230-235
Turcja	I, II	–	7,02 cz/l	73 %	Gündogdu i in., 2018, 626-632
Kanada	I, II	64 µm	0,5 cz/l	98,3 %	Gies i in., 2018, 553-561
Chiny	I, II	28 µm	0,20 cz/l	97,8 %	Long i in., 2019, 255-265
Australia	I, II, III	25 µm	0,28 cz/l	92 % - 99 %	Ziaarhromi i in., 2017, 93-99

8.3. Mikroplastik w osadach ściekowych

Osady ściekowe są nieodłącznym elementem funkcjonowania oczyszczalni i definiowane jako organiczno-mineralna stała frakcja powstająca zwykle w komorach osadu czynnego czy fermentacyjnych oraz pozostałych instalacjach służących oczyszczaniu ścieków komunalnych, a ich skład oraz właściwości zależne są od rodzaju ścieków oraz metod ich oczyszczania. W ogólny skład osadów ściekowych wchodzi osady wstępne wydzielane w wyniku sedymentacji zawieszin w osadnikach wstępnych oraz te powstające w osadnikach wtórnych poprzez procesy biologiczne – osady wtórne. Dalsze ich zagospodarowanie wymaga zastosowania kilkietapowego procesu, dzięki któremu nabiorą one pożądanych właściwości fizykochemicznych przy jednoczesnej redukcji zawartości metali ciężkich, zanieczyszczeń organicznych (pestycydy, dioksyny, furany) oraz organizmów patogennych, w tym wirusów, grzybów, bakterii, pierwotniaków oraz jaj pasożytów. Przykładowy ciąg technologiczny przetwarzania osadów w oczyszczalni ścieków prowadzącej proces fermentacji metanowej na terenie Polski przebiega kolejno procesami zagęszczenia, stabilizacji, odwadniania oraz suszenia i postępuje etapami:

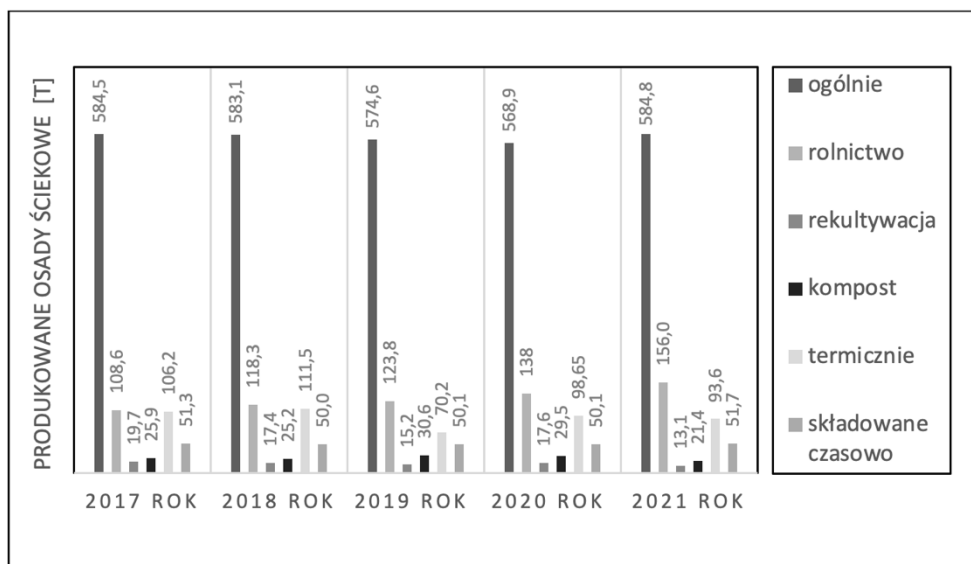
- a) osad wstępny kierowany jest do studni zbiorczej osadu surowego;
- b) osad wtórny kierowany do przepompowni, gdzie tak zwany osad nadmierny tłoczony jest do stacji zagęszczenia, a osad recyrkulowany do bloku biologicznego;
- c) osad nadmierny podlega procesowi zagęszczenia mechanicznego, wspomaganego przez koagulację polielektrolityczną;
- d) powstały osad pompowany jest do studni zbiorczej, skąd trafia do komór fermentacyjnych;
- e) w zamkniętych komorach fermentacyjnych przy temp. 35 °C - 37 °C zachodzi proces stabilizacji, czyli biologicznej redukcji substancji organicznych do związków prostych (fermentacji metanowej), trwającej 26-30 dni; proces ten pozwala na odzysk metanu jako biopaliwa, dodatkowo powstają wodór, siarkowodór i azot;
- f) uzyskany osad trafia do zbiornika osadu przefermentowanego, a następnie na prasę w celu odwodnienia właściwego; w procesie tym stosowane są również koagulanty;
- g) odwodniony osad trafia do suszarni, w której masa jest napowietrzana oraz przewracana, co zapewnia skuteczne i szybsze suszenie (https://pwik.olkusz.pl/Aktualnosci/Biezace_informacje/Ustabilizowane_komunalne_osady_sciekowe_o_kodzie_odpadu_190805_odpa).

W Polsce normy wykorzystania osadów ściekowych reguluje art. 3, ust. 1 pkt. 28 ustawy o odpadach określający możliwość ich wykorzystania w szeroko rozumianym rolnictwie, do upraw roślin przeznaczonych na produkcję pasz i kompostu, do roślin nieprzeznaczonych do spożycia, rekultywacji gruntów czy też wykorzystania na potrzeby zagospodarowania przestrzennego terenu wynikającego z decyzji o warunkach zabudowy (<https://www.gov.pl/web/wios-rzeszow/wymagania-dotyczace-stosowania-komunalnych-osadow-sciekowych-w-rolnictwie2>).

Wytyczne dotyczące jakości samych osadów wskazują na konieczność stosowania obróbki mechanicznej, biologicznej oraz termicznej, a także maksymalne obniżenie ich uciążliwego zapachu podczas stosowania w pobliżu siedlisk ludzkich. Rozporządzenie ministra środowiska oraz rozporządzenie ministra środowiska i klimatu wskazują dodatkowo szczegółowe wytyczne względem pozostałych warunków wykorzystania osadów w rolnictwie, takich jak ich ilości, częstotliwości, a także dopuszczalne zawartości metali ciężkich (chromu, rtęci, niklu, kadmu czy ołowiu). Artykuł 96 ust. 12 ustawy o odpadach określa całkowity zakaz stosowania odpadów bez względu na ich skład na obszarach rezerwatów oraz parków narodowych, na terenach zmarzniętych lub pokrytych śniegiem, gruntach rolnych o nachyleniu co najmniej 10 %, na gruntach sadowniczych oraz uprawy warzyw, a także na pastwiskach, łąkach i terenach w pobliżu ujęć wody (<https://www.gov.pl/web/wymagania-dotyczace-stosowania-komunalnych-osadow-sciekowych-w-rolnictwie2>).

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie wykorzystaniem osadów ściekowych oraz ich ogólnym losem w gospodarce (rys. 8.1). Z pewnością jest to związane z ich rosnącą roczną produkcją, ale też z możliwościami zastosowania w wielu gałęziach gospodarki. Dla wielu badaczy najlepszym kierunkiem ich zagospodarowania jest rolnictwo ze względu na obecność w osadach wielu cennych pierwiastków, dla przykładu, osad wykorzystywany rolniczo po kompostowaniu według analizy Smol i Szoldrowskiej (2022) zawierał między innymi fosfor ogólny na poziomie 2,10 % s.m., wapń 1,78 % s.m., azot amonowy 0,85 % s.m. oraz magnez 0,44 % s.m. przy zerowej ilości jaj pasożytów (sz./kg) oraz negatywnych testach na bakterie z rodzaju *Salmonella*. Niestety osady ściekowe o takich parametrach to rzadkość. Na korzyść wykorzystywania osadów w rolnictwie wpływają też regulacje prawne, w tym Europejski Zielony Ład, który zakłada obniżenie wykorzystywania pestycydów oraz nawozów sztucznych o 50 % do roku 2030 celem odpowiedzialnego zarządzania zasobami nieodnawialnymi oraz dbaniem o lepszej jakości ekologiczną żywność (Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiej, Rady, Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, Europejski Zielony Ład, Com Nr 640, 2019). W odpowiedzi na restrykcje autorzy wskazują na poszerzenie możliwości wykorzystania osadów ściekowych rekompensowane ich odpowiednim przygotowaniem (przetworzeniem) na przykład w procesach fermentacji beztlenowej czy wermikompostowaniu.

Badania wykazały, że spora część mikroplastiku trafiająca do oczyszczalni ścieków zostaje zatrzymana w osadzie ściekowym. Rozmiar opisywanych cząstek uzależniony jest od zdolności aparatury pomiarowej i mieści się w przedziale 0,5 μm do kilku mm, a stężenie od 16 (Magnusson, Norén, 2014, 22-25) do ponad 56 000 cząstek na kg^{-1} (Li, 2018, 77-82), jednak nie udało się zidentyfikować mikroplastików poniżej 0,4 μm , które zostały wykryte w późniejszych analizach osadów ściekowych (Lusher, 2018, 111-112). Ta sama publikacja potwierdza wcześniejsze doniesienia o najczęściej występujących mikroplastikach w osadach ściekowych i podaje udział włókien na poziomie 70 % (tab. 8.2).



Rysunek 8.1. Kierunki zagospodarowania osadów ściekowych w latach 2017-2021 w tonach (Smol, Szoldrowska 2022, 1-3)

Tabela 8.2. Zawartość mikroplastiku w osadach ściekowych na podstawie dostępnych publikacji

Kraj	Rozmiar mikroplastiku [μm-mm]	Stężenie mikroplastiku [w cząstkach na kg ⁻¹]	Odniesienie do literatury
Holandia	0,7 μm - 5 mm	370-950	Leslie i in., 2017, 133-142
Szwecja	300 μm - 5 mm	16,7-10	Magnusson, Norén, 2014
Niemcy	< 5 mm	1000-24 000	Mintening i in., 2014
Norwegia	54 μm - 5 mm	6077	Lusher i in., 2018
Irlandia	250 μm - 4 mm	4196-15 385	Mahon i in., 2017, 810-818
Wielka Brytania	< 1,62 mm	2000	Murphy i in., 2016, 5800-5808
Włochy	0,5 μm - 1 mm	113 000	Magni i in., 2019, 602-610
USA	< 5 mm	5000	Carr i in., 2016, 174-182
Chiny	37 μm - 5 mm	1565-56 386	Li i in., 2018, 75-85
Kanada	< 64 μm	4400	Gies i in., 2018, 553-561

Badania wykazały, że nawożenie gleby osadami ściekowymi prowadzi do jej zanieczyszczenia mikroplastikiem, a w konsekwencji do stopniowej akumulacji cząstek tworzyw (Iqbal i in., 2023, 55-57). Autorzy porównują proces ten do ściółkowania, podczas którego drobiny folii uwalniane są do ziemi rolnej (Huang i in., 2020, 9). Ogółem mikroplastiki w glebie mogą stanowić zagrożenie dla roślin i zwierząt wpływając na strukturę gleby, dostępność pierwiastków czy też stopień parowania wody. Dodatkowo tworzywa ograniczają liczebność mikroorganizmów glebowych, które z kolei regulują obieg makro- i mikroelementów zwanych składnikami

odżywczymi (Liu i in., 2023, 23-24). Nadmierna utrata wody związana z obecnością polimerów prowadzi do wysychania i pęknięcia gleby oraz zmiany w obiegu tlenu i fizjologii bakterii tlenowych i beztlenowych (Lozano, 2023, 988-996). Niewielkie cząstki są też połykane przez organizmy glebowe, takie jak dżdżownice, powodując zaburzenia wzrostu czy też możliwości reprodukcji (Wan i in., 2019, 576-582). Badania prowadzone na nicieniach (*Caenorhabditis elegans*) wykazały skrócenie długości ciała, obniżenie ekspresji genów oraz uszkodzenia neuronów cholinergicznych (Lei i in., 2018, 2009-2020). Dla niektórych skąposzczetów obecność tworzyw w niskim stężeniu jest obojętna bądź pozytywna, jednak w przypadku *Enchytraeus crypticus* wyższa dawka wywołuje zmiany w mikroflorze jelitowej i ma działanie silnie hamujące wzrost osobniczy, podobnie jak u skoczogonków *Folsomia candida*, u których inhibicja wzrostu wyniosła od 16 %, a reprodukcja 30 % (Zhu, 2018, 408-415).

Obecność mikroplastiku może wywoływać stres oksydacyjny u roślin, którego efektem jest zaburzenie kiełkowania poprzez zatykanie porów w torebce nasiennej, zmniejszające zdolność pobierania wody i ogólny proces wchłaniania (Bosker i in., 2019). W przypadku koniczyny białej (*Trifolium repens* L.) czy niecierpka balsamina (*Impatiens balsamina* L.) opisano również obniżenie wskaźnika kiełkowania oraz szybkości kiełkowania (Guo i in., 2022, 88). Mechaniczne uszkodzenia korzeni, ograniczenia ich wzrostu oraz stres oksydacyjny wywołany mikroplastikiem opisano w przypadku pszenicy (*Triticum* L.), bobu (*Vicia faba* L.) czy też cebuli (*Allium cepa* L.) (Jiang i in., 2019, 831-838). Transport mikroplastiku przez ksylem oraz akumulacja w tkankach i blaszkach listnych często prowadzi do hamowania fotosyntezy, poprzez redukcję karotenoidów oraz chlorofilu *a* i *b* od 8 % do 12 % w przypadku badań prowadzonych na sałacie (*Lactuca sativa* L.), ogórku (*Cucumis sativus* L.) czy kapuście (*Brassica oleracea* L.) (Ahammed i in., 2012, 132-139; Liu, 2021, 99-102). Dodatkowo negatywne zmiany u różnych gatunków dotyczą homeostazy jonowej (Khan i in., 2020, 74-75), ekspresji genów (Xu i in., 2020, 223-245), gospodarki hormonalnej (Huang i in., 2022, 5886-5902) oraz biomasy (Kumar i in., 2022, 121-124).

Podsumowanie

Regulacje prawne mające na celu zrównoważone zarządzanie zasobami mineralnymi skłaniają do szerszego wykorzystywania osadów ściekowych w rolnictwie oraz sektorach powiązanych. Bogate w pierwiastki biogenne osady o odpowiednio niskiej zawartości metali ciężkich oraz patogenów stanowią odpowiednie rozwiązanie, jednak skala ich zagospodarowania zachęca do ich analizy również pod względem obecności mikroplastiku. Na chwilę obecną nie istnieją regulacje europejskie określające dozwoloną ilość cząsteczek tworzyw w jednostce masy, pozwalające na wykorzystanie osadu w wyżej wymienionych sektorach. Los mikroplastiku w glebie, a w szczególności dynamika przemieszczania pionowego i poziomego wciąż nie są

do końca poznane, a zdecydowana większość przeprowadzanych badań odbywa się w warunkach laboratoryjnych, gdzie nie mają znaczenia zjawiska pogodowe, hydrologia, ukształtowanie terenu czy warstwowość podłoża. Każdego roku zwiększa się liczba publikacji dotyczących wpływu różnych mikroplastików na strukturę gleby, stopień nawodnienia, przepływ minerałów i ich dostępność dla roślin, a także wpływu na zwierzęta. Część z tych publikacji opisuje negatywne, czasem toksyczne, skutki działania tworzyw, również ze względu na udokumentowaną absorpcję np. metali ciężkich na ich powierzchni. W tym przypadku odnalezienie równowagi pomiędzy stosowaniem osadów ściekowych oraz utrzymaniem gleb relatywnie wolnych od zanieczyszczeń mikroplastikiem okazuje się niezwykle trudne. Na korzyść osadów ściekowych przemawiają jednak surowe normy określające ich przetwarzanie oraz zawartość związków mineralnych, przez co bezpieczeństwo ich wykorzystania jest wysokie. Dodatkowo ekonomiczne kwestie składowania osadów przy tak wysokiej skali ich powstawania narzucają w pewien sposób rygor odpowiedniej utylizacji bądź zagospodarowania.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Ahammed, G.J., Wang, M.-M., Zhou, Y.-H., Xia, X.-J., Mao, W.-H., Shi, K. i in. (2012), The growth, photosynthesis and antioxidant defense responses of five vegetable crops to phenanthrene stress, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 80, 132-139, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2012.02.015.
2. Bayo, J., Olmos, S., Castellanos Lopez, J. (2019), Microplastics in an urban wastewater treatment plant: The influence of physicochemical parameters and environmental factors, *Chemosphere*, 238, 124593.
3. Blair, R.M., Waldron, S., Gauchotte-L, C. (2019), Average daily flow of microplastics through a tertiary wastewater treatment plant over a ten-month period, *Water Res.*, 163, 114909.
4. Bosker, T., Bouwman, L.J., Brun, N.R., Behrens, P., Vijver, M.G. (2019), Microplastics accumulate on pores in seed capsule and delay germination and root growth of the terrestrial vascular plant *Lepidium sativum*, *Chemosphere*, 226, 774-781, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.163.
5. Browne, M.A., Dissanayake, A., Galloway, T.S., Lowe, D.M., Thompson, R.C. (2011), Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L), *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5026-5031.
6. Carr, S.A., Liu, J., Tesoro, A.G. (2016), Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants, *Water Res.*, 91, 174-182.
7. Corbanie, E.A., Matthijs, M.G.R., van Eck, J.H.H., Remon, J.P., Landman, W.J.M., Vervaet, C. (2006), Deposition of differently sized airborne microspheres in the respiratory tract of chickens, *Avian Pathol.*, 35, 475-485.

8. Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E., Geissen, V. (2019), Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal, *Sci. Total Environ.*, 671, 411-420.
9. Dris, R., Imhof, H., Sanchez, W., Gasperi, J., Galgani, F., Tassin, B., Laforsch, C. (2018), Beyond the ocean: Contamination of freshwater ecosystems with (micro-) plastic particles, *Environ. Chem.*, 12, 539-550.
10. Gies, E.A., LeNoble, J.L., Noel, M., Etemadifar, A., Bishay, F., Hall, E.R., Ross, P.S. (2018), Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada, *Marine Pollut. Bull.*, 133, 553-561.
11. Guo, M., Zhao, F., Tian, L., Ni, K., Lu, Y., Borah, P. (2022), Effects of polystyrene microplastics on the seed germination of herbaceous ornamental plants, *Sci. Total Environ.*, 809, 151100, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151100.
12. Gündođdu, S., Cevik, C., Güzel, E., Kilerciođlu, S. (2018), Microplastics in municipal wastewater treatment plants in Turkey: A comparison of the influent and secondary effluent concentrations, *Environ. Monit. Assess.*, 190, 626-632.
13. Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C. (2017), Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities, *Sci. Total Environ.*, 586, 127-141.
14. https://pwik.olkusz.pl/Aktualnosci/Biezace_informacje/Ustabilizowane_komunalne_osady_sciekowe_o_kodzie_odpadu_190805_odpad (dostęp 3.05.2024).
15. <https://www.gov.pl/web/wios-rzeszow/wymagania-dotyczace-stosowania-komunalnych-osadow-sciekowych-w-rolnictwie2> (dostęp 3.05.2024).
16. https://www.researchgate.net/publication/366491879_Rolnicze_wykorzystanie_komunalnych_osadow_sciekowych_w_obliczu_wyzwan_Europejskiego_Zielonego_Ladu (dostęp 3.05.2024).
17. Huang, X., Tanveer, M., Min, Y., Shabala, S. (2022), Melatonin as a regulator of plant ionic homeostasis: Implications for abiotic stress tolerance, *J. Exp. Bot.*, 73, 5886-5902, DOI: 10.1093/jxb/erac224.
18. Iqbal, B., Zhao, T., Yin, W., Zhao, X., Xie, Q., Khan, K.Y., Du, D. (2023), Wpływ mikroplastików gleby na uprawy: przegląd, *Appl. Soil Ecol.*, 181, 104680.
19. Jiang, X., Chen, H., Liao, Y., Ye, Z., Li, M., Klobučar, G. (2019), Ecotoxicity and genotoxicity of polystyrene microplastics on higher plant *Vicia faba*, *Environ. Pollut.*, 250, 831-838, DOI: 10.1016/j.envpol.2019.04.055.
20. Kalcíková, G., Alic, B., Skalar, T., Bundschuh, M., Zgajnar Gotvajn, A. (2017), Wastewater treatment plant effluents as source of cosmetic microbeads to freshwater, *Chemosphere*, 188, 25-31.
21. Khan, W.U.D., Tanveer, M., Shaukat, R., Ali, M., Pirdad, F. (2020), An overview of salinity tolerance mechanism in plants. W: M. Hasanuzzaman, M. Tanveer (Eds), *Salt and Drought Stress Tolerance in Plants. Signaling and Communication in Plants*, Springer, Cham, DOI: 10.1007/978-3-030-40277-8_1.
22. Komunikat (2019), Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiej, Rady, Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, Europejski Zielony Ład, Com Nr 640, <https://eurlex.europa.eu/legalcontent/PL/TXT/?uri=COM%3A2019%3A640%3AFIN> (dostęp: 3.05.2024).
23. Kumar, A., Mishra, S., Pandey, R., Yu, Z.G., Kumar, M., Khoo, K.S. i in. (2022), Microplastics in terrestrial ecosystems: Un-ignorable impacts on soil characterizes, nutrient storage and its cycling, *TrAC Trends Analytical Chem.*, 158, 116869, DOI: 10.1016/j.trac.2022.116869.
24. Lei, L., Liu, M., Song, Y., Lu, S., Hu, J., Cao, C., Xie, B., Shi, H., He, D. (2018), Polystyrene (nano) microplastics cause size-dependent neurotoxicity, oxidative damage and other adverse effects in *Caenorhabditis elegans*, *Environ. Sci.*, 5, 2009-2020.

25. Leslie, H.A., Brandsma, S.H., van Velzen, M.J.M., Vethaak, A.D. (2017), Microplastics En route: Field measurements in the Dutch River Delta and Amsterdam canals, Wastewater Treatment Plants, North Sea Sediments and Biota, *Environ. Inter.*, 101, 133-142.
26. Liu, Y., Xu, F., Ding, L., Zhang, G., Bai, B., Han, Y., Li, G. (2023), Mikroplastiki zmniejszają pobór azotu przez rośliny orzeszków ziemnych, uszkadzając komórki korzeni i zaburzając obieg azotu w glebie, *J. Hazard. Mater.*, 443, 130384.
27. Lozano, Y.M., Aguilar-Trigueros, C.A., Onandia, G., Maaß, S., Zhao, T., Rillig, M.C. (2021), Wpływ mikroplastików i suszy na funkcje ekosystemu gleby i wielofunkcyjność, *J. Appl. Ecol.*, 58(5), 988-996.
28. Lusher, A.L., Hurley, R., Vogelsang, C., Nizzetto, L., Olsen, M. (2018), Mapping microplastics in sludge, Technical Report L.NR. 7215-2017 (NIVA).
29. Magnusson, K., Eliasson, K., Frane, A., Haikonen, K., Hultén, J., Olshammar, M., Stadmark, J., Voisin, A. (2016), Swedish Sources and Pathways for Microplastics to the Marine Environment. Report C183, Swedish Environmental Research Institute, Stockholm (Revised 2017).
30. Magnusson, K., Norén, F. (2014), Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant, Report C55, Swedish Environmental Research Institute, Stockholm.
31. Mason, S.A., Gameau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D.L. (2016), Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plants effluent, *Environ. Poll.*, 218, 1045-1054.
32. Mintenig, S.M., Int-Veen, I., Loder, M.G.J., Primpke, S., Gerdt, G. (2017), Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging, *Water Res.*, 108, 365-372.
33. Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B. (2016), Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 5800-5808.
34. Sundt, P., Schulze, P.-E., Syversen, F. (2014/2015), Sources of Microplastic Pollution to the Marine Environment, Report No M-321/2015, Mepex for the Norwegian Environment Agency.
35. Sutton, R., Mason, S.A., Stanek, S.K., Willis-Norton, E., Wren, I.F., Box, C. (2016), Microplastic Contamination in the San Francisco Bay, California, USA. *Marine Poll. Bull.*, 109, 230-235.
36. Talvitie, J., Mikola, A., Setälä, O., Heinonen, M., Koistinen, A. (2017), How well is micro-litter purified from wastewater? A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant, *Water Res.*, 109, 164-172.
37. Wan, Y., Wu, C., Xue, Q., Hui, X. (2019), Wpływ skażenia tworzywami sztucznymi na parowanie wody i pękanie spowodowane wysuszeniem w glebie, *Sci. Total Environ.*, 654, 576-582.
38. Wiśniowska, E., Moraczewska-Majkut, K., Nocoń, W. (2018), Efficiency of microplastics removal in selected wastewater treatment plants: Preliminary Studies, *Desalin. Wat. Treat.*, 134, 316-323.
39. Xu, Z., Zhang, Y., Lin, L., Wang, L., Sun, W., Liu, C. i in. (2022), Toxic effects of microplastics in plants depend more by their surface functional groups than just accumulation contents, *Sci. Total Environ.*, 833, 155097, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.155097.
40. Zhu, B.-K., Fang, Y.-M., Zhu, D., Christie, P., Ke, X., Zhu, Y.-G. (2018), Exposure to nano-plastics disturbs the gut microbiome in the soil oligochaete *Enchytraeus crypticus*, *Environ. Pollut.*, 239, 408-415.

41. Zhuang, H., Liu, X., Ma, H., Li, R., Liu, B., Lin, Z., Li, Z. (2023), Growth and physiological-biochemical characteristics of cucumber (*Cucumis sativus* L.) in the presence of different microplastics, *Arab. J. Geosci.*, 16(3), 194.
42. Zmak, I., Hartmann, C. (2017), Current state of the plastic waste recycling system in the European Union and in Germany, *Tehnicki Glasnik*, 11, 138-142.

Wastewater treatment plants as a source of microplastics in the environment

Abstract: Wastewater treatment plants (WWTPs) play a crucial role in every urban area, providing a safe facility for the reception and treatment of sewage. The multi-stage filtration system enables effective separation of contaminants and neutralization of toxins, resulting in water that is suitable for discharge and safe for aquatic organisms. A byproduct of municipal WWTP operations is sewage sludge, which, when properly processed, becomes a valuable source of biogenic elements such as phosphorus and nitrogen, while maintaining low levels of pathogens and heavy metals. There are various methods for managing sludge, including its use in agriculture, composting, soil reclamation, or incineration, all of which are strictly regulated by law. With the implementation of the European Green Deal, which aims to drastically reduce the use of fertilizers and pesticides and promote the sustainable use of natural resources, the agricultural application of sewage sludge may serve as an alternative to inorganic fertilizers. However, researchers are increasingly focused on the presence of microplastic particles in sewage sludge, whose fate in the environment remains largely unknown. This chapter summarizes the key information regarding the production scale of sewage sludge, its management directions, and the microplastic content based on analyses by independent entities. The chapter emphasizes that despite the small concentrations and particle sizes of plastics, their cumulative amount becomes significant, and considering their nearly zero biodegradability, the concentration in areas utilizing sewage sludge is expected to rise. Additionally, the authors have described the average efficiency of selected WWTPs in various countries based on current publications.

Keywords: microplastics, plastics, wastewater treatment plant, source of microplastics

Rozdział 9

Proces Fentona i jego modyfikacje w oczyszczaniu ścieków zawierających farmaceutyki

Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
anna.kwarciak@pcz.pl

Streszczenie: Rynek farmaceutyczny jest obecnie jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi przemysłu na świecie. Farmaceutyki to biologicznie aktywna grupa stabilnych związków o negatywnym wpływie na różne ekosystemy. Ich obecność notuje się w ściekach dopływających i wypływających z komunalnych oczyszczalni ścieków, wodach powierzchniowych (rzeki, morza, oceany), wodach podziemnych oraz wodzie pitnej. Skuteczność usuwania farmaceutyków ze środowiska zależy od ich właściwości chemicznych i fizycznych (m.in. współczynnik podziału oktanol/woda czy polarność). Proces Fentona, jako jedna z metod zaawansowanego utleniania, wydaje się obiecującą technologią stosowaną do oczyszczania ścieków farmaceutycznych ze względu na dużą skuteczność rozkładu związków refrakcyjnych. Jednak w przypadku tradycyjnie prowadzonej reakcji Fentona nadal istnieje kilka niedogodności, z powodu których podejmuje się szereg działań mających na celu ich zminimalizowanie. Do takich działań zalicza się m.in. kojarzenie procesu Fentona z ultradźwiękami, procesem elektrochemicznym czy stosowanie alternatywnych źródeł żelaza (np. piryt) czy tlenu (SPC).

Słowa kluczowe: Elektro-Fenton, farmaceutyki, piryt, Sono-Fenton, SPC, ultradźwięki, zaawansowane metody utleniania

Wprowadzenie

W ostatnich latach, wraz z szybkim rozwojem przemysłu oraz wzrostem poziomu życia, w ściekach komunalnych, wodach podziemnych oraz powierzchniowych, jak również w wodzie pitnej, odnotowuje się znaczne ilości mikrozanieczyszczeń zwanych „emerging contaminants” (EC). Do zanieczyszczeń tych należą m.in. pestycydy, nanocząsteczki, mikroplastik, farmaceutyki oraz produkty higieny osobistej. Te nowe zanieczyszczenia mają złożone struktury oraz wykazują dużą stabilność chemiczną, co utrudnia ich biodegradację (Kwarciak-Kozłowska, 2019, 151; Pan i in., 2023, 13925; Rosińska, 2022, 35). Wśród tej specyficznej grupy zanieczyszczeń to właśnie farmaceutyki budzą coraz większe obawy w społeczeństwie. Pomimo że ich stężenia w środowisku naturalnym są niskie, mogą one powodować długoterminowy toksyczny wpływ na organizmy lądowe oraz wodne (Kumar i in., 2019, 649). Środowisko naturalne jest niezwykle ważne dla zdrowia ludzkiego, co znajduje odzwierciedlenie w podejściu One Health, które stanowi podstawę Celów Zrównoważonego Rozwoju ONZ – Czysta Woda i Warunki Sanitarne (cel 6), Życie pod

Wodą (cel 14) oraz Życie na Lądzie (cel 15) (Moermond, Rooy, 2022, 5074). Podczas produkcji farmaceutyków zużywane są duże ilości czystej wody, co dodatkowo powoduje powstawanie równie dużych ilości trudnych do oczyszczenia ścieków. Badania wykazały, że przy produkcji jednej tony antybiotyków powstaje od 500 m³ do 6500 m³ ścieków, w których poziom zanieczyszczeń organicznych jest znacznie wyższy niż w ściekach komunalnych (Wang i in., 2023, 138775). Amerykańska agencja EPA szacuje, że średnia dzienna produkcja ścieków przez zakład farmaceutyczny wynosi $1,0068 \times 10^9$ l (Adishkumar i in., 2012, 86; Changotra i in., 2019, 176). Ze względu na wytwarzanie dużej ilości ścieków o złożonym i niebezpiecznym składzie niektóre kraje, jak np. Indie, zaliczyły branżę farmaceutyczną do „czerwonej kategorii” ze względu na niebezpiecznie wysoką, gdyż powyżej 60, wielkość wskaźnika PI „Pollution Index” (<https://mpcb.gov.in/consentmgt/revised-industry-categorization>). Unia Europejska również planuje zaostrezenie przepisów dotyczących usuwania farmaceutyków ze ścieków komunalnych oraz systemów wodnych. Na przykład rząd Holandii nie wyklucza, że za usuwanie pozostałości farmaceutyków ze ścieków będą płacić firmy farmaceutyczne (Moermond, Rooy, 2022, 5078). Problem oczyszczania ścieków z zakładu farmaceutycznego czy usuwania farmaceutyków i ich metabolitów z wód lub ścieków komunalnych związany jest z tym, że klasyczne układy, oparte na procesach mechanicznych i biologicznych, stosowane na komunalnych oczyszczalniach nie są w stanie całkowicie rozłożyć i zmineralizować tych opornych związków organicznych. Dlatego też ostatnio naukowcy podejmują próby modyfikacji konwencjonalnych, skutecznych procesów utleniania, jak reakcja Fentona, do degradacji toksycznych i nierozkładalnych substancji organicznych, jakim są farmaceutyki (Kwarciak-Kozłowska, 2019, 151; Rosińska, 2022, 100).

9.1. Rynek farmaceutyczny w Polsce i na świecie

Rynek farmaceutyczny jest jednym z najszybciej rozwijających się sektorów produkcyjnych, zarówno w Polsce, jak i na świecie. W 2022 roku został on wyceniony na kwotę 1,48 biliona dolarów (Obłakowska, Bartoszewski, 2022, 4). Oznacza to wzrost o 349 mld dolarów (30 %) względem roku 2015 (IQVIA, 2016). Co ciekawe, branża ta jest odporna na niekorzystne zmiany związane z globalnym kryzysem finansowym czy zakłóceniami spowodowanymi pandemią COVID-19 (Mrowiec, 2015, 25). Stale są opracowywane, zatwierdzane i wprowadzane na rynek nowe leki, co napędza jego rozwój. Do tej pory ponad 3000 rodzajów farmaceutyków zostało wykorzystanych w leczeniu i podnoszeniu poziomu jakości życia, zarówno u ludzi, jak i zwierząt (Dong i in., 2019, 539; Rosińska, 2022, 46). Globalny rynek farmaceutyczny ma charakter oligopolistyczny. Wśród 16 największych światowych producentów odpowiedzialnych za 80 % wartości tego rynku są Chiny (27,8 %), USA (17,4 %) oraz Japonia (6,4 %). W Europie największymi producentami farmaceutyków

są Szwajcaria, Francja, Niemcy, Włochy, Wielka Brytania, Hiszpania oraz Belgia (Mrowiec, 2015, 25). Polska należy do krajów o niskim poziomie produkcji (0,24 % światowego rynku) (Mrowiec, 2015, 25; Obłakowska, Bartoszewski, 2022, 11). Szacuje się, że roczny światowy przyrost produkcji farmaceutyków wynosi ok. 4 % - 7 % (Mrowiec, 2015, 25). Na tak dynamiczny rozwój tej branży wpływ ma zwiększająca się ilość chorób przewlekłych i cywilizacyjnych, także wśród młodzieży i dzieci, jak również wzrost liczby ludności w wieku starszym w społeczeństwie (Kowalczuk i in., 2017, 9; Makowska, Nowakowski, 2020, 213). Jednakże łatwy dostęp do leków bez recepty oraz wzrost standardu życia w konsekwencji prowadzi do obserwowanego w ostatnich latach na świecie rozwoju lekołolizmu. Ogólnodostępne statystyki pokazują, że przeciętny Polak dokonuje zakupu 30,9 opakowań leków w ciągu roku. Większe zużycie obserwuje się jedynie we Francji (44,9 opakowań). Jest to niepokojąca tendencja, zważywszy na fakt, iż mieszkańcy Japonii zużywają jedynie 7 opakowań z lekami rocznie (Wontorska, Wąsowski, 2018, 37). Szacuje się, że roczne spożywanie leków bez recepty (np. opartych na paracetamolu czy ibuprofenie) w Polsce wynosi 58 ton, a w Wielkiej Brytanii nawet 162 tony (Kwarciak-Kozłowska, 2019, 151; Wydro i in., 2016, 287). Oprócz nadużywania leków bez recepty na świecie obserwowane jest niebezpieczne zjawisko związane ze zwiększającym się spożyciem antybiotyków. Wiadomo, że stosowanie przez lata w nadmiarze antybiotyków wywołuje w ekosystemie skutki odwrotne do zamierzonych, tzn. do wzmocnienia niektórych szczepów bakterii. W konsekwencji prowadzi to do zjawiska lekooporności wśród drobnoustrojów komensalnych oraz patogennych, które są odpowiedzialne za infekcje u ludzi oraz zwierząt (Nowakiewicz i in., 2021, 575). Oporność bakterii wynika z presji selekcyjnej (siły zewnętrznej, która zmniejsza sukces reprodukcyjny niektórych osobników w populacji) nałożonej przez stosowanie antybiotyków. Intensywność tego naturalnego zjawiska zależy od wielkości spożywania antybiotyków przez populację (Laxminarayan, Heymann, 2012, 1; Van Boeckel i in., 2014, 1).

Stwierdzono również, że farmaceutyki, jak również produkty ich rozkładu przyczyniają się do powstawania poważnych mutacji genetycznych zarówno u ludzi, jak i u zwierząt. Mają one zdolność do kumulacji w tkankach oraz zaburzają funkcjonowanie układu hormonalnego. Ich toksyczny efekt zależy zarówno od ich stężenia, jak i właściwości fizykochemicznych i biologicznych (Dudziak, 2015, 211; Kudlek i in., 2015; Kwarciak-Kozłowska, 2019, 153).

Pojawiające się na świecie coraz to nowe patogeny odporne na antybiotyki oraz widoczna utrata ich skuteczności w walce z powszechnymi patogenami doprowadziły nie tylko do przejścia na droższe antybiotyki w krajach o wysokim dochodzie, ale także do wzrostu zachorowalności i umieralności w krajach o niskim i średnim dochodzie. Powszechne, często bez wskazań medycznych, stosowanie antybiotyków przyspiesza ich uwalnianie do środowiska. Temat lekooporności drobnoustrojów stał się obecnie globalnym zagrożeniem zdrowia publicznego, dlatego też w jego zwalczanie zaangażowała się Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) (Nowakiewicz i in., 2021, 577). W 2021 roku WHO oświadczyło, że w europejskim regionie

odnotowano aż 500 tys. zgonów związanych z opornością mikroorganizmów na antybiotyki. Co ważne, aż 110 tys. z nich stanowiły infekcje, na które nie było dostępnego skutecznego antybiotyku.

Jak pokazują raporty z lat 2000-2015, spożycie antybiotyków wyrażone w określonych dawkach dziennych (DD) wzrosło o 65 % (21,1-34,8 mld DD), a wskaźnik konsumpcji antybiotyków wzrósł o 39 % (11,3-15,7 DD na 1000 mieszkańców dziennie). Wzrost konsumpcji antybiotyków w krajach rozwiniętych wyniósł 65 %, a w krajach biedniejszych oraz rozwijających się nawet 114 % (Klein i in., 2018, E3463). Na wzrost konsumpcji antybiotyków wpływ miał również okres izolacji związany z pandemią COVID-19. Jak pokazują najnowsze raporty, w tym okresie, np. w Atenach, odnotowano znaczny wzrost spożycia różnych leków przeciwwirusowych (170 %) oraz antybiotyków (61 %). Najlichniesza grupa wśród nich była hydroksychlorochina (387 %), azytromycyna (36,3 %) oraz acetaminofen (198 %) (Galani i in., 2012, 149014; Wang i in., 2023, 138775). Problemem jest także wzrost stosowania antybiotyków u zwierząt hodowlanych. W samych Chinach w 2013 roku wykorzystano w hodowli zwierząt oraz w leczeniu weterynaryjnym aż 84 240 ton antybiotyków. W Stanach Zjednoczonych oraz Wielkiej Brytanii produkcja i konsumpcja tego rodzaju antybiotyków w tamtym czasie wynosiła odpowiednio 11 400 ton i 9330 ton (Zhang i in., 2019, 1363; Zhou i in., 2020, 2).

9.2. Podział farmaceutyków

Farmaceutyki stanowią zróżnicowaną grupę bioaktywnych substancji chemicznych stosowaną w medycynie, lecznictwie weterynaryjnym, jak również w gospodarstwach hodowlanych (Ellis, 2006, 185). Reprezentują one różnorodną grupę śladowych zanieczyszczeń EC, stale uwalnianych do środowiska, niemonitorowanych w sposób systematyczny, ale mogących wywoływać w nim negatywne skutki (Ávila, García, 2015, 198; Sosnowska i in., 2010, 395; Yang i in., 2017, 304). Farmaceutyki różnią się między sobą zawartością grup funkcyjnych (m.in. hydroksylowej, karboksylowej, ketonowej czy aminowej). Ich masy cząsteczkowe wahają się zazwyczaj od 200 Da do 1000 Da. Większość z nich to związki polarne (Kümmerer, 2009, 2354). Farmaceutyki dzieli się zazwyczaj na dwie kategorie: (1) pod względem ich docelowego przeznaczenia oraz (2) ogólnej charakterystyki budowy cząsteczki leku.

Najpowszechniej stosowanymi substancjami farmakologicznie czynnymi są (Boroń, Pawlas, 2015, 360; Kolpin i in., 2002, 1202; Kwarciak-Kozłowska, 2019, 153; Ojemaye, Petrik, 2018, 3; Rosińska, 2022, 47):

- antybiotyki stosowane u ludzi i zwierząt – amoksycylina, ampicylina, cefaklor, cefaleksyna, ciprofloksacyna, doksycyklina, difloksacyna, erytromycyna, enoksacylina, sulfametoksazol, sulfapirydyna, tetracyklina, trimetoprim;
- niesteroidowe leki przeciwzapalne – acetaminofen, aspiryna, diklofenak, fenazon, ibuprofen, ketoprofen, naproksen, paracetamol, nimesulid;

- leki przeciwdepresyjne – amitryptylina, diazepam, doksepina, fluksetyna, meprobamat, oksazepam, salbutamol, tiorydazyna;
- regulatory lipidów – bendroflumetiazyd, benzafibrat, fenofibrat, furosemid, gemfibrozyl, klobifrat, kwas chlorfibrynowy, symwastatyna;
- leki przeciwdrgawkowe – karbamazepina, prymidon, dilantin, fenobarbital, cabapentyna;
- beta-blokery – acebutolol, atenolol, atorwastatyna, betaksolol, metoprolol, nadolol, pindolol, propranolol, sotalol, simwastatyna, valsartan;
- estrogeny i hormony – 17 α -etynyloestradiol, dietylostilbestrol, estradiol, estron, etynyloestradiol, octan dietylostilbestrolu;
- leki przeciwnowotworowe – cyklofosfamid, ifosfamid;
- leki przeciwwrzodowe i przeciwhistaminowe – cymetydyna, famotydyna.

Należy jednak pamiętać, że klasyfikacja farmaceutyków według dominującej w nich substancji czynnej nie oznacza, że będą one charakteryzować się takimi samymi właściwościami. Nawet niewielkie zmiany w strukturze chemicznej farmaceutyków mogą mieć znaczący wpływ na ich rozpuszczalność, polaryzację oraz na inne właściwości. Zmiany te mogą powodować m.in. osłabienie lub utratę aktywności farmakologicznej czy wzrost toksyczności, co jest istotne również z uwagi na ich rozkład w środowisku naturalnym (Kümmerer, 2009, 2355; Ortiz de García, 2017, 430).

9.3. Źródła farmaceutyków w środowisku naturalnym i ich usuwanie w komunalnych oczyszczalniach ścieków

Farmaceutyki w organizmach żywych ulegają niewielkim transformacjom i w formie niezmienionej wydalone są z moczem i/lub kałem. Ich obecność identyfikuje się w ściekach komunalnych, ściekach szpitalnych, osadach ściekowych, osadach dennych, glebie oraz w środowisku wodnym (wodach powierzchniowych i podziemnych stanowiących źródło wody pitnej) (Cizmas i in., 2015, 382; Czerwiński i in., 2015, 31; Verlicchi i in., 2012, 124; Yang i in., 2017, 305). Na rysunku 9.1 przedstawiono źródła przedostawania się farmaceutyków do środowiska naturalnego.

Szacuje się, że w największych ilościach z całej gamy farmaceutyków w środowisku naturalnym występują antybiotyki (48 %), hormony (37 %), leki przeciwzapalne (13 %) oraz β -blokery (11 %). Znaczący udział stanowią także leki przeciwbólowe (10 %) oraz przeciwdepresyjne (8 %) (Kwarciak-Kozłowska, 2019, 153; Mrowiec, 2015, 25). Na pozostałości antybiotyków w środowisku wpływa także ich charakter, klimat i czynniki środowiskowe. Li i Zhang (2013, 2971) odkryli, że zawartość antybiotyków w wodach gruntowych wahała się od ng/l do μ g/l, a w osadach i glebie od μ g/kg do mg/kg (Jiang i in., 2022, 113464; Li, Zhang, 2013, 2971). W tabeli 9.1 przedstawiono stężenia wybranych farmaceutyków w środowisku wodnym.

o usuwaniu z nich biodegradowalnych związków węgla, azotu i fosforu, a nie mikro-zanieczyszczeń (Flores, Mijaylova, 2016, 244; Verlicchi i in., 2012, 124). Jak pokazują raporty, eliminacja farmaceutyków w oczyszczalniach ścieków jest często niekompletna, a skuteczność usunięcia waha się od 3 % do 99 % (w zależności od ich polarności) (Heberer, 2002, 10; Velazquez i in., 2017, 244). Pomimo że stężenie farmaceutyków w ściekach dopływających do oczyszczalni jest stosunkowo niskie, związki te obecne, jako pojedyncze cząsteczki lub jako kompleksy, mogą wywierać toksyczny lub hamujący wpływ na bakterie osadu czynnego (Thomaidi i in., 2015, 742).

Mechanizmy usuwania farmaceutyków w komunalnych oczyszczalniach ścieków nie zostały w pełni poznane, jednakże zaobserwowano, że ich skuteczność zależy m.in. od temperatury, pH, warunków tlenowych, wieku osadu, aktywności mikroorganizmów, czasu zatrzymania ścieków, a nawet konfiguracji reaktorów (Kwarciak-Kozłowska, 2019, 157). Trafiające do oczyszczalni farmaceutyki mogą zostać utlenione do dwutlenku węgla i wody na drodze biodegradacji (np. ibuprofen, paracetamol), ulec adsorpcji na kłaczkach osadu czynnego (głównie związki liofilowe i trudno biodegradowalne, np. diklofenak czy triklosan), bądź też w postaci niezmienniczej lub w formie metabolitów trafić ponownie do środowiska naturalnego. Stwierdzono, że najbardziej trwałymi antybiotykami są: trimetoprim, sulfonamidy, makrolidy, tetracyklina oraz fluorochinolony (Kwarciak-Kozłowska, 2019, 157; Miège i in., 2009, 1723). Zaobserwowano również, że w przypadku niektórych farmaceutyków wyższe ich stężenia odnotowuje się w ściekach oczyszczonych niż w ściekach surowych. Zjawisko to można tłumaczyć zachodzącymi procesami desorpcji i/lub dekonjugacji (Kasprzyk-Hordern i in., 2009, 364; Zorita i in., 2009, 2762).

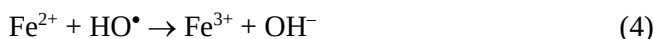
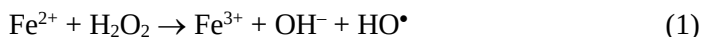
9.4. Proces Fentona i jego modyfikacje w usuwaniu farmaceutyków

Jak zostało wspomniane, podczas konwencjonalnego oczyszczania ścieków, jakie ma miejsce na terenie komunalnych oczyszczalni, nie ma możliwości całkowitego usunięcia ze strumienia ścieków farmaceutyków, ich metabolitów czy innych specyficznych substancji zawartych w Ramowej Dyrektywie Wodnej (2000). Dlatego poszukuje się metod/układów, które pozwolą na efektywne doczyszczanie ścieków pod kątem tego rodzaju mikrozanieczyszczeń.

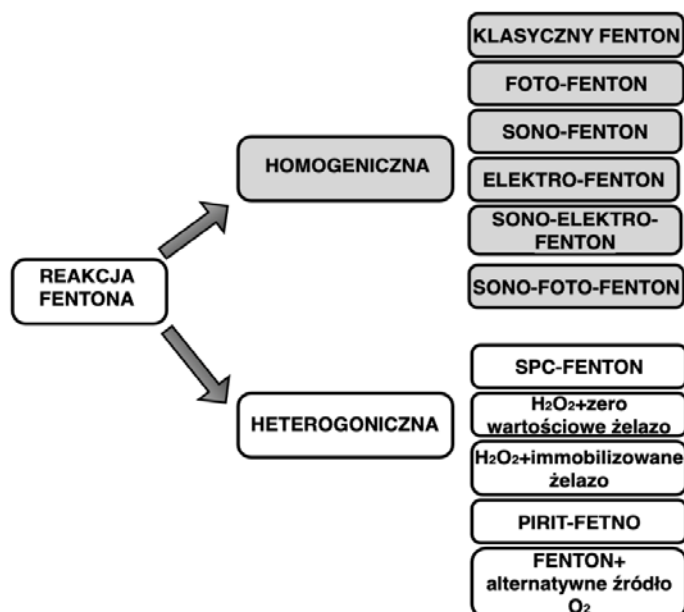
Wśród efektywnych metod usuwania związków refrakcyjnych wymienić należy sorpcję na węglach aktywnych czy zeolitach, filtrację (m.in. w filtrach pośpiesznych i powolnych), koagulację, techniki membranowe oraz zaawansowane metody utleniania, tzw. AOP (ang. *Advanced Oxidation Processes*) (Bokare, Choi, 2014, 3; Kwarciak-Kozłowska, 2019, 158; Snyder i in., 2007, 452; Zhang i in., 2019, 111). Zaawansowane metody utleniania pozwalają na rozkład toksycznych i trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń dzięki rodnikom hydroksylowym do CO₂ i H₂O z powstawaniem produktów pośrednich, tj. alkohole, aldehydy, kwasy karboksylowe

(Kwarciak-Kozłowska, 2019, 158; Wydro i in., 2016, 293). Rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$) skutecznie niszczą związki organiczne, ponieważ są reaktywnymi elektrofilami, które szybko i nieselektywnie reagują ze związkami organicznymi bogatymi w elektrony (Nidheesh, Gandhimathi, 2012, 2; Stasinakis, 2008, 376). Wśród licznych metod AOP proces Fentona jest najstarszym i najpopularniejszym rozwiązaniem ze względu na szeroki zakres zastosowań, prostą obsługę czy dużą degradację i mineralizację zanieczyszczeń (Kwarciak-Kozłowska, 2019, 158).

Główne etapy procesu Fentona to (1) utlenianie, (2) neutralizacja, (3) flokulacja oraz (4) sedymentacja. Proces Fentona najskuteczniej przebiega w środowisku kwaśnym (pH w okolicach 3,0). Związane jest to m.in. z faktem, że w środowisku kwaśnym potencjał rodników $\cdot\text{OH}$ wynosi 2,8 V, co stanowi najwyższą wartość wśród wszystkich utleniaczy. Jak pokazują badania, wzrost wartości pH powoduje zmniejszanie się potencjału rodników hydroksylowych nawet do poziomu 1,5 V (Janda, Marcinkowski, 2019, 47). Substancje organiczne w procesie Fentona usuwane są w dwóch etapach: (1) utleniania i (2) koagulacji. Utlenianie substancji organicznych zachodzi pod wpływem rodników hydroksylowych, a zjawisko koagulacji przypisuje się tworzeniu hydroksykompleksów żelaza. Mechanizm degradacji zanieczyszczeń organicznych (RH) w reakcji Fentona oparty jest na poniższych reakcjach (Jiang i in., 2022, 113464; Li, Zhang, 2013, 2971):



Jednak w przypadku konwencjonalnych systemów opartych na technologii Fentona nadal istnieje kilka wyzwań, jak magazynowanie, przetłaczanie wysoko stężonego H_2O_2 , konieczność szybkiego wykorzystania katalizatorów czy utylizacja wytworzonego osadu żelazowego. Powoduje to, że stale podejmowane są działania mające na celu opracowanie nowych technologii, które zaradziłyby tym problemom. Modyfikacji klasycznie prowadzonego procesu Fentona dokonuje się m.in. poprzez dodatkowe jego wspomaganie promieniowaniem UV, metodami elektrochemicznymi czy ultradźwiękami (Barbusiński, 2013, 10; Jain i in., 2018, 948; Jiang i in., 2022, 113464; Li, Zhang, 2013, 2971). Poszukuje się także alternatywnych form źródła tlenu lub katalizatorów do reakcji Fentona. Dlatego też sposoby modyfikacji procesu Fentona można podzielić na dwie grupy reakcji: (1) homogeniczne i (2) heterogeniczne (rys. 9.2).



Rysunek 9.2. Fenton i jego modyfikacje (Jain i in., 2018)

9.4.1. Sono-Fenton

Ultradźwięki uznawane są za „zieloną” technologię AOP do usuwania związków refrakcyjnych bez generowania wtórnych zanieczyszczeń. Technologia ta jest również bezpieczna i prosta w obsłudze, jednakże, aby uzyskać satysfakcjonujące efekty, wymaga długiego czasu reakcji i zużywa znaczne ilości energii. Połączenie procesu sonifikacji z procesem Fentona wydaje się być obiecującą propozycją pozwalającą na przewyciężenie tzw. technicznych wąskich gardeł samodzielnie prowadzonych procesów. Wykorzystując w procesie Fentona ultradźwięki obserwuje się wytworzenie dodatkowych wysokoreaktywnych rodników, jak również przyspieszenie konwersji jonów żelaza trzeciego stopnia (Fe^{3+}) do jonów żelaza drugiego stopnia (Fe^{2+}). Wiąże się to ze zwiększeniem wydajności oraz szybkości reakcji Fentona (Al-Musawi i in., 2019, 1187; Özdemiir i in., 2011, 61).

W układach kojarzących reakcje Fentona i ultradźwięki wykorzystuje się zjawisko kawitacji akustycznej. Metoda ta wywołuje liczne zjawiska mechaniczne, termiczne oraz chemiczne w środowisku wodnym. Dochodzi do powstawania mikropęcherzyków, których implozja generuje tzw. hot spoty o przejściowym charakterze (temperatura 4000 K-5000 K, ciśnienie ~ 1000 atm) (Ma, 2012, 272; Yaghmaeian i in., 2022, 2). Tak ekstremalne warunki prowadzą do rozszczepienia cząsteczek wody na rodniki $\cdot\text{OH}$ i $\cdot\text{H}$. Rodniki te mogą reagować z substancjami zanieczyszczającymi znajdującymi się w pęcherzyku lub na granicy faz pęcherzyk-ciecz. Duże, nietlone i bardzo hydrofilowe cząsteczki nie mogą przedostać się do pęcherzyków kawitacyjnych ani zbliżyć się do strefy międzyfazowej, w związku z czym reagują powoli z kilkoma rodnikami. W przypadku Sono-Fentona możliwe jest stosowanie reaktorów ultradźwiękowych o niskiej (20 kHz-150 kHz) i średniowysokiej (200 kHz-2000 kHz)

częstotliwości. W reaktorach o niskich częstotliwościach ultradźwięków stwierdza się mniejszą ilość generowanych rodników hydroksylowych, a w konsekwencji niewielką akumulację H_2O_2 (Serna-Galvis i in., 2023, 2).

Jak pokazują wyniki licznych badań, zastosowanie Sono-Fentona może być skuteczną metodą usuwania farmaceutyków ze ścieków. W badaniach Labrada i in. (2018) wykazano, że cyprofloksacyna (CIP), która jest antybiotykiem trudno biodegradowalnym, ulega całkowitemu rozkładowi już w ciągu 15 minut prowadzenia procesu (warunki prowadzenia procesu: stosunek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 6$, częstotliwość ultradźwięków = 580 Hz). Zaobserwowano również, że lepsze efekty (stopień i szybkość usunięcia CIP) osiągnięto przy najniższej badanej częstotliwości roboczej (580 kHz), ale wyższej mocy ultradźwiękowej. Również zespół Ghaucha i in. (2011) wykazał wysoką skuteczność utleniania farmaceutyków (karbamazepiny) z wykorzystaniem ultradźwięków o niskiej częstotliwości. W ciągu godzinnej reakcji Sono-Fentona karbamazepina została całkowicie utleniona (Ghauch i in., 2011, 18). Zeng z zespołem (2015) oceniali różnice w skuteczności oczyszczania ścieków amantadynowych w samodzielnie prowadzonym procesie Fentona i Sono-Fentonie oraz przeanalizowali zmiany, jakie nastąpiły bezpośrednio po nadźwiękawianiu ścieków. Etap nadźwiękawiania ścieków wykonano za pomocą generatora ultradźwiękowego JY92-2D (25 kHz). Gęstość energii ultradźwięków wynosiła 5 W/cm^3 , a kalorymetryczne rozpraszanie mocy dla procesu ultradźwiękowego i Sono-Fentona wynosiło 215 kcal. Proces Fentona prowadzono przy pH 3, a ilość siarczana żelaza i nadtlenu wodoru ustalono odpowiednio na poziomie $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i 2 mol/dm^3 . W surowych ściekach amantadynowych wykryto 18 substancji organicznych, w których głównymi były amantadyna i 1,3-amantadyna. Po procesie Fentona w ściekach wykryto 14 substancji organicznych. Nie wykryto 1,3-amantadyny, za to wykryto nową substancję – amantadynę alkoholową. Stwierdzono, że amantadyna alkoholowa była głównym produktem utlenienia amantadyny i 1,3-amantadyny przez $\bullet\text{OH}$. W próbkach, które poddano tylko nadźwiękawianiu, wykryto 22 substancje organiczne. W roztworze reakcyjnym znajdowały się 3 główne substancje organiczne (alkoholowa amantadyna, amantadyna i 1,3-amantadyna) oraz pojawił się nowy produkt z pierścieniem benzenowym – ester 1-2-etyloheksylowy. W porównaniu z samodzielnie prowadzonym procesem Fentona zdolność utleniania ultradźwiękami była niższa. Jednakże w układzie łączącym te dwa procesy (Sono-Fentonie) wykryto tylko sześć substancji organicznych. Głównym produktem była amantadyna alkoholowa, a 1,3-amantadyna została całkowicie utleniona. Stwierdzono również, że wydajność kawitacyjna w przypadku procesu Sono-Fentona była 3,8 razy wyższa niż w samodzielnym procesie sonifikacji, co pokazuje, że jest to bardziej energooszczędne rozwiązanie (Zeng i in., 2015, 4979-4987).

9.4.2. Elektro-Fenton (E-Fenton)

Procesy elektrochemiczne są jednymi z najnowszych rozwiązań wśród metod AOP, które z powodzeniem wykorzystywane są w uzdatnianiu wody (Marlina, Purwanto, 2019, 1). Proces E-Fentona prowadzony może być w czterech konfiguracjach: (1) nadtlenek wodoru jest stosowany zewnętrźnie, natomiast jako źródło jonów żelazawych stosowana jest anoda protektorowa z żelaza, (2) jon żelazawy i nadtlenek

wodoru są wytwarzane elektrycznie z użyciem odpowiednio anody protektorowej i katody przepuszczającej tlen, (3) jony żelaza są stosowane zewnętrznie, a nadtlenek wodoru jest wytwarzany przez katodę przepuszczającą tlen oraz (4) odczynnik Fentona wykorzystuje się do wytworzenia rodnika hydroksylowego w ogniwie elektrolitycznym, a jon żelazawy jest regenerowany poprzez redukcję jonu żelazowego na katodzie (Jiang, Zhang, 2007, 1119; Nidheesh, Gandhimathi, 2012, 2; Ting i in., 2009, 1484). W porównaniu z konwencjonalnym procesem Fentona proces E-Fenton ma tę zaletę, że pozwala na lepszą kontrolę procesu oraz eliminuje problem magazynowania i transportu. W procesie wykorzystywana jest energia elektryczna (czyste źródło energii), dzięki czemu w całym procesie nie powstają wtórne zanieczyszczenia. Ponieważ w procesie E-Fentona nie wykorzystuje się żadnych szkodliwych odczynników, jest to przyjazna środowisku metoda oczyszczania wody i ścieków. Jej wydajność zależy od stężenia roztworu, zakresu stosowanej temperatury i pH, a także od wielkości i rodzaju anody oraz przyłożonego napięcia (Pandis i in., 2022, 6). Przy wyższym pH wydajność procesu E-Fentona gwałtownie maleje, zwłaszcza przy $\text{pH} > 5$. Dzieje się tak dlatego, że H_2O_2 jest nietrwały w roztworze zasadowym i ulega szybko rozkładowi na tlen i wodę ze stałą szybkością wynoszącą $2,3 \times 10^{-2}$ i $7,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ odpowiednio przy pH 7,0 i 10,5. Wzrost pH podczas procesu E-Fentona prowadzi do elektrokoagulacji, podczas której zanieczyszczenia są usuwane poprzez przyciąganie elektrostatyczne i/lub kompleksowanie reakcji w wyniku konwersji Fe^{2+} i Fe^{+3} do struktur typu $\text{Fe}(\text{OH})_n$. Jak pokazują liczne badania, usunięcie farmaceutyków w procesie E-Fentona wynosi ponad 80 % (tab. 9.2).

Tabela 9.2. Stężenia wybranych farmaceutyków w środowisku wodnym (Jiang i in., 2022; Jiang, Zhang, 2007; Nidheesh, Gandhimathi, 2012; Ting i in., 2009)

Farmaceutyk	Warunki prowadzenia procesu	Wydajność procesu
sulfametazyna	pH 3,0; prąd = 300 mA $\text{Fe}^{2+} = 0,2 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$	95 %
	pH 3,0; prąd = 500 mA $\text{Fe}^{2+} = 0,5 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$	100 %
	pH 3,0; prąd = 200 mA $\text{Fe}^{2+} = 0,1 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$	99 %
	pH 3,0; gęstość prądu = $20,83 \text{ mA/cm}^2$ $\text{Fe}^{2+} = 0,2 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$	98,5 %
cyprofloksacyln	pH 3,0; gęstość prądu = 18 mA/cm^2 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1,5 \text{ mM/dm}^3$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$	88 %
	pH 3,0-9,0; prąd = 200 mA $\text{Fe}^{2+} = 0,2 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$	88 %
tetracyklina	pH 7,0; prąd = 200 mA płytką Fe (5 cm x 6 cm x 0,2 cm) $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$	83 %
	pH = 3,0, prąd = 300 mA $\text{Fe}^{2+} = 0,1 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$	100 %
trimetoprim	pH = 3,0; prąd = 200 mA $\text{Fe}^{2+} = 0,2 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$	100 %
tartrazyna	pH = 3,0; prąd = 200 mA, układ ciągły, anoda = Ti/IrO ₂ , katoda = gaz elektrodowy dyfuzyjny	80 %
ibuprofen	prąd = 50 mA, anoda = Pt, katoda = 3D grafit, czas = 50 min $\text{Fe}^{3+} = 0,2 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,2 \text{ mM}$	100 %

9.4.3. SPC-Fenton

Ze względu na problemy eksploatacyjne, jakie mogą wystąpić podczas oczyszczania ścieków z wykorzystaniem 30 % roztworu H_2O_2 , tj. magazynowanie, transport czy dozowanie przez operatora oczyszczalni, ciekawą alternatywą wydaje się nadwęglan sodu ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$) (Barbusiński, 2008, 33; Kwarciak-Kozłowska, Fijałkowski, 2021, 2). Nadwęglan sodu (SPC) – addukt H_2O_2 i węglanu sodu (Na_2CO_3) – jest nietrującym, bezwonny i wolnym od zanieczyszczeń utleniaczem (Pan i in., 2023, 2). SPC zwany jest suchym nadtlenkiem wodoru, dlatego też ma te same zalety co ciekły nadtlenek wodoru. Jednakże z powodu swojej stałej postaci jest łatwiejszy w eksploatacji, stabilniejszy i tańszy. Porównując koszty obu utleniaczy, tona ciekłego H_2O_2 stanowi trzykrotność kosztu SPC. Do kosztów eksploatacyjnych trzeba doliczyć również koszt przechowywania i transportu ciekłego H_2O_2 . Dodatkowo stały SPC może być stosowany w szerokim zakresie pH (Kwarciak-Kozłowska, Fijałkowski, 2021, 2; Tan i in., 2019, 101; Wang i in., 2019, 336). Produkty rozkładu SPC (tj. dwutlenek węgla, woda i węglan sodu) są nietoksyczne dla mikroorganizmów, dzięki czemu jest on bardziej przyjazny dla środowiska w porównaniu z ciekłym nadtlenkiem wodoru (Kwarciak-Kozłowska, Fijałkowski, 2021, 2). Zaobserwowano hamowanie wzrostu komórek i zwiększenie apoptozy *Escherichia coli* po aplikacji płynnego H_2O_2 . SPC powoduje mniej zakłóceń w cyklu cytrynowym w porównaniu do H_2O_2 i nie wykazuje toksycznego wpływu na *Danio rerio* (Liu i in., 2021, 111371). Na dzień dzisiejszy nie ma dużej ilości badań nad wykorzystaniem tego systemu do degradacji farmaceutyków. Wang i in. (2019) przebadali, jak zmienia się stopień degradacji sulfanilamidu za pomocą 1,0 mM, 2,0 mM i 3 mM SPC w obecności jonów żelaza Fe^{2+} i Fe^{3+} . Lepsze efekty uzyskano, gdy proces prowadzono z udziałem jonów żelaza Fe^{2+} przy SPC 1 mM i 2 mM – wtedy efektywność degradacji wynosiła odpowiednio 80 % i 92 %. W przypadku jonów żelaza Fe^{3+} 40 % degradację sulfanilamidu stwierdzono dla SPC 1,0 mM. Dla SPC 2 mM i 3 mM stopień utlenienia był zbliżony i wynosił 78 % (Wang i in., 2019, 336). Pimentel i in. (2021) podjęli się oceny skuteczności degradacji tetracykliny w procesie SPC-Fenton. Stwierdzono m.in., że wyższe stężenia SPC mogą przyspieszyć kinetykę degradacji tetracykliny. Nadmierne stężenie katalizatora żelazowego powodowało efekt wymiatania wytworzonych rodników hydroksylowych. Jako najkorzystniejsze warunki utleniania tetracykliny ustalono pH 4,0, 0,75 mM SPC i 0,5 mM Fe^{2+} . Pozwoliło to na 100 % redukcję tetracykliny w 45 min ($k = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) i ponad 40 % redukcję ogólnego węgla. Ich wyniki wykazały, że rodnik hydroksylowy jest głównym utleniaczem zaangażowanym w mechanizm degradacji tetracykliny. Zastosowany SPC, jako źródło H_2O_2 , pozwala na lepszą kontrolę pozostałego stężenia H_2O_2 ze względu na powolne jego rozpuszczanie. Otrzymane wyniki pokazują, że utlenianie z wykorzystaniem SPC jest obiecującą alternatywą, która umożliwi bezpieczniejsze prowadzenie procesu Fentona (Pimentel i in., 2021, 5).

9.4.4. Pirynt-Fenton

Pomimo dużej zdolności utleniania klasyczna homogeniczna reakcja Fentona ma pewne wady, takie jak szybkie wytrącanie $\text{Fe}(\text{OH})_3$, które generuje znaczne ilości osadu i powoduje przedwczesne zakończenie reakcji. Dlatego zawsze wymagane jest niskie pH. Ostatnio heterogeniczne źródła żelaza, takie jak żelazo zerowartościowe (ZVI) i minerały zawierające Fe (magnetyt, piryt, ferrihydrit, hematyt czy getyt), pełniące rolę katalizatorów powierzchniowych do wytworzenia rodników hydroksylowych podczas reakcji Fentona, cieszą się coraz większym powodzeniem (Gong i in., 2023, 2). Materiały mineralne na bazie żelaza są zwykle uważane za lepsze heterogeniczne katalizatory Fentona ze względu na ich niskie koszty, wysoką aktywność katalityczną, niską toksyczność oraz łatwość w unieszkodliwianiu (Zhai i in., 2023, 2). Pirynt (FeS_2) jest jednym z najpowszechniej występujących minerałów siarczkowych na Ziemi. Wykazuje wysoką aktywność katalityczną ze względu na wysoką zawartość żelaza, powierzchnię właściwą i porowatość (Diao i in., 2017, 375; Liu i in., 2020, 1; Rahimi i in., 2021, 2). Bae z zespołem w 2013 roku porównali efektywność oksydacyjnej degradacji diklofenaku w klasycznie prowadzonym procesie Fentona do Pirynt-Fentona. Całkowity rozkład (100 %) diklofenaku zaobserwowano w piryntowym systemie w ciągu 120 s. W klasycznym systemie Fenton w ciągu 180 s usunięto jedynie 65 % diklofenaku. Szybkość degradacji diklofenaku wzrastała wraz ze wzrostem stężeń piryntu i H_2O_2 . Jako główne półprodukty wykryto 2,6-dichlorofenol, 2-chloroanilinę i 2-chlorofenol, które uległy szybkiemu rozkładowi w ciągu 120 sekund. Diklofenak został ostatecznie zmineralizowany do HCl i CO_2 . Ciągłe rozpuszczanie $\text{Fe}(\text{II})$ z powierzchni piryntu wydaje się być kluczowym czynnikiem pozwalającym na całkowite utlenianie zanieczyszczeń. Przyjmuje się, że proces Fentona na bazie piryntu wykazuje zwiększoną wydajność ze względu na samoregulację Fe^{2+} w roztworze. Pirynt z powodzeniem został też wykorzystany do utleniania karbamazepiny. Proces prowadzono w szerokim zakresie pH (3,0-11). Efektywność degradacji tego farmaceutyku osiągnęła wielkość 88 % w ciągu 90 minut (0,2 g/l piryntu, 10 mM H_2O_2 i 2,5 mg/l stężenie karbamazepiny). $\text{HO}^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, e^- były głównymi rodnikami biorącymi udział w procesie jej degradacji (Zhai i in., 2023, 10).

Podsumowanie

Farmaceutyki to substancje zanieczyszczające, które są toksyczne nawet w ilościach śladowych, a ze względu na swoje właściwości mogą przyczyniać się do bioakumulacji i być sporym problemem dla ekosystemu. Wymaga to podjęcia działań mających na celu ich usunięcie skutecznymi i niedrogimi metodami. W niniejszym rozdziale zaprezentowano wyzwania, jakie niesie ze sobą szybki rozwój rynku farmaceutycznego oraz losy farmaceutyków na terenie komunalnych oczyszczalni ścieków. Omówiono podstawy teoretyczne oraz możliwości wykorzystania modyfikacji procesu Fentona w degradacji farmaceutyków. Rozdział ten rzuca światło na możliwości poprawienia wydajności znanego i prostego w eksploatacji procesu Fentona

poprzez zminimalizowanie jego wad eksploatacyjnych. W rozdziale zaprezentowano zalety złączenia procesu Fentona z polem ultradźwiękowym (Sono-Fenton), metodami elektrochemicznymi (Elektro-Fenton) czy wykorzystując alternatywne źródła H_2O_2 (w tym wypadku SPC) oraz żelaza (piryt).

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Adishkumar, S., Sivajothi, S., Rajesh, J., Banu, A. (2012), Coupled solar photo-Fenton process with aerobic sequential batch reactor for treatment of pharmaceutical wastewater, *Desalin. Wat. Treat.*, 48, 89-95.
2. Al-Musawi, T.J., Kamani, H., Bazrafshan, E., Panahi, A.H., Silva, M.F., Abi, G. (2019), Optimization the effects of physicochemical parameters on the degradation of cephalixin in sono-Fenton reactor by using box-Behnken response surface methodology, *Catal. Lett.*, 149, 1186-1196.
3. Ávila, C., García, J. (2015), Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment and their removal from wastewater through constructed wetlands, *Comprehensive Anal. Chem.*, 67, 195-244.
4. Barbusiński, K. (2008), Nadwęglan sodu jako reagent do efektywnego oczyszczania ścieków, *Przem. Chem.*, 87, 33-37.
5. Barbusiński, K. (2013), Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
6. Bokare, A.D., Choi, W. (2014), Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes, *J. Hazar. Mater.*, 275, 121-135.
7. Boroń, M., Kawras, K. (2015), Farmaceutyki w środowisku wodnym – przegląd literatury, *Probl. Hig. Epidemiol.*, 96(2), 357-362.
8. Carballa, M., Omil, F., Ternes, T., Lema, J.M. (2007), Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge, *Water Res.*, 41, 2139-2150.
9. Changotra, R., Rajput, H., Guin, J.P., Varshney, L., Dhir, A. (2019), Hybrid coagulation, gamma irradiation and biological treatment of real pharmaceutical wastewater, *Chem. Eng. J.*, 370, 595-605.
10. Cizmas, L., Sharma, V.K., Gray, C.M., McDonald, T.J. (2015), Pharmaceuticals and personal care products in waters: occurrence, toxicity, and risk, *Environ. Chem. Lett.*, 13(4), 381-394.
11. Czerwiński, J., Kłonica, A., Ozonek, J. (2015), Pozostałości farmaceutyków w środowisku wodnym i metody ich usuwania, *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury*, 62(1/15), 27-42.
12. Dai, G., Wang, B., Huang, J., Dong, R., Deng, S., Yu, G. (2015), Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China, *Chemosphere*, 119, 10331039.
13. Diao, Z.H., Liu, J.J., Hu, Y.X., Kong, L.J., Jiang, D., Xu, X.R. (2017), Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/ H_2O_2 and pyrite/persulfate: reactivity, stability, products and mechanism, *Separ. Pur. Technol.*, 184, 374-383.

14. Dong, W., Sun, S.-P., Yang, X., Zhou, K., Li, Y., Wang, X., Dong Chen, X. (2019), Enhanced emerging pharmaceuticals removal in wastewater after biotreatment by a low-pressure UVA/FeIII-EDDS/H₂O₂ process under neutral pH conditions, *Chem. Eng. J.*, 366, 539-549.
15. Ellis, N., Robinson, L., Brooks, P.M. (2006), Task substitution: where to from here?, *Med. J.*, 185(1), 18-9.
16. Flores, Y., Mijaylova, P. (2017), Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by aerated submerged attached growth reactors, *J. Environ. Manage.*, 192, 243253.
17. Galani, A., Alygizakis, N., Aalizadeh, R., Kastiris, E., Dimopoulos, M.-A., Thomaidis, N.S. (2021), Patterns of pharmaceuticals use during the first wave of COVID-19 pandemic in Athens, Greece as revealed by wastewater-based epidemiology, *Sci. Total Environ.*, 798, 149014.
18. Ghauch, A., Baydoun, H., Dermesropian, P. (2011), Degradation of aqueous carbamazepine in ultrasonic/Fe0/H₂O₂ systems, *Chem. Eng. J.*, 1, 172(1), 18-27, http://resolver.scholarsportal.info/resolve/13858947/v172i0001/18_doacius.xml.
19. Gong, X., Li, S., Yuan, J., Ding, Z., Yu, A., Wen, S., Bai, S. (2023), Natural pyrite as a catalyst for a Fenton reaction to enhance xanthate degradation in flotation tailings wastewater, *Minerals*, 13, 1429.
20. Heberer, T. (2002), Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data, *Toxicol. Lett.*, 131(1-2), 5-17.
21. <https://mpcb.gov.in/consentmgt/revised-industry-categorization>.
22. Jain, B., Singh, A.K., Kim, H. (2018), Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes, *Environ Chem. Lett.*, 16, 947-967.
23. Janda, A., Marcinkowski, T. (2019), Możliwości modyfikacji procesu Fentona w aspekcie skuteczności utleniania trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń organicznych, *Ochr. Środ.*
24. Jiang, C.C., Zhang, J.F. (2007), Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment, *J. Zhejiang University – SCIENCE A*, 8(7), 1118-1125.
25. Jiang, Y., Ran, J., Mao, K., Yang, X., Zhong, L., Yang, Ch., Feng, X., Zhang, H. (2022), Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments, *Ecotoxic. Environ. Saf.*, 236, 113464.
26. Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J. (2009), The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water. Res.*, 43(2), 363-380.
27. Klein, E.Y., Van Boeckel, T.P., Martinez, E.M., Pant, S., Gandra, S., Levin, S.A., Goossens, H., Laxminarayan, R. (2018), Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 115(15), E3463-E3470.
28. Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T. (2002), Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.*, 36(6), 1202-1211.
29. Kowalczyk, K., Krajewska-Kułak, E., Cybulski, M. (red.) (2017), Wybrane choroby cywilizacyjne XXI wieku. Tom III. Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Białystok.
30. Kudlek, E., Bohdziewicz, J., Dudziak, M. (2015), Rozkład wybranych związków farmaceutycznych w procesie UV bez i z dodatkiem TiO₂. W: Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, J. Wiśniewski, M. Kutylowska, A. Trusz-Zdybek (red.), Oficyna Wydaw. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
31. Kumar, R., Sarmah, A.K., Padhye, L.P. (2019), Fate of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant with parallel secondary wastewater treatment train., *J. Environ. Manage.*, 233, 649-659.
32. Kümmerer, K. (2009), The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use-present knowledge and future challenges, *J. Environ. Manage.*, 90(8), 2354-2366.

33. Kwarciak-Kozłowska, A. (2019), Removal of pharmaceuticals and personal care products by ozonation. W: M.N.V. Prasad, M. Vithanage, A. Kapley (Eds), *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, Butterworth-Heinemann, UK, 151-171.
34. Kwarciak-Kozłowska, A., Fijałkowski, K.L. (2021), Efficiency assessment of municipal landfill leachate treatment during advanced oxidation process (AOP) with biochar adsorption (BC), *J. Environ. Manage.*, 287, 112309.
35. Laxminarayan, R., Heymann, D.L. (2012), Challenges of drug resistance in the developing world, *BMJ*, 344, 1567.
36. Li, B., Zhang, T. (2013), Different removal behaviours of multiple trace antibiotics in municipal wastewater chlorination, *Water Res.*, 47(9), 2980-2982.
37. Liu, Y., Fan, Y., Zhou, T., Wang, J., Fu, B., Ireland, T.R., Zhang, L. (2020), Geochemical characteristics of pyrite in the Dabaozhuang deposit in the Middle-Lower Yangtze River Metallogenic Belt, Eastern China, *Ore Geol. Rev.*, 124, 103662.
38. Ma, Y.S. (2012), Short review: current trends and future challenges in the application of sono-Fenton oxidation for wastewater treatment, *Sust. Environ. Res.*, 22(5), 271-278.
39. Makowska, M., Nowakowski, M. (2020), Leki jako specyficzne dobro konsumpcyjne. Czynniki wpływające na wzrost konsumpcji farmaceutyków – perspektywa socjologiczna, *Konteksty Społeczne*, 8, 2(16), 206-233.
40. Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M. (2009), Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – conception of a data-base and first results, *Environ. Pollut.*, 157(5), 1721-1726.
41. Moermond, R. (2022), The Dutch chain approach on pharmaceuticals in water: Stakeholders acting together to reduce the environmental impact of pharmaceuticals, *British J. Clin. Pharmac.*, 88(12), 5074-5082.
42. Mrowiec, B. (2015), Farmaceutyki – zagrożenie środowiska wodnego, *Ed. Biol. Środ.*, (4), 25-33.
43. Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H. (2006), Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Res.*, 40(17), 3297-3303.
44. Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R. (2012), Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination*, 299, 1-15.
45. Nowakiewicz, A., Zieba, P., Gnat, S., Trościańczyk, A., Osińska, M., Łagowski, D., Gondek, M., Knysz, P., Szysia, N. (2021), Lekooporność drobnoustrojów: przyczyny, konsekwencje oraz wyzwania diagnostyczne i terapeutyczne we współczesnej medycynie, *Med. Weter.*, 77(12), 575-582.
46. Obłakowska, K., Bartoszewski, A. (2022), *Farmaceutyczny wyścig narodów*, Instytut Nowej Europy, Warszawa.
47. Ojemaye, C.Y., Petrik, L.P. (2018), Pharmaceuticals in the marine environment: A review, *Environ. Rev.*
48. Ortiz de García, S., García-Encina, P.A., Irusta-Mata, R. (2017), The potential ecotoxicological impact of pharmaceutical and personal care products on humans and freshwater, based on USEtox™ characterization factors. A Spanish case study of toxicity impact scores, *Sci. Total Environ.*, 609, 429-445.
49. Özdemir, C., Öden, M.K., Şahinkaya, S., Kalipçi, E. (2011), Color Removal from Synthetic Textile Wastewater by Sono-Fenton Process, *Clean – Soil, Air, Water*, 39(1), 60-67.
50. Pan, S., Zhao, T., Liu, H., Zhao, M., Yuan, D., Jiao, T., Zhang, Q., Tang, S. (2023), Enhancing ferric ion/sodium percarbonate Fenton-like reaction with tungsten disulfide cocatalyst for metronidazole decomposition over wide pH range, *Chem. Eng. J.*, 452, 139245.

51. Pandis, P.K., Kalogirou, C., Kanellou, E., Vaitis, C., Savvidou, M.G., Sourkouni, G., Argiris, C. (2022), Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review, *ChemEngineering*, 6(1), 8.
52. Pimentel, J.A.I., Dong, C.D., Garcia-Segura, S., Abarca, R.R.M., Chen, C.W., de Luna, M.D.G. (2021), Degradation of tetracycline antibiotics by Fe^{2+} -catalyzed percarbonate oxidation, *Sci. Total Environ.*, 781, 146411.
53. Rahimi, K., Bidel, Z., Nazarzadeh, M., Copland, E., Canoy, D., Ramakrishnan, R., Davis, B.R. (2021), Pharmacological blood pressure lowering for primary and secondary prevention of cardiovascular disease across different levels of blood pressure: an individual participant-level data meta-analysis, *The Lancet*, 397(10285), 1625-1636.
54. Rosińska, A. (2023), Emerging pollutants wyzwaniem dla gospodarki wodno-ściekowej, Politechnika Częstochowska, Częstochowa.
55. Serna-Galvis, E.A., Botero-Coy, A.M., Martínez-Pachón, D., Moncayo-Lasso, A., Ibáñez, M., Hernández, F., Torres-Palma, R.A. (2019), Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes, *Water Res.*, 154, 349-360.
56. Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon, Y., Sedlak, D.L. (2003), Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry, *Environ. Eng. Sci.*, 20(5), 449-469.
57. Sosnowska, K., Szyszko, K., Gołaś, J. (2010), Wstępne oznaczanie diklofenaku w ściekach oczyszczonych. Technika chromatografii gazowej z detektorem mas, *Krakowska Konferencja Młodych Uczonych*, Kraków.
58. Stasinakis, A.S. (2008), Use of selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review, *Global NEST Journal*, 10(3), 376-385.
59. Tan, C., Xu, Q., Zhang, H., Liu, Z., Ren, S., Li, H. (2019), Enhanced removal of coumarin by a novel O₃/SPC system: kinetic and mechanism, *Chemosphere*, 219, 100-108.
60. Thomaidi, V.S., Stasinakis, A.S., Borova, V.L., Thomaidis, N.S. (2015), Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging organic contaminants in treated domestic wastewater? Greece as a case-study, *J. Hazard. Mater.*, 283, 740747.
61. Ting, W.-P., Lu, M.C.H., Huang, Y.-H. (2009), Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process, *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1484-1490.
62. Van Boeckel, T., Gandra, S., Ashok, A., Caudron, Q., Grenfell, T.B., Levin, S.A., Laxminarayan, R. (2014), Global antibiotic consumption 2000 to 2010: an analysis of national pharmaceutical sales data, *The Lancet Infectious Diseases*, 14(8), 742-750.
63. Velazquez, Y.F., Nacheva, P.M. (2017), Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by aerated submerged attached growth reactors, *J. Environ. Manage.*, 192, 243253.
64. Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E. (2012), Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – A review, *Sci. Total Environ.*, 429, 123-55.
65. Wang, L., Xu, Y., Qin, T., Wu, M., Chen, Z., Zhang, Y., Liu, W., Xie, X. (2023), Global trends in the research and development of medical/pharmaceutical wastewater treatment over the half-century, *Chemosphere*, 331, 138775.
66. Wang, T., Zhou, Y., Cao, S., Lu, J., Zhou, Y. (2019), Degradation of sulfanilamide by Fenton-like reaction and optimization using response surface methodology, *Ecotox. Environ. Saf.*, 172, 334-340.
67. Wontorska, K., Wąsowski, J. (2018), Problematyka usuwania farmaceutyków w procesach oczyszczania ścieków, *Gaz, Woda, Technika Sanitarna*, 1, 36-42.
68. Wydro, U., Wołejko, E., Struk-Sokołowska, J., Puchlik, M. (2016), Pozostałości farmaceutyków w środowisku oraz możliwości ich usuwania. W: *Interdyscyplinarne zagadnienia*

- w inżynierii i ochronie środowiska, t. 7. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 286-299.
69. Yaghmaeian, K., Yousefi, N., Bagheri, A., Mahvi, A.H., Nabizadeh, R., Dehghani, M.H., Akbari-Adergani, B. (2022), Combination of advanced nano-Fenton process and sonication for destruction of diclofenac and variables optimization using response surface method, *Sci. Rep.*, 12(1), 20954.
70. Yang, Y., Ok, Y.S., Kim, K.-H., Kwon, E.E., Tsang, Y.F. (2017), Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, *Sci. Total Environ.*, 596-597, 303-320.
71. Zeng, P., Du, J., Song, Y., Liu, Y., Liu, R., Zhang, P., Xiao, S. (2015), Efficiency comparison for treatment of amantadine pharmaceutical wastewater by Fenton, ultrasonic, and Fenton/ultrasonic processes, *Environ. Earth Sci.*, 73, 4979-4987.
72. Zhai, J., Wang, X., Yan, J., Gong, C., Zhu, W., Luo, Y., Gao, X. (2023), Oxidized pyrite as an efficient Fenton reagent to generate active species for the degradation of carbamazepine in a wide pH range, *App. Surf. Sci.*, 638, 158098.
73. Zhang, M., He, L.Y., Liu, Y.S., Zhao, J.L., Liu, W.R., Zhang, J.N., Chen, J., He, L.K., Zhang, Q.Q., Ying, G.G. (2019), Fate of veterinary antibiotics during animal manure composting, *Sci. Total Environ.*, 650(1), 1363-1370.
74. Zhou, X., Wang, J., Lu, C., Liao, Q., Gudda, F.O., Ling, W. (2020), Antibiotics in animal manure and manure-based fertilizers: Occurrence and ecological risk assessment, *Chemosphere*, 255, 127006.
75. Zorita, S., Mårtensson, L., Mathiasson, L. (2009), Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden, *Sci. Total Environ.*, 407, 2760-2770.

Fenton's process and its modifications in the treatment of wastewater containing pharmaceuticals

Abstract: The pharmaceutical market is currently one of the fastest growing industries in the world. Pharmaceuticals are a biologically active group of stable compounds with a negative impact on various ecosystems. Their presence is recorded in sewage flowing into and out of municipal sewage treatment plants, surface waters (rivers, seas, oceans), groundwater and drinking water. The effectiveness of removing pharmaceuticals from the environment depends on their chemical and physical properties (e.g. octanol/water partition coefficient or polarity). The Fenton process as one of the advanced oxidation methods seems to be a promising technology for the treatment of pharmaceutical wastewater due to the high efficiency of the decomposition of refractive compounds. However, in the case of the traditionally carried out Fenton reaction, there are still several disadvantages due to which a number of actions are taken to minimize them. Such activities include, among others: associating the Fenton process with ultrasound, an electrochemical process or the use of alternative sources of iron (e.g. pyrite) or oxygen (SPC).

Keywords: Electro-Fenton, pharmaceuticals, pyrite, Sono-Fenton, SPC, ultrasonics, advanced oxidation methods

Rozdział 10

Analiza metod recyklingu baterii litowo-jonowych w kontekście rosnącego zapotrzebowania na magazynowanie energii i zrównoważonego gospodarowania zasobami surowców

Paweł LISZAJ

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
pawel.liszaj@pcz.pl

Streszczenie: Transformacja energetyczna jest główną przyczyną wzrastającej liczby samochodów elektrycznych i hybrydowych oraz zwiększonego popytu na magazynowanie energii odnawialnej. Rozwój elektromobilności i magazynów energii powoduje konieczność dokonywania recyklingu baterii litowo-jonowych. W rozdziale omówiono metody, zalety, wyzwania oraz korzyści ekologiczne i ekonomiczne recyklingu baterii litowo-jonowych w kontekście zrównoważonego zarządzania zasobami i rosnącego zapotrzebowania na magazynowanie energii. Zużyte baterie litowo-jonowe stają się odpadem, a ich odzysk i recykling pozostaje istotnym zagadnieniem dla ekogospodarki.

Słowa kluczowe: akumulatory litowo-jonowe, samochody elektryczne, samochody hybrydowe, odzysk metali, recykling

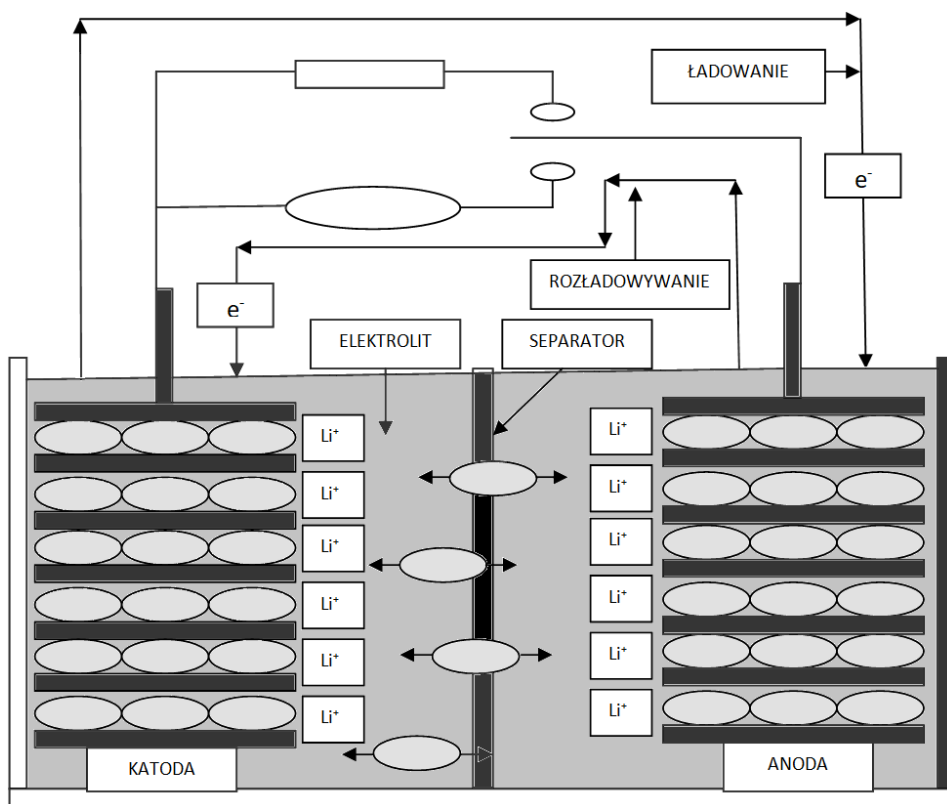
Wprowadzenie

Współczesny świat, w którym dominują technologie magazynowania energii oparte na bateriach litowo-jonowych, stawia przed nami wyzwanie efektywnego i zrównoważonego gospodarowania ograniczonymi zasobami naturalnymi. Rosnące zapotrzebowanie na baterie litowo-jonowe w transporcie, energetyce odnawialnej czy elektronice konsumenckiej powoduje, że skuteczny recykling staje się niezbędny dla ochrony środowiska i zrównoważonego wykorzystania zasobów surowców.

Pojazdy wycofane z eksploatacji stają się odpadem zawierającym szkodliwe substancje, stanowiące zagrożenie dla środowiska. Z tego względu uwarunkowania prawne Unii Europejskiej narzucają producentom samochodów podejmowanie działań proekologicznych, mających na celu zmniejszenie emisji szkodliwych produktów spalania paliw, propagowanie stosowania alternatywnych źródeł energii do napędzania aut czy też uproszczenie utylizacji stosowanych materiałów. Recykling i odzysk są w tej materii wręcz niezbędne.

W porównaniu do starszych typów baterii, takich jak nikłowo-kadmowe czy nikłowo-metalowo-wodorkowe, baterie litowo-jonowe oferują wyższą gęstość energetyczną oraz dłuższą żywotność. Główne elementy konstrukcyjne baterii

litowo-jonowych to elektroda dodatnia (katoda), elektroda ujemna (anoda) oraz elektrolit. Katoda zazwyczaj wykonana jest z tlenków metali litowo-kobaltowych, litowo-manganowych lub litowo-żelazowo-fosforanowych, natomiast anoda najczęściej wykonana jest z grafitu. Elektrolit, będący cieczą organiczną zawierającą sole litowe, umożliwia przepływ jonów litowych między elektrodami podczas cykli ładowania i rozładowania. Proces ładowania baterii litowo-jonowych polega na przemieszczaniu się jonów litowych z katody do anody poprzez elektrolit, co jest możliwe dzięki wprowadzeniu zewnętrznego źródła prądu. W trakcie rozładowania jony litowe przemieszczają się w przeciwnym kierunku, z anody do katody, generując prąd elektryczny zasilający urządzenie (rys. 10.1).



Rysunek 10.1. Schemat reakcji chemicznej akumulatora litowo-jonowego (opracowanie własne na podstawie Bankole, 2013)

Jedną z kluczowych zalet baterii litowo-jonowych jest ich wysoka gęstość energetyczna, która powoduje, że duża ilość energii magazynowana jest w relatywnie małych i lekkich obudowach. Ponadto baterie litowo-jonowe charakteryzują się niskim wskaźnikiem samorozładowania, co pozwala na dłuższe przechowywanie energii bez znacznej utraty jej poziomu. Technologia baterii litowo-jonowych nie jest jednak pozbawiona wad. Jednym z głównych problemów jest degradacja

materiałów elektrody w wyniku wielokrotnych cykli ładowania i rozładowania, co prowadzi do stopniowej utraty pojemności.

Elektrolity organiczne w nich umieszczone są łatwopalne, co stwarza ryzyko pożaru lub wybuchu w przypadku uszkodzenia baterii. Innowacje w materiałach katodowych i anodowych, jak również w elektrolitach, odgrywają kluczową rolę w dalszym rozwoju baterii litowo-jonowych. Przykładem mogą być katody oparte na tlenkach metali wielowartościowych, które są w stanie pomieścić więcej jonów litowych. Anody krzemowe oferują znacznie większą pojemność niż tradycyjne anody grafitowe.

Akumulator, w zależności od swojej pojemności, składa się z kilku ogniw. Każde ogniwo litowo-jonowe zawiera elektrodę dodatnią i ujemną, czyli anodę i katodę, między którymi znajduje się elektrolit przewodzący jony. Elektrolit ten umożliwia transport jonów litu między elektrodami podczas ładowania i rozładowywania. Najpopularniejsze akumulatory litowo-jonowe wykorzystują ciekły elektrolit. Kluczowym elementem jest także separator, który zapobiega bezpośredniemu kontaktowi między anodą i katodą, chroniąc przed zwarcieniem.

Konstrukcja akumulatorów litowo-jonowych i użyte materiały mogą się różnić w zależności od systemu. W akumulatorze litowo-polimerowym elektrolit jest zamknięty w molekularnej sieci folii polimerowej, co eliminuje potrzebę stosowania oddzielnego separatora. Takie akumulatory mogą dostarczać tylko niewielką ilość prądu podczas rozładowywania. Folia polimerowa pozwala na uzyskanie płaskiej konstrukcji, dzięki czemu są wykorzystywane głównie w telefonach komórkowych i laptopach. W cienkowarstwowych ogniwach litowych elektrolit zastępuje gaz przewodzący jony, co pozwala na zastosowanie metalicznego litu i uzyskanie bardzo wysokiej gęstości energii.

10.1. Metody recyklingu baterii litowo-jonowych

Recykling akumulatorów litowo-jonowych obejmuje różnorodne techniki, z których każda ma swoje unikalne podejście do odzyskiwania cennych surowców i minimalizacji wpływu na środowisko. Procesy te można podzielić na kilka głównych kategorii, takich jak: hydrometalurgia, pirometalurgia, elektrochemia, ultradźwiękowe mycie i ługowanie kwasowe, biometalurgia oraz wykorzystanie rozpuszczalników organicznych.

Mechaniczny proces recyklingu polega głównie na separacji poszczególnych komponentów. Obejmuje on mechaniczne rozdrabnianie zużytych baterii w celu oddzielenia poszczególnych komponentów, takich jak anoda, katoda i elektrolit. Po tej operacji następuje ich precyzyjne sortowanie. Odzyskiwanie materiałów polega głównie na wyodrębnieniu cennych surowców, takich jak lit, kobalt, nikiel i mangan, które mogą być ponownie wykorzystane w produkcji nowych baterii.

Hydrometalurgia jest jedną z najczęściej stosowanych metod recyklingu akumulatorów litowo-jonowych. Polega na użyciu roztworów wodnych do rozpuszczania metali zawartych w akumulatorach. Proces rozpoczyna się od rozpuszczania aktywnych materiałów katodowych, jak tlenek kobaltu czy litu, przy użyciu kwasów,

np. kwasu azotowego lub kwasu solnego. W wyniku tego procesu metale, takie jak kobalt, nikiel, mangan i lit, zostają rozpuszczone. Następnie, poprzez strącanie chemiczne, metale te są wytrącane z roztworu. Na przykład kobalt można wytrącić jako kobalt oksalat, a lit jako węglan litowy. Ten etap pozwala na oddzielenie i odzyskanie cennych metali w formie czystych związków chemicznych (Bankole, 2013, 19). Zaletą tej metody są niskie nakłady energetyczne oraz powstawanie nieznacznej ilości odpadów wtórnych.

Kolejna popularna metoda recyklingu to pirometalurgia. Wykorzystuje wysokie temperatury do topienia i rafinacji metali. Zużyte akumulatory są topione w specjalnych piecach, co pozwala na oddzielenie metali ciężkich od reszty materiałów. Efektywność procesu pozwala na odzysk metali takich jak kobalt i nikiel. W trakcie tego procesu inne materiały są spalane lub przekształcane w żużel, który może być dalej przetwarzany lub bezpiecznie składowany. Pirometalurgiczny proces recyklingu, czyli konwersja termiczna, polega na poddaniu komponentów baterii kontrolowanej termicznej konwersji w wysokich temperaturach. W wyniku tego procesu uzyskuje się węgiel i inne produkty, z których można odzyskać metale (Hanisch i in., 2015, 7).

Elektrochemia jest techniką, która wykorzystuje prąd elektryczny do odzyskiwania metali z roztworów. W tym procesie rozpuszczone metale są osadzane na elektrodach poprzez elektrolizę. Na przykład kobalt może być skutecznie odzyskiwany z katod akumulatorów poprzez elektrolizę, co czyni tę metodę efektywną, zwłaszcza na skalę przemysłową.

Ultradźwiękowe mycie w połączeniu z ługowaniem kwasowym to metoda, która łączy mechaniczne oczyszczanie z chemicznym rozpuszczaniem metali. Proces rozpoczyna się od mycia zużytych akumulatorów za pomocą ultradźwięków. Usuwane są zanieczyszczenia i poprawiony zostaje kontakt między kwasem a materiałem katodowym. Następnie, po myciu, metale są rozpuszczane w kwasach. Ta technika jest bardziej ekologiczna niż tradycyjne metody, zmniejsza zużycie energii oraz ilość odpadów, jednocześnie zwiększając efektywność odzyskiwania metali.

Proces ultradźwiękowego ługowania cechuje się zwiększoną wydajnością. Kontrolowane zastosowanie kawitacji ultradźwiękowej zwiększa rozpad komponentów baterii, zwiększając stopień odzysku metali. Jest to proces przyjazny dla środowiska, ponieważ zmniejsza zależność od wysokich temperatur i agresywnych substancji chemicznych, obniżając emisję zanieczyszczeń. W porównaniu z metodą hydrometalurgiczną, a zwłaszcza pirometalurgiczną, recykling ultradźwiękowy jest znacznie bardziej energooszczędny. Ogromną zaletą ługowania ultradźwiękowego i odzyskiwania metalu jest precyzyjna kontrola parametrów procesu, do których należą amplituda, ciśnienie i temperatura. Parametry te pozwalają dostosować warunki reakcji do medium procesowego i docelowej wydajności. Ponadto ługowanie ultradźwiękowe usuwa najmniejsze cząstki metalu z podłoża, zachowując mikrostruktury. Zwiększone odzyskiwanie metali wynika z ultradźwiękowego tworzenia wysoce reaktywnych powierzchni, zwiększonych szybkości reakcji i ulepszanego transportu masy. Dokładna kontrola parametrów pracy i wydajność energetyczna sprawiają, że ultradźwiękowe ługowanie jest korzystną metodą recyklingu baterii litowo-jonowych.

Zespół Abbotta z Faraday Institution w Wielkiej Brytanii prowadzi testy zastosowania robotów na linii demontażu baterii litowo-jonowych w ramach projektu ReLib. Badania przeprowadzone przez Marshalla i in. (2020, 17) pozwalają zaobserwować, że ultradźwiękowa metoda recyklingu może przetworzyć 100 razy więcej materiału w tym samym czasie niż tradycyjna metoda hydrometalurgii.

Biometalurgia to wykorzystanie mikroorganizmów, takich jak bakterie czy grzyby, do rozpuszczania metali ze zużytych akumulatorów (Bankole, 2013, 23). Bioługowanie polega na przekształcaniu metali w rozpuszczalne formy za pomocą mikroorganizmów. Metoda ta jest przyjazna dla środowiska i może być stosowana w celu odzyskiwania metali takich jak miedź, kobalt i nikiel. Bioługowanie jest szczególnie korzystne, ponieważ nie wymaga użycia silnych chemikaliów ani wysokich temperatur, co redukuje negatywny wpływ na środowisko.

Zastosowanie nietoksycznych rozpuszczalników organicznych do rozpuszczania polifluorku winylidenu, który jest wiążącym materiałem katodowym, to kolejna metoda recyklingu. Rozpuszczanie polifluorku winylidenu pozwala na oddzielenie i odzyskanie metali z aktywnego materiału katodowego w sposób efektywny i przy minimalnym zanieczyszczeniu (Marshall i in., 2020, 10). Technika jest atrakcyjna, ponieważ eliminuje konieczność stosowania agresywnych chemikaliów, co dodatkowo zmniejsza ryzyko zanieczyszczenia środowiska. Nowa metoda recyklingu polega na termicznym rozkładzie polifluorku winylidenu, co prowadzi do zmniejszenia adhezji między powłoką a folią oraz zmniejszenia kohezji między cząstkami materiału aktywnego. W procesie używany jest separator powietrzny, który oddziela proszek powłokowy od folii zbierającej prąd. Proces ten został przetestowany z użyciem odrzutów elektrod, które były poddane obróbce cieplnej w temperaturze 500 °C w piecu, w atmosferze powietrza (Hanisch i in., 2015, 16). Następnie separator używany był do obróbki cieplnej kawałków elektrod i przesiewania drobnej powłoki. Wyniki porównano z procesem mechanicznym wykorzystującym młyn tnący do separacji folii zbierającej prąd i powłoki. W badaniach prowadzonych przez Hanischa i in. (2015, 26) wykazano, że nowa metoda pozwala odzyskać 97,1 % materiału z zanieczyszczeniami aluminiowymi wynoszącymi tylko 0,1 %, co jest 30 razy czystsze w porównaniu z procesem referencyjnym. Procesy termiczny i mechaniczny razem pozwalają na skuteczniejsze oddzielanie folii zbierającej prąd od powłoki, w wyniku czego zwiększa się wydajność odzyskiwania materiałów aktywnych z elektrod.

Zarówno regeneracja, jak i ponowne użycie baterii litowo-jonowych, chociaż nie jest ono bezpośrednią metodą recyklingu, odgrywają ważną rolę w zrównoważonym zarządzaniu zasobami. Baterie, które są w dobrym stanie technicznym, mogą być poddane procesom regeneracji, takim jak ładowanie, wyważanie czy wymiana uszkodzonych komponentów, aby mogły być ponownie używane w innych warunkach czy aplikacjach. To pomaga przedłużyć żywotność baterii i zmniejsza potrzebę produkcji nowych baterii, co z kolei korzystnie wpływa na środowisko.

Każda z przedstawionych metod ma swoje zalety i ograniczenia, dlatego ważne jest rozwijanie nowych i bardziej efektywnych technologii recyklingu w celu zrównoważonego wykorzystania zasobów naturalnych. Niestety zwrócić należy uwagę

na fakt, że w procesach pirolicznym i hydrometalurgicznym występują straty wielu różnych surowców, które mogłyby być wykorzystane przy ponownej produkcji ogniw litowo-jonowych. Natomiast wszystkie metody polegające na rozdrabnianiu i próbach oczyszczenia złożonej mieszaniny skutkują drogimi procesami i produktami o niskiej wartości.

W badaniach prowadzonych przez Bauma i in. (2022, 716) wykazano, że roczna produkcja baterii litowo-jonowych prognozowana jest na ponad milion ton do 2025 roku. W związku z powyższym konieczne i niezbędne dla środowiska jest utworzenie dodatkowych zakładów recyklingu baterii litowo-jonowych. Istniejące zakłady posiadają łączną zdolność recyklingu wynoszącą około 322 500 ton – stan na koniec 2021 roku (Baum i in. 2022, 716). Wschodnia Azja posiada prawie dwie trzecie obecnej zdolności recyklingowej (207 500 ton). Największy na świecie zakład recyklingowy baterii o zdolności 100 000 ton jest obsługiwany przez Brunp Recycling Technologies w prowincji Hunan w Chinach (Baum i in., 2022, 717). Europa posiada drugą co do wielkości grupę aktywnych zakładów recyklingu baterii litowo-jonowych, z siedmioma zakładami i łączną zdolnością 92 000 ton (Baum i in., 2022, 716). Zakłady są równomiernie rozmieszczone w Wielkiej Brytanii, Francji, Belgii, Szwajcarii i Niemczech. Planowane są trzy nowe zakłady recyklingowe, po jednym w Wielkiej Brytanii, Finlandii i Norwegii, z łączną zdolnością przekraczającą 18 000 ton. Ameryka Północna posiada cztery działające zakłady recyklingu baterii litowo-jonowych o łącznej zdolności 20 500 ton; Kanada i Stany Zjednoczone mają po dwa zakłady z podobnymi całkowitymi zdolnościami. Ponad dwie trzecie obecnej zdolności recyklingowej baterii litowo-jonowych znajduje się w Chinach, a około 90 % zdolności recyklingowej jest skoncentrowane w Europie i Azji Wschodniej.

10.2. Zalety nowoczesnych technologii recyklingu

Skuteczny recykling baterii litowo-jonowych przyczynia się do zmniejszenia ilości odpadów i negatywnego wpływu na środowisko. Oszczędność zasobów realizowana ma być poprzez ponowne wykorzystanie cennych surowców w produkcji nowych baterii, co redukuje zapotrzebowanie na wydobycie surowców naturalnych.

Zaletami hydrometalurgicznej metody recyklingu akumulatorów litowo-jonowych jest odzysk materiałów takich jak lit, kobalt, aluminium oraz mieszanina miedzi i kobaltu, co jest zgodne z zasadami ochrony środowiska. Wyniki badań prowadzonych przez Pawlaka (2020, 40) przedstawiono w punktach środowiskowych (Pt), gdzie wartości dodatnie oznaczają szkody środowiskowe, a wartości ujemne korzyści środowiskowe. Proces recyklingu technologii Retriev przynosi znaczne korzyści środowiskowe, zwłaszcza w kategoriach zdrowia ludzkiego (–0,78 Pt), zmniejszenia zmian klimatycznych (–0,27 Pt) oraz zużycia zasobów (–0,30 Pt). Recykling 907,4 kg zużytych akumulatorów Li-Ion przynosi korzyści środowiskowe na poziomie –1,58 Pt. Proces recyklingu pozwala również na znaczące zmniejszenie wykorzystania surowców pierwotnych, takich jak węgiel kamienny (ponad 55 %), ropa naftowa (48 %)

oraz gaz ziemny i inne surowce (około 38 %). Dzięki temu technologia recyklingu Retrie przynosi korzyści zarówno pod względem ekologicznym, jak i ekonomicznym – zastosowanie technologii recyklingu Retrie nie wykazuje negatywnego wpływu na środowisko, co jest efektem użycia surowców wtórnych do produkcji nowych materiałów.

Analiza przeprowadzona przez Pawlaka (2020, 39) pozwala stwierdzić, że recykling akumulatorów litowo-jonowych jest korzystny zarówno pod względem środowiskowym, jak i ekonomicznym. Zmniejsza potrzebę wydobywania nowych surowców o dużym znaczeniu gospodarczym i obniża emisję szkodliwych substancji.

10.3. Potencjalne korzyści ekologiczne

Wprowadzenie zaawansowanych technologii recyklingu baterii litowo-jonowych wymaga rozwijania skomplikowanych i efektywnych procesów. Wprowadzanie nowoczesnych technologii recyklingu baterii litowo-jonowych wymaga rozwinięcia zaawansowanych i wydajnych metod przetwarzania.

Konieczność przestrzegania ścisłych regulacji i norm dotyczących ochrony środowiska i bezpieczeństwa pracy wpływa na znalezienie właściwej metody recyklingu baterii litowo-jonowych, co z kolei przyczynia się do ograniczenia negatywnego wpływu na ekosystem.

Przestrzeganie rygorystycznych regulacji i norm dotyczących ochrony środowiska oraz bezpieczeństwa pracy wpływa na wybór odpowiedniej metody recyklingu baterii litowo-jonowych, co przyczynia się do zminimalizowania negatywnego wpływu na środowisko. Inwestycje w badania i rozwój pobudzają innowacje i postęp w sektorze zrównoważonej energetyki i technologii magazynowania energii. Dynamiczny rozwój sektora recyklingu baterii litowo-jonowych może przyczynić się do tworzenia nowych miejsc pracy w sektorze przetwórstwa surowców, badań naukowych oraz usług związanych z gospodarką odpadami. Ponowne wykorzystanie cennych surowców z recyklingu może przynieść również znaczące oszczędności dla producentów baterii, co z kolei może wpłynąć na cenę finalnego produktu dla konsumentów. Lokalne źródła surowców z recyklingu mogą zwiększyć niezależność energetyczną krajów i regionów, zmniejszając zależność od importu surowców i zmian cen na rynkach światowych (Sonoc i in., 2015, 754).

Kiedy nominalna pojemność baterii spada do około 70 % - 80 %, baterie nie mają zastosowania w samochodach elektrycznych (Natkunarajah i in., 2015, 741). Ponieważ te baterie są nadal nienaruszone, mogą być używane do innych celów. W Niemczech BMW Group we współpracy z firmą energetyczną Vattenfall uruchomiły dwa magazyny baterii drugiego życia. Do tego celu wykorzystano baterie z modeli BMW i. Badania prowadzone przez Natkunarajah i in. (2015, 740-745) potwierdziły, że magazyn energii z baterii samochodowych może być wykorzystywany do elastycznego magazynowania energii odnawialnej i stabilizacji sieci elektrycznej (Natkunarajah i in., 2015, 744). Z kolei w USA GM i ABB zbudowały magazyny stacjonarne dla

energii odnawialnej w celu zrównoważenia szczytów i spadków mocy z wykorzystaniem używanych baterii Chevrolet Volt. Magazyn składający się z pięciu baterii o pojemności 25 kW jest testowany przez Duke Energy. W Japonii Nissan Motor i Sumitomo założyły wspólne przedsięwzięcie o nazwie 4 R Energy Corporation, które zajmuje się ponownym wykorzystaniem, sprzedażą i recyklingiem baterii litowo-jonowych (Natkunarah i in., 2015, 745).

10.4. Innowacyjne technologie recyklingu w praktyce

Badania związane z odzyskiem materiałów katodowych ze zużytych akumulatorów litowo-jonowych poprzez ługowanie amoniakalne z akumulatorów litowo-jonowych pojazdów elektrycznych i hybrydowych przeprowadził Kwon (2016, 142). Użycie roztworów amoniaku, węgla amonu i siarczynu amonu umożliwiło otrzymanie niklu, manganu, kobaltu, aluminium i miedzi. Siarczyn amonu działa jako reduktor, co przyspiesza kinetykę ługowania, zwłaszcza w przypadku niklu i kobaltu. Węglan amonu pełni funkcję bufora pH, stabilizując odczyn roztworu podczas procesu. Kobalt i miedź mogą być w pełni wyługowane, mangan i glin są trudne do wyługowania, natomiast nikiel wykazuje umiarkowaną efektywność ługowania (Kwon i in., 2016, 145).

Proces ługowania amoniakalnego umożliwia ekonomiczny odzysk kobaltu. W porównaniu do tradycyjnego ługowania kwasowego redukuje koszty związane z regulacją pH roztworu ługującego i eliminuje konieczność separacji Mn i Al.

Recykling zużytych akumulatorów litowo-jonowych jest nieunikniony ze względów środowiskowych, ekonomicznych i zdrowotnych. Tradycyjne metody hydrometalurgiczne, w tym ługowanie kwasowe, choć efektywne, generują dodatkowe koszty związane z regulacją pH i separacją metali. Ługowanie amoniakalne, dzięki zastosowaniu reduktorów i buforów pH, oferuje alternatywne podejście o niższym zużyciu energii oraz możliwości pełnego odzysku wartościowych składników z wysoką czystością (Kwon, 2016, 143-145).

Konwencjonalne techniki przetwarzania i recyklingu odpadów zawierających metale, głównie pirometalurgia, hydrometalurgia lub ich połączenie, wiążą się z kilkoma inherentnymi ograniczeniami, takimi jak wysokie koszty energetyczne i kapitałowe oraz poważne skutki uboczne. Wraz z zaostreniem przepisów prawnych dotyczących ochrony środowiska utylizacja odpadów staje się trudniejsza. Wzrastają koszty recyklingu i przekształcania niebezpiecznych odpadów. W miarę jak przepisy dotyczące ochrony środowiska stają się coraz bardziej surowe, szczególnie jeśli chodzi o utylizację odpadów toksycznych, koszty zapewnienia ochrony środowiska będą nadal rosły. Dlatego istnieje potrzeba wykorzystania wtórnych źródeł metali w celu zminimalizowania nakładów kapitałowych, wpływu na środowisko i reakcji na wzrost popytu.

Techniki biologiczne, wykorzystujące działalność mikrobiologiczną do odzyskiwania jonów metali, uważane są za jedną z najbardziej obiecujących i szybko

rozwijających się technologii. Obecnie bioliza mikrobiologiczna odgrywa kluczową rolę w odzyskiwaniu metali z różnych minerałów siarczkowych i rud o niskiej zawartości. Bakterie kwasoodporne są podstawowym narzędziem w ekstrakcji metali z odpadów. Wytworzenie środowiska kwasoodpornego, które sprzyja rozpuszczaniu metali, jest kluczowym czynnikiem w biolizie. Wyróżnia się dwa główne mechanizmy biolizy: bezpośredni i pośredni. W przypadku mechanizmu bezpośredniego komórki bakteryjne muszą być przyległe do powierzchni minerału, pobierając elektrony bezpośrednio z minerałów. W przypadku mechanizmu pośredniego utlenienie zredukowanych metali jest pośredniczone przez żelazo trójwartościowe powstałe podczas utleniania żelaza dwuwartościowego obecnego w minerałach. W rezultacie żelazo trójwartościowe przekształca się w żelazo dwuwartościowe, które z kolei jest ponownie utleniane przez bakterie. Oprócz siarczków metali, zużyte baterie wtórne charakteryzują się tlenkami metali i wodorotlenkami metali. Dlatego też bioliza metali z odpadów zachodzi z udziałem bakterii kwasoodpornych. Bakterie te pomagają w rozpuszczaniu metali ze stałej fazy odpadów do fazy wodnej, tworząc przestrzeń, w której zachodzą reakcje biolizy (Marcincakova i in., 2016, 118).

Badania polegające na odzysku litu i kobaltu z zużytych baterii litowo-jonowych, używając konsorcjum bakterii kwasoodpornych *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *Acidithiobacillus thiooxidans* przeprowadziła Marcincakova (2016, 117). Techniki biologiczne, wykorzystujące działalność mikrobiologiczną do odzyskiwania jonów metali, uważane są za jedną z najbardziej obiecujących i szybko rozwijających się technologii. Obecnie biolizowanie mikrobiologiczne odgrywa kluczową rolę w odzyskiwaniu metali z różnych minerałów siarczkowych i rud o niskiej zawartości metali. Bakterie biorące udział w biolizowaniu metali ze złóż odpadów należą do grupy bakterii kwasochłonnych. Bakterie te pomagają w rozpuszczaniu metali z fazy stałej odpadów w fazie wodnej. Generują one agenty biolizowania i tworzą przestrzeń, w której zachodzą reakcje biolizowania.

W przypadku mechanizmu bezpośredniego komórki mikroorganizmów muszą być przyłączone do powierzchni minerału, pobierając elektrony bezpośrednio z minerałów. W przypadku mechanizmu pośredniego utlenianie zredukowanych metali odbywa się za pośrednictwem żelaza trójwartego, powstałego podczas utleniania żelaza dwuwartego obecnego w minerałach. W rezultacie żelazo trójwarte ulega przekształceniu w żelazo dwuwarne, które z kolei jest ponownie utleniane przez bakterie (Marcincakova i in., 2016, 119).

Podsumowanie

Wraz z dynamicznym rozwojem sektora elektromobilności i odnawialnych źródeł energii, recykling baterii litowo-jonowych staje się kluczowym elementem ekologicznej i ekonomicznej strategii. Analiza metod recyklingu, takich jak hydrometalurgia, pirometalurgia, elektrochemia i biometalurgia, pozwala zidentyfikować ich zalety oraz potencjalne obszary doskonalenia. Każda z tych metod ma swoje

unikalne cechy, które mogą być wykorzystane w zależności od specyfiki surowców i oczekiwań dotyczących efektywności oraz zrównoważonego rozwoju. Istotne jest również uwzględnienie potencjalnych korzyści ekonomicznych i ekologicznych związanych z recyklingiem baterii litowo-jonowych.

Oszczędność surowców poprzez ich ponowne wykorzystanie oraz minimalizacja wpływu na środowisko są kluczowymi aspektami, które przyczyniają się do zrównoważonego gospodarowania zasobami. Niezwykle ważne jest kontynuowanie badań i inwestycji w rozwój technologii recyklingu baterii litowo-jonowych, aby wydajnie wykorzystać ich potencjał oraz maksymalnie zminimalizować negatywny wpływ na środowisko. Dalsze innowacje w tej dziedzinie przyniosą korzyści zarówno dla sektora energetycznego, jak i dla ochrony środowiska, przyczyniając się do osiągnięcia celów zrównoważonego rozwoju.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Bankole, O.E. (2013), Battery recycling technologies: recycling wastelithium ion batteries with the impact on the environment in-view, *J. Environ. Ecol.*, 14-28.
2. Baum, Z., Bird, R., Yu, X., Ma, J. (2022), Lithium-ion battery recycling overview of techniques and trends, *ACS Energ. Lett.*, 7(2), 712-719.
3. Hanisch, Ch., Loellhoeffel, T., Diekman, J., Markley, K.J., Haselrieder, W., Kwade, A. (2015), Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes, *J. Cleaner Production*, 1-42.
4. Kwon, K., Ku, H., Jung, Y., Jo, M., Park, S., Kim, S., Yang, D., Rhee, K., Sohn, J. (2016), Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching, *J. Hazard. Mater.*, 138-146.
5. Marcincakova, R., Kadukova, J., Mrazikova, A., Velgosova, O., Luptakova, A., Ubaldini, S. (2016), Metal bioleaching from spent lithium-ion batteries using acidophilic bacterial strains, *Inż. Miner.*, 17, 117-120.
6. Marshall, J., Gastol, D., Sommerville, R., Middleton, B., Goodship, V., Kendrick, E. (2020), Disassembly of Li ion cells – characterization and safety considerations of a recycling scheme, *Metals*, 10(6), 773, 1-21.
7. Natkunarajah, N., Scharf, M., Scharf, P. (2015), Scenarios for the return of lithium-ion batteries out of electric cars for recycling, *Procedia CIRP*, 29, 740-745.
8. Pawlak, P., Kamińska, E. (2020), Analiza ekobilansowa recyklingu zużytych litowo-jonowych akumulatorów samochodowych w technologii Retrieval, *Gos. Mat. Logist.*, 11, 35-44.
9. Sonoc, A., Jeswiet, J., Soo, V.K. (2015), Opportunities to improve recycling of automotive lithium ion batteries, *Procedia CIRP*, 29, 752-757.
10. Stachowicz, F. (2005), Reuse, recovery and recycling of metals from end of life vehicles, *Progressive Technologies and Materials*, OW PRz, Rzeszów, 93-103.
11. Wójcik, M., Pawłowska, B., Stachowicz, F. (2017), Przegląd technologii recyklingu zużytych akumulatorów litowo-jonowych, *ZN Pol. Rzesz.*, *Mechanika*, 89(295), 2, 107-128.

Analysis of lithium-ion battery recycling methods in the context of growing demand for energy storage and sustainable resource management

Abstract: The energy transition is the main driver behind the increasing number of electric and hybrid cars, as well as the growing demand for renewable energy storage. The development of electro mobility and energy storage necessitates the recycling of lithium-ion batteries. This chapter discusses the methods, advantages, challenges and environmental and economic benefits of lithium-ion battery recycling in the context of sustainable resource management and the rising demand for energy storage. Used lithium-ion batteries become waste, and their recovery and recycling remain a significant issue for the green economy.

Keywords: lithium-ion batteries, electric cars, hybrid cars, metal recovery, recycling

Rozdział 11

Grzyby białej zgnilizny w procesie kondycjonowania wstępnego odpadów celulozowych do fermentacji metanowej

Natalia LITKOWICZ

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
natalia.litkowicz@pcz.pl

Streszczenie: Fermentacja metanowa jest procesem, w którym materiały organiczne poddawane są obróbce biologicznej przez naturalnie występujące bakterie w celu wytworzenia biogazu będącego mieszaniną głównie metanu i dwutlenku węgla. Do najważniejszych i najbogatszych zasobów biomasy odnawialnej, którą można zastosować w tym procesie, zaliczają się pozostałości poźniwne, takie jak słoma kukurydziana, słoma pszenna i słoma ryżowa. Zawierają one niejadalny materiał roślinny, tzw. ligninocelulozę, składającą się głównie z celulozy, hemicelulozy i ligniny. Podczas procesu kondycjonowania zwarta struktura ligninocelulozowa zostaje rozerwana, odsłaniając włókno celulozowe, co ułatwia późniejszą fermentację metanową. W rozdziale analizowano dostępne badania pod kątem możliwości zastosowania grzybów białej zgnilizny jako nowatorskiej metody kondycjonowania odpadów ligninocelulozowych. Z analizy wynika, że największy wzrost wydajności biogazu, wynoszący 407,1 %, osiągnięto przy użyciu grzyba *Irpex lacteus*, podczas gdy największy stopień usunięcia ligniny, wynoszący 70 %, uzyskano przy zastosowaniu *Trametes versicolor*. Otrzymane w prezentowanych badaniach wyniki sugerują, że zastosowanie naturalnych grzybów ligninolitycznych może stanowić bardziej ekonomiczną i ekologiczną alternatywę dla tradycyjnych metod kondycjonowania biomasy, otwierając tym samym drogę do bardziej efektywnej produkcji biogazu na skalę przemysłową.

Słowa kluczowe: biogaz, fermentacja metanowa, grzyby białej zgnilizny, kondycjonowanie, metan, odpady ligninocelulozowe

Wprowadzenie

Spodziewany niedobór paliw kopalnych prowadzi do poważnych zmian strukturalnych w gospodarce światowej. Zasoby ropy, gazu i węgla stale się wyczerpują. Poza tym drugim poważnym problemem jest wzrost liczby ludności na świecie i wskaźnik zużycia energii (Hoekstra, Wiedmann, 2014). Aby sprostać tym wyzwaniom, konieczna jest produkcja energii odnawialnej ze zrównoważonych zasobów z zastosowaniem nowatorskich bioprocessów przemysłowych. Są to problemy, które należy rozwiązać, zanim niedobory zasobów wywołają globalne konflikty społeczne i gospodarcze. Fermentacja metanowa jest procesem, w którym materiały organiczne poddawane są obróbce biologicznej w warunkach beztlenowych przez naturalnie występujące bakterie w celu wytworzenia biogazu będącego mieszaniną głównie CH_4 (40 % - 70 %) i CO_2 (30 % - 60 %), chociaż śladowo występować mogą też gazy takie jak amoniak, siarkowodór i wodór (Dussadee i in., 2014). Fermentacja

metanowa jest procesem odpowiedzialnym za degradację dużej części materii węglowej w środowiskach naturalnych, gdzie akumulacja substancji organicznych prowadzi do wyczerpania się tlenu potrzebnego do metabolizmu tlenowego. Proces ten, realizowany przez zespół kilku różnych mikroorganizmów, zachodzi w różnych środowiskach, w tym w osadach, wilgotnych glebach, jelitach zwierząt i na wysypiskach śmieci (Ramaraj, Dussadee, 2015). Mieszane populacje bakterii rozkładają związki organiczne, tworząc w ten sposób produkt końcowy; cenną, wysokoenergetyczną mieszaninę gazów, zwaną biogazem (Ryckebosch i in., 2011).

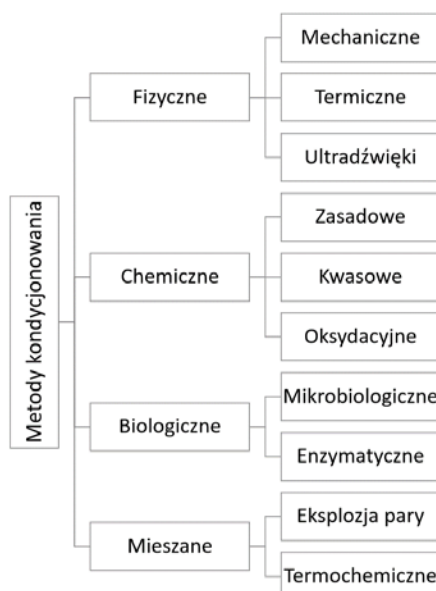
Proces ten można podzielić na cztery fazy: hydrolizę, kwasogenezę, octanogenezę i metanogenezę, każda z nich wymaga specyficznych warunków i udziału konkretnych mikroorganizmów. Hydroliza obejmuje konwersję złożonych związków – węglowodanów, lipidów i białek – występujących w materii organicznej, odpowiednio w cukry proste, długocząsteczkowe kwasy tłuszczowe i aminokwasy. Kwasogeneza z kolei przekształca je w lotne kwasy tłuszczowe, kwas octowy, CO_2 i H_2 . Octanogeneza przekształca lotne kwasy tłuszczowe w większą ilość kwasu octowego, dwutlenku węgla i gazowego wodoru. Metanogeny mają zdolność wytwarzania metanu, korzystając z dwutlenku węgla i gazowego wodoru lub kwasu octowego, wytwarzanego zarówno w fazie octanogennej, jak i kwasogennej (Abatzoglou, Boivin, 2009; Kao i in., 2012). Na rysunku 11.1 przedstawiono schematycznie substraty i produkty poszczególnych etapów fermentacji metanowej.



Rysunek 11.1. Schemat substratów i produktów poszczególnych etapów fermentacji metanowej (opracowanie własne na podstawie Feng i in., 2019)

Biomasa, odpowiednia do procesu fermentacji metanowej, jest łatwo dostępna na całym świecie w postaci odpadów reszkowych i rolniczych. Do najważniejszych i najbogatszych zasobów biomasy odnawialnej zaliczają się pozostałości poźniwne, takie jak słoma kukurydziana, słoma pszenna i słoma ryżowa (Zhong i in., 2011). Zawierają one niejadalny materiał roślinny tzw. ligninocelulozę, składającą się głównie z celulozy, hemicelulozy i ligniny (Jørgensen, Kristensen, Felby, 2007). Hemiceluloza – rozgałęziony polimer glukozy, ksylozy i innych cukrów – oraz lignina – złożony polimer aromatyczny – otaczają celulozę, wzmacniając i chroniąc

roślinę (Binder, Raines, 2010). Obróbka wstępna, nazywana kondycjonowaniem, jest niezbędna do zmiany struktury biomasy roślinnej, tak aby celuloza była bardziej dostępna dla enzymów przekształcających polimery węglowodanowe w cukry nadające się do fermentacji (Mosier i in., 2005). Podczas procesu kondycjonowania zwarta struktura ligninocelulozowa zostaje rozerwana, odsłaniając włókno celulozowe. Przeprowadza się go w celu przezwyciężenia oporności materiału, poprzez zmiany budowy strukturalnej i chemicznej ligniny i węglowodanów (Singh i in., 2015). Badania donoszą o różnych metodach kondycjonowania, takich jak procesy fizyczne, mechaniczne, chemiczne i termiczne, a także ich kombinacje, w celu przyspieszenia hydrolizy substratu (Wagner i in., 2013). Przykładowy podział metod kondycjonowania przedstawiono na rysunku 11.2.



Rysunek 11.2. Wybrany podział metod kondycjonowania odpadów ligninocelulozowych (opracowanie własne na podstawie Ramaraj, Dussadee, 2015)

Jednak według badania tradycyjne metody obróbki wstępnej są kosztowne zarówno z ekonomicznego, jak i środowiskowego punktu widzenia, ponieważ wymagane są dodatkowe, bardzo silnie działające środki chemiczne lub duże nakłady energii (Lim, Wang, 2013). Niezależnie od zastosowanej metody co najmniej 20 % całkowitego kosztu produkcji biogazu stanowi faza kondycjonowania, co czyni ją najdroższym etapem procesu (Amin i in., 2017; Yang, Wyman, 2008).

Grzyby białej zgnilizny to podstawczaki zdolne do degradacji lignoceluloz z użyciem enzymów zewnątrzkomórkowych. Ze względu na te właściwości są one szeroko badane pod kątem ich zastosowania w kondycjonowaniu pozostałości rolniczych do produkcji biogazu. Podczas biologicznej obróbki wstępnej skuteczność degradacji ligniny zależy od enzymów ligninolitycznych wydzielanych przez podstawczaki, takich jak peroksydaza manganowa (MnP), peroksydaza ligninowa (LiP)

i lakaza (Brémond i in., 2018; Zhao i in., 2019). Pomimo korzyści, takich jak niski koszt środowiskowy, wadą wstępnej obróbki grzybów białej zgnilizny jest długi okres inkubacji przed obróbką (Mustafa i in., 2016; Zhao i in., 2014). Dodatkowo należy zoptymalizować parametr uprawy, który wpływa na wydajność kondycjonowania (Kainthola i in., 2020; Nurika i in., 2018).

Grzyby białej zgnilizny posiadają dwa warianty pozakomórkowych układów enzymatycznych, a mianowicie układ hydrolityczny, prowadzący do degradacji polisacharydów, oraz układ ligninolityczny, który odpowiada za degradację ligniny (Sánchez, 2009). Układ ligninolityczny obejmuje trzy główne enzymy utleniające, które są odpowiedzialne za biodegradację ligniny poprzez utlenianie jednego elektronu (Wan, Li, 2012). MnP i lakkaza degradują głównie fenole, podczas gdy LiP degraduje głównie związki niefenolowe (ligninę) (Camarero i in., 1994). Te enzymy utleniające nie są wytwarzane w takim samym stopniu przez wszystkie grzyby białej zgnilizny i dlatego gatunki różnią się pod względem możliwości degradacji odpadów. W warunkach naturalnych biomasa ligninocelulozowa ma niezwykle skondensowaną strukturę, która utrudnia przenikanie enzymów ligninolitycznych do ściany komórkowej i atakowanie wewnętrznej części ligniny (Evans i in., 1991). Jednakże wolne rodniki fenoksyłowe i aromatyczne utworzone przez peroksydazy mają na tyle niewielkie rozmiary, że są w stanie przeniknąć przez ścianę komórkową, powodując początkową reakcję rozpadu i umożliwiając dalsze rozkładanie polimerów ligniny (Ohkuma i in., 2001). Udział rodników w degradacji ligniny świadczy o tym, że nie jest to proces wysoce specyficzny (Kainthola i in., 2020).

W dalszej części rozdziału zaprezentowano przegląd badań dotyczących zastosowania grzybów białej zgnilizny w kondycjonowaniu odpadów ligninocelulozowych.

11.1. Metody

W analizowanych badaniach najczęściej stosowanymi odpadami ligninocelulozowymi są słoma pszenna (Albornoz i in., 2018; Rouches i in., 2016; Tawaf, Rahim, 2019) oraz kiszonka kukurydziana (Basinas i in., 2022; Santi i in., 2015; Tišma i in., 2018). Pojawia się także słoma ryżowa (Kainthola i in., 2019; Mustafa i in., 2016), w jednym przypadku odpady mieszane zawierające kiszonkę kukurydzianą, a także obornik bydłęcy i osady ściekowe (Uzun i in., 2021).

Grzyby białej zgnilizny użyte do rozkładu odpadów to w największej liczbie przypadków *P. ostreatus* (Albornoz i in., 2018; Basinas i in., 2022; Kainthola i in., 2019; Mustafa i in., 2016; Rouches i in., 2016; Santi i in., 2015). Dwukrotnie zastosowano także *T. versicolor* (Tišma i in., 2018; Uzun i in., 2021), w tym raz unieruchomiony przez kapsułkowanie z pomocą alginianu wapnia (Uzun i in., 2021). Innymi badanymi grzybami były *Irpex lacteus* (Tawaf, Rahim, 2019), *Polyporus brumalis* (Rouches i in., 2016), *Trichoderma reesei* (Mustafa i in., 2016), *Dichomitus squalens* (Basinas i in., 2022), *Phanerochaete chrysosporium* oraz *Ganoderma lucidum* (Kainthola i in., 2019).

W tabeli 11.1 przedstawiono metodykę oraz wyniki wybranych badań, skupiając się na typach testowanych odpadów, rodzaju grzyba, warunkach prowadzonego procesu oraz na otrzymanych efektach.

Tabela 11.1. Metodyka oraz wyniki wybranych badań z zakresu kondycjonowania odpadów ligninocelulozowych z zastosowaniem grzybów białej zgnilizny
(opracowanie własne na podstawie badań wymienionych w tabeli)

Substrat	Zastosowany grzyb	Warunki procesu	Wpływ kondycjonowania	Źródło
Słoma pszenna	<i>Irpex lacteus</i>	28 °C ± 1 °C i wytrząsanie przy 150 obr./min, czas inkubacji 7 dni	Wzrost wydajności produkcji biogazu o 407,1 % względem próbek bez kondycjonowania, skrócenie czasu do momentu rozpoczęcia produkcji biogazu ze 168 h do 24 h	Tawaf, Rahim, 2019
Słoma pszenna	<i>Polyporus brumalis</i> i <i>Pleurotus ostreatus</i>	> 25 °C, wysoka wilgotność, suplementacja metalami, czas inkubacji 10-20 dni	Wzrost wydajności produkcji biogazu o 52 % względem próbek w najmniej optymalnych warunkach i o 12 % względem próbek bez kondycjonowania	Rouches i in., 2016
Mieszane odpady (kiszonka kukurydziana z obornikiem bydlęcym oraz osadami ściekowymi)	<i>Trametes versicolor</i> kapsułkowany za pomocą alginianu wapnia	37 °C ± 1 °C, wytrząsanie przy 120 obr./min, czas inkubacji 40 dni	Wzrost wydajności produkcji biogazu o 35 % względem odpadów bez kondycjonowania	Uzun i in., 2021
Słoma pszenna i kiszonka kukurydziana	<i>Pleurotus ostreatus</i>	37 °C, czas inkubacji 42 dni z optymalnymi wynikami po 12 dniach	Redukcja zawartości nierozpuszczalnej ligniny w kiszonce kukurydzianej o 12 %	Santi i in., 2015
Słoma ryżowa	<i>Pleurotus ostreatus</i> i <i>Trichoderma reesei</i>	37 °C ± 1 °C, 75 % wilgotności, czas inkubacji 45 dni z optymalnymi wynikami po 20 dni	33,4 % (<i>P. ostreatus</i>) i 23,6 % (<i>T. reesei</i>) usunięcia ligniny, wzrost wydajności produkcji biogazu o 120 % (<i>P. ostreatus</i>) i 78,3 % (<i>T. reesei</i>) względem odpadów bez kondycjonowania	Mustafa i in., 2016
Słoma pszenna	<i>Pleurotus ostreatus</i>	75 % - 78 % wilgotności, czas inkubacji 15 dni	17 % usunięcia ligniny i wzrost wydajności produkcji biogazu o 25 %	Albornoz i in., 2018
Kiszonka kukurydziana	<i>Pleurotus ostreatus</i> i <i>Dichomitus squalens</i>	28 °C, czas inkubacji 10 dni	Wzrost wydajności produkcji metanu 1,55-krotnie względem odpadów bez kondycjonowania	Basinas i in., 2022
Słoma ryżowa	<i>Pleurotus ostreatus</i> , <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	65 % - 75 % wilgotności, czas inkubacji 5 tygodni	2,22-krotny (<i>Phanerochaete chrysosporium</i>) i 1,64-krotny (<i>P. ostreatus</i>) wzrost produkcji metanu względem odpadów bez kondycjonowania	Kainthola i in., 2019
Kiszonka kukurydziana	<i>Trametes versicolor</i>	27 °C, 70 % - 80 % wilgotności, czas inkubacji 7 dni	70 % usunięcia ligniny i wzrost wydajności produkcji biogazu o 41,3 %	Tišma i in., 2018

Fermentacja beztlenowa w stanie stałym zazwyczaj zachodzi przy stężeniach substancji stałych wyższych niż 15 % (Li i in., 2011). Wszystkie analizowane badania dotyczą fermentacji w stanie stałym, a wilgotność środowiska procesów wahała się od 65 % (Kainthola i in., 2019) do 80 % (Tišma i in., 2018).

Temperatura inkubacji mieszaniny reakcyjnej mieściła się w zakresie od 25 °C (Rouches i in., 2016) do 37 °C (Mustafa i in., 2016; Santi i in., 2015; Uzun i in., 2021), zapewniając optymalne warunki dla hodowli grzybów. W dwóch badaniach inkubację prowadzono poprzez wytrząsanie przy 150 obr./min (Tawaf, Rahim, 2019) i 120 obr./min (Uzun i in., 2021). Długość inkubacji w analizowanych badaniach wahała się od 7 dób (Tawaf, Rahim, 2019; Tišma i in., 2018) do 45 dób (Mustafa i in., 2016). W kilku przypadkach optymalne wyniki produkcji biogazu można było zaobserwować przed końcem procesu. W przypadku badań przeprowadzonych przez Rouches (2016) zastosowano suplementację roztworem metali, składającym się z MnSO_4 , CuSO_4 i FeSO_4 ($18 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

11.2. Wyniki

Badania Tawaf i Rahim (2019) opierały się na izolacji różnych szczepów grzybów gatunku *Irpex lacteus*, które zostały następnie przetestowane pod kątem ich zdolności do degradacji ligniny. Wytypowane szczepy charakteryzowały się najwyższą aktywnością enzymów ligninolitycznych (lipazy i lakazy), co skutkowało redukcją zawartości ligniny w słomie pszennej o około 40 % - 50 % w ciągu 7 dni. Kondycjonowana słoma pszenna wykazywała znacząco wyższą produktywność biogazu w porównaniu do nieprzetworzonej. Zastosowanie grzybów ligninolitycznych zwiększyło uzysk metanu o 407,1 %. Co więcej, czas rozpoczęcia produkcji biogazu został skrócony ze 168 do zaledwie 24 godzin, co pokazuje znaczne przyspieszenie procesu fermentacji (Tawaf, Rahim, 2019).

Rouches i in. (2016) koncentrowali się na wpływie warunków hodowli grzyba *Polyporus brumalis* BRFM 985 na efektywność wstępnej obróbki słomy pszennej pod kątem fermentacji beztlenowej i produkcji metanu. Kluczowe parametry obejmowały początkową wilgotność substratu, temperaturę, czas trwania obróbki oraz suplementację metalami. Wyniki potwierdziły, że zarówno dodatek metali, jak i czas trwania wstępnej obróbki miały znaczący, pozytywny wpływ na produkcję metanu. Wysoka temperatura i suplementacja metalami sprzyjały produkcji metanu, która w optymalnych warunkach była o 12 % wyższa w porównaniu do słomy pszennej bez wstępnej obróbki. Wysoka wilgotność również zwiększała metabolizm grzybów, choć musiała być kontrolowana, aby nie ograniczać dostępu do tlenu dla grzybni (Rouches i in., 2016).

Badanie prowadzone przez Uzuna i in. (2021) dotyczyło zastosowania kapsułkowanych grzybów białej zgnilizny (*Trametes versicolor*) jako nowej metody biologicznego wstępnego przetwarzania substratów do fermentacji beztlenowej w celu poprawy produkcji biometanu. Grzyby zostały uwięzione w kulkach alginianu wapnia i użyte do wstępnego przetwarzania przed współfermentacją obornika bydlęcego,

kiszonki kukurydzianej i osadów ściekowych. Wstępne przetwarzanie z wykorzystaniem kapsułkowanego *T. versicolor* zwiększyło produkcję biometanu we wszystkich fermentatorach. Wzrost wydajności metanu wyniósł do 35 %.

W badaniach prowadzonych przez Santi i in. (2015) analizowano wzrost grzybni oraz aktywności enzymatyczne grzybów białej zgnilizny na pofermentach anaerobowych pochodzących z przemysłowych instalacji biogazowych. Praca dotyczyła określenia zdolności grzybów do kolonizacji różnych typów pofermentów oraz ich potencjału do rozkładu ligniny, co jest istotne dla dalszej produkcji biogazu. Badanie wykazało, że kiszanka kukurydziana jest bardziej sprzyjającym środowiskiem dla wzrostu grzybów niż mieszany substrat. *P. ostreatus* SMR 684 osiągnął maksymalny wzrost na kiszonce kukurydzianej w najkrótszym czasie (12 dni). *P. ostreatus* zredukował ligninę nierozpuszczalną w kiszonce kukurydzianej o 12 %, przekształcając ją częściowo w ligninę rozpuszczalną (Santi i in., 2015).

W 2016 roku Mustafa, Poulsen i Sheng opublikowali badania, w których oceniano skuteczność wstępnej obróbki słomy ryżowej z użyciem grzybów *P. ostreatus* i *Trichoderma reesei* w celu poprawy jej biodegradowalności oraz zwiększenia produkcji metanu w procesie fermentacji beztlenowej w stanie stałym. Kluczowe zmienne badania to zawartość wilgoci (65 %, 75 % i 85 %) oraz czas inkubacji (10, 20 i 30 dni). Za najbardziej efektywny przy wilgotności 75 % i 20-dniowej inkubacji uznano *P. ostreatus*. Uzysk metanu wzrósł o 120 % w porównaniu do niepoddanej kondycjonowaniu słomy ryżowej, natomiast degradacja ligniny wyniosła 33,4 %. Dla *T. reesei* w tych samych warunkach odnotowano mniej spektakularne, jednak również obiecujące wyniki. Uzysk metanu wzrósł o 78,3 % w porównaniu do niepoddanej kondycjonowaniu słomy ryżowej, a usunięcie ligniny wyniosło 23,6 % (Mustafa i in., 2016).

W artykule opublikowanym przez Basinasa (2022) analizie poddano wpływ kondycjonowania kiszonki z kukurydzy za pomocą grzybów białej zgnilizny na zdolność materiału do wytwarzania metanu podczas fermentacji beztlenowej. *P. ostreatus* w optymalnych warunkach, czyli po 10-dniowej obróbce wstępnej w temperaturze 28 °C, spowodował 1,55-krotny wzrost produkcji metanu w porównaniu do niepoddanej obróbce kiszonki. *Dichomitus squalens* również sprzyjał wzrostowi produkcji biogazu. Podczas kondycjonowania z użyciem *P. ostreatus* zaobserwowano redukcję ligniny o 59,5 % w przypadku typowej kiszonki z kukurydzy (Basinas i in., 2022).

W badaniu z 2018 roku prowadzonym przez Albornoza (2018) wykazano, że *P. ostreatus* ma najwyższą skuteczność w redukcji zawartości ligniny w słomie pszennej. Po 15 dniach obróbki zawartość ligniny zmniejszyła się o 16,8 % ± 0,4 %. *P. ostreatus* wykazał znaczące zwiększenie produkcji biogazu już po 15 dniach obróbki, osiągając wynik około 25 % wyższy niż próbka kontrolna. Wyniki te sugerują, że najsukcesowniejszym podejściem do kondycjonowania obróbki słomy pszennej w celu zwiększenia produkcji metanu jest zastosowanie grzyba przez 15 dni przy mniejszym rozmiarze cząstek substratu (Albornoza i in., 2018).

Badanie Kainthola (2019) sugeruje, że obróbka wstępna za pomocą grzybów jest wysoce efektywna w zwiększaniu uzysku metanu ze słomy ryżowej podczas

fermentacji beztlenowej. Obróbka wstępna za pomocą *Phanerochaete chrysosporium* wykazała znaczącą degradację ligniny i celulozy, co skutkowało 2,22-krotnym wzrostem produkcji metanu. Z kolei *P. ostreatus* pozwolił na wcześniejsze osiągnięcie szczytu produkcji metanu i wpłynął na wzrost jego całkowitej produkcji o 1,64 razy (Kainthola i in., 2019).

W badaniu Tišma (2018) kiszonka kukurydziana była wstępnie traktowana *T. versicolor*. W pierwszej fazie reaktor był zasilany mieszkanką obornika krowiego i odcieków z przemysłowego fermentatora, kaszy kukurydzianej i kiszonki kukurydzianej, podczas gdy w drugiej fazie kasza kukurydziana i kiszonka kukurydziana zostały zastąpione kiszonką kukurydzianą wstępnie traktowaną *T. versicolor*. Zastosowanie *T. versicolor* do wstępnej obróbki kiszonki kukurydzianej wpłynęło pozytywnie na beztlenową degradację, zwiększając szybkość generacji metanu. Osiągnięto w 70 % usunięcie ligniny i wzrost wydajności produkcji biogazu o 41,3 % (Tišma i in., 2018).

Podsumowanie

Otrzymane w prezentowanych badaniach wyniki sugerują, że zastosowanie naturalnych grzybów ligninolitycznych może stanowić bardziej ekonomiczną i ekologiczną alternatywę dla tradycyjnych metod kondycjonowania biomasy, otwierając tym samym drogę do bardziej efektywnej produkcji biogazu na skalę przemysłową. Wymaga to jednak przeprowadzenia dalszych badań, szczególnie skupiających się na opracowaniu optymalnych warunków hodowli grzybów białej zgnilizny, które pozwolą na produkcję maksymalnej ilości enzymów ligninolitycznych, a tym samym maksymalizację ilości otrzymanego metanu. Istotnymi zagadnieniami mogą okazać się wpływ suplementacji metalami podczas wzrostu hodowli, dobór właściwego szczepu grzyba, jego unieruchomienie, odpowiednia wilgotność środowiska procesu oraz optymalny czas trwania inkubacji.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Abatzoglou, N., Boivin, S.A. (2009), A review of biogas purification processes, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3, 42-71.
2. Albornoz, S., Wyman, V., Palma, C., Carvajal, A. (2018), Understanding of the contribution of the fungal treatment conditions in a wheat straw biorefinery that produces enzymes and biogas, *Biochem. Eng. J.*, DOI: 10.1016/j.bej.2018.09.011.

3. Amin, F.R., Khalid, H., Zhang, H., Rahman, S., Zhang, R., Liu, G., Chen, Ch. (2017), Pre-treatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion, *AMB Expr.* 7, 72, DOI: 10.1186/s13568-017-0375-4.
4. Basinas, P., Rusín, J., Chamrádová, K., Malachová, K., Rybková, Z., Novotný, Č. (2022), Fungal pretreatment parameters for improving methane generation from anaerobic digestion of corn silage, *Bioresour. Technol.*, 345, 126526, DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126526.
5. Binder, J.B., Raines, R.T. (2010), Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass, *PNAS*, 2010, 1-6, DOI: 10.1073/pnas.0912073107.
6. Brémond, U., Buyer, R. De, Steyer, J., Bernet, N. (2018), Biological pretreatments of biomass for improving biogas production: An overview from lab scale to full-scale, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 90, 583-604, DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.103.
7. Camarero, S., Galletti, G.C., Martinezi, A.T. (1994), Preferential degradation of phenolic lignin units by two white rot fungi, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60(12), 4509-4516.
8. Dussadee, N., Reansuwan, K., Ramaraj, R. (2014), Potential development of compressed bio-methane gas production from pig farms and elephant grass silage for transportation in Thailand, *Bioresour. Technol.*, 155, 438-441.
9. Evans, Ch.S., Gallagher, J.M., Atkey, P.T., Wood, D.A. (1991), Localisation of degradative enzymes in white-rot decay of lignocellulose, *Biodegradation*, 2, 93-106.
10. Feng, R.Z., Zaidi, A.A., Kun, Z., Shi, Y. (2018), Optimisation of microwave pretreatment for biogas enhancement through anaerobic digestion of microalgal biomass, *Period. Polytechnica Chem. Eng.*, 63, 65-72, DOI: 10.3311/PPCh.12334.
11. Hoekstra, A.Y., Wiedmann, T.O. (2014), Humanity's unsustainable environmental footprint, *Science*, 344(6188), 1114-1117.
12. Jørgensen, H., Kristensen, J.B., Felby, C. (2007), Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: Challenges and opportunities, *Biofuels Bioprod. Biorefining*, 1, 119-134, DOI: 10.1002/bbb.
13. Kainthola, J., Kalamdhad, A.S., Goud, V.V., Goel, R. (2019), Fungal pretreatment and associated kinetics of rice straw hydrolysis to accelerate methane yield from anaerobic digestion, *Bioresour. Technol.*, 121368, DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121368.
14. Kainthola, J., Podder, A., Fechner, M., Goel, R. (2020), An overview of fungal pretreatment processes for anaerobic digestion: Applications, bottlenecks and future needs, *Bioresour. Technol.*, 321, 124397, DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124397.
15. Kao, C.Y., Chiu, S.Y., Huang, T.T., Dai, L., Wang, G.H., Tseng, C.P., Chen, Lin, C.H. (2012), A mutant strain of microalga *Chlorella* sp. for the carbon dioxide capture from biogas, *Biomass and Bioenergy*, 36, 132-140.
16. Lim, J.W., Wang, J.Y. (2013), Enhanced hydrolysis and methane yield by applying micro-aeration pretreatment to the anaerobic co-digestion of brown water and food waste, *Waste Manag.*, 33, 813-819, DOI: 10.1016/j.wasman.2012.11.013.
17. Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. (2005), Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.*, 96, 673-686, DOI: 10.1016/j.biortech.2004.06.025.
18. Mustafa, A.M., Poulsen, T.G., Sheng, K. (2016), Fungal pretreatment of rice straw with *Pleurotus ostreatus* and *Trichoderma reesei* to enhance methane production under solid-state anaerobic digestion, *Appl. Energy*, 180, 661-671, DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.07.135.
19. Nurika, I., Eastwood, D.C., Barker, G.C. (2018), A comparison of ergosterol and PLFA methods for monitoring the growth of ligninolytic fungi during wheat straw solid state cultivation, *J. Microbiol. Methods*, 148, 49-54, DOI: 10.1016/j.mimet.2018.03.006.

20. Ohkuma, M., Maeda, Y., Johjima, T., Kudo, T. (2001), Lignin degradation and roles of white rot fungi: Study on an efficient symbiotic system in fungus-growing termites and its application to bioremediation, *Riken Review*, 42, 39-42.
21. Ramaraj, R., Dussadee, N. (2015), Biological purification processes for biogas using algae cultures: A review. *Inter. J. Sustain. Green Energy*, 4(1-1), 20-32.
22. Rouches, E., Herpoël-Gimbert, I., Steyer, J.P., Carrere, H. (2016), Improvement of anaerobic degradation by white-rot fungi pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.317.
23. Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeeren, H. (2011), Techniques for transformation of biogas to biomethane, *J. Biomass and Bioener.*, 35, 1633-1645.
24. Santi, G., Muzzini, V., Galli, E., Proietti, S., Moscatello, S., Battistelli, A. (2015), Mycelial growth and enzymatic activities of white-rot fungi on anaerobic digestates from industrial biogas plants, *Environ. Eng. Manag. J.*, 14, 1713-1719, DOI: 10.30638/eemj.2015.182.
25. Sánchez, C. (2009), Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi, *Biotechnol. Adv.*, 27, 185-194, DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.11.001.
26. Singh, S., Cheng, G., Sathitsuksanoh, N., Wu, D., Varanasi, P., George, A., Balan, V., Gao, X., Kumar, R., Dale, B.E., Wyman, C.E., Simmons, B.A. (2015), Comparison of different biomass pretreatment techniques and their impact on chemistry and structure, *Front. Energy Res. Bioenergy Biofuels*, 2, 1-12, DOI: 10.3389/fenrg.2014.00062.
27. Tawaf, A.S., Rahim, U. (2019), Pretreatment of wheat straw with ligninolytic fungi for increased biogas productivity, *Inter. J. Environ. Sci. Technol.*, 16, DOI: 10.1007/s13762-019-02277-8.
28. Tišma, M., Planinić, M., Bucić-Kojić, A., Panjičko, M., Zupančič, G.D., Zelić, B. (2018), Corn silage fungal-based solid-state pretreatment for enhanced biogas production in anaerobic co-digestion with cow manure, *Bioresour. Technol.*, 253, 220-226, DOI: 10.1016/j.biortech.2018.01.037.
29. Uzun, O., Ince, O., Özbayram, G., Akyol, Ç. Ince, B. (2021), New approach to encapsulation of *Trametes versicolor* in calcium alginate beads: A promising biological pretreatment method for enhanced anaerobic digestion, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13, DOI: 10.1007/s13399-021-01606-7.
30. Wagner, A.O., Schwarzenauer, T., Illmer, P. (2013), Improvement of methane generation capacity by aerobic pre-treatment of organic waste with a cellulolytic *Trichoderma viride* culture, *J. Environ. Manag.*, 129, 357-360, DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.07.030.
31. Wan, C., Li, Y. (2012), Fungal pretreatment of lignocellulosic biomass, *Biotechnol. Adv.*, 30, 1447-1457, DOI: 10.1016/j.biotechadv.2012.03.003.
32. Yang, B., Wyman, C.E. (2008), Pretreatment: The key to unlocking low-cost cellulosic ethanol, *Biofuels Bioprod Biorefining*, 2, 26-40, DOI: 10.1002/bbb.
33. Zhao, J., Ge, X., Vasco-Correa, J., Li, Y. (2014), Fungal pretreatment of unsterilized yard trimmings for enhanced methane production by solid-state anaerobic digestion, *Bioresour. Technol.*, 158, 248-252, DOI: 10.1016/j.biortech.2014.02.029.
34. Zhao, Y., Xu, C., Ai, S., Wang, H., Gao, Y., Yan, L., Mei, Z., Wang, W. (2019), Biological pretreatment enhances the activity of functional microorganisms and the ability of methanogenesis during anaerobic digestion, *Bioresour. Technol.*, 290, 121660, DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121660.
35. Zhong, W., Zhang, Z., Luo, Y., Sun, S., Qiao, W., Xiao, M. (2011), Effect of biological pretreatments in enhancing corn straw biogas production, *Bioresour. Technol.*, 102, 11177-11182.

White-rot fungi in the process of pretreatment of cellulose waste for anaerobic digestion

Abstract: Anaerobic digestion is a process in which organic materials are biologically treated by naturally occurring bacteria to produce biogas, which is a mixture mainly of methane and carbon dioxide. The most important and richest resources of renewable biomass that can be used in this process include crop residues such as corn straw, wheat straw and rice straw. They contain inedible plant material, the so-called lignocellulose, consisting mainly of cellulose, hemicellulose and lignin. During the pretreatment process, the compact lignocellulosic structure is broken and the cellulose fiber is exposed, which facilitates subsequent anaerobic digestion. In this chapter, available research was analyzed in terms of the possibility of using white rot fungi as an innovative method of pretreatment lignocellulosic waste. The analysis shows that the highest increase in biogas efficiency, amounting to 407.1 %, was achieved using the fungus *Irpex lacteus*, while the highest degree of lignin removal, amounting to 70 %, was achieved using *Trametes versicolor*. The results obtained in the presented research suggest that the use of natural ligninolytic fungi may be a more economical and ecological alternative to traditional methods of biomass conditioning, thus opening the way to more effective biogas production on an industrial scale.

Keywords: anaerobic digestion, biogas, lignocellulosic waste, methane, pretreatment, white-rot fungi

Rozdział 12

Biodopady rolnicze jako biosorbenty do usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych z wody

Magdalena MADEŁA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
magdalena.madela@pcz.pl

Streszczenie: Miliardy ludzi na całym świecie cierpią z powodu bólu. Z tej przyczyny obecnie do najpopularniejszych leków ze względu na skuteczność w łagodzeniu bólu i stanów zapalnych należą niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ). Przedostając się niekontrolowanie do środowiska, stanowią dla niego zagrożenie i niekorzystnie wpływają na zdrowie ludzi. Nawet niewielkie stężenia NLPZ w wodzie stanowią problem, dlatego proces adsorpcji wydaje się jednym z lepszych i opłacalnych rozwiązań. W rozdziale skupiono się na usuwaniu najpopularniejszych leków przeciwbólowych: ibuprofenu, ketoprofenu, diklofenaku, naproksenu i acetaminofenu. Aktualnie kładzie się duży nacisk na zrównoważony rozwój, co daje możliwość zastosowania sorbentów na bazie biodopadów. Przedstawione biosorbenty charakteryzują się różną zdolnością adsorpcyjną w stosunku do NLPZ, od kilku do kilkuset mg/g. Zaobserwowano, że farmaceutyki są głównie adsorbowane poprzez oddziaływania π - π , wiązania wodorowe, oddziaływania hydrofobowe i elektrostatyczne, kompleksowanie powierzchniowe i wypełnianie porów. Na podstawie opisanych badań można stwierdzić, że biosorbenty pochodzące z biodopadów rolniczych stanowią potencjał do usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych z wody.

Słowa kluczowe: biowęgiel, niesteroidowe leki przeciwzapalne, adsorpcja, biodopady, gospodarka cyrkulacyjna

Wprowadzenie

Obecnie farmaceutyki są masowo stosowane przez ludzi, powszechne jest również aplikowanie ich zwierzętom w celu poprawy ich kondycji oraz stanu zdrowia. Leki są metabolizowane głównie w wątrobie i układzie pokarmowym. Jednak metabolizm nie zachodzi w 100 %, co oznacza, że zmetabolizowane oraz wolne formy leków są wydalone i trafiają do ścieków, a następnie do oczyszczalni (Grimm i in., 2024). Farmaceutyki uznano za niezwykle problematyczne śladowe zanieczyszczenia, występujące w wodach powierzchniowych i gruntowych, w ściekach oraz w spływach ze składowisk odpadów komunalnych. Wykazują one wysoką trwałość, łatwą bioakumulację oraz niską biodegradowalność (Yang i in., 2017). Związki farmaceutyczne stanowią grupę zanieczyszczeń o wysokim i ciągłym napływie do ekosystemu, których oddziaływanie na faunę i florę nie zostało wystarczająco zbadane, szczególnie jeżeli weźmie się pod uwagę mieszaniny farmaceutyków, procesy degradacji oraz produkty ich przemian (Vasquez i in., 2014).

Wśród leków szeroko stosowaną kategorią są leki przeciwzapalne, których zużycie szacuje się na setki ton rocznie (Schröder i in., 2012). Dane wskazują, że do najczęściej stosowanych NLPZ w Europie należą ibuprofen i diklofenak (Corcoll i in., 2014; Wise, 2017), a jednocześnie należy podkreślić, że do najczęściej kupowanych leków przeciwbólowych bez recepty należą: paracetamol, ketoprofen i kwas salicylowy (Lima i in., 2019; Prasanna i in., 2015). Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ), przedostając się do środowiska, wywierają szkodliwy wpływ na różne matryce środowiskowe i znajdują się na liście 10 najtrwalszych zanieczyszczeń (Chauhan i in., 2023; Green, 2001).

Biowęgiel jest adsorbentem o zróżnicowanej strukturze porów, dużej powierzchni i dobrze rozwiniętych grupach funkcyjnych, w zależności od rodzaju materiału, z którego został wytworzony. Istnieje możliwość produkcji biosorbentów do usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych z różnych rodzajów bioodpadów, między innymi: odpadów z owoców (Malesic-Eleftheriadou i in., 2022), łupin orzechów (Bello i in., 2020; Bello i in., 2021; Lima i in., 2019), drewna (Delgado-Moreno i in., 2021), pestek (Álvarez-Torrellas i in., 2016; Pap i in., 2021) i innych. Do mechanizmów zachodzących na biowęglu podczas biosorpcji zanieczyszczeń organicznych zalicza się dyfuzję w porach, działania hydrofobowe, wiązania wodorowe, interakcje kationowe i anionowe (Wang i in., 2020).

Biowęgiel wydaje się istotnym biozasobem do oczyszczania wody. W rozdziale przedstawiono przegląd biowęgla różnego pochodzenia, wykorzystywanych do usuwania z wody niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). Skupiono się na najczęściej stosowanych lekach przeciwbólowych i przeciwzapalnych, takich jak: ibuprofen, ketoprofen, diklofenak, naproksen i acetaminofen. Podkreślono zastosowanie biowęgla do ich usuwania jako korzystne rozwiązanie dla środowiska, uwzględniające założenia zrównoważonego rozwoju.

12.1. Niesteroidowe leki przeciwzapalne

Niesteroidowe leki przeciwzapalne mają działanie przeciwzapalne, przeciwbólowe, przeciwgorączkowe i hamują agregację trombocytów. Ból może być leczony poprzez podawanie niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ), które działają poprzez hamowanie izoenzymów cyklooksygenazy oraz poprzez stosowanie opioidowych leków przeciwbólowych (American Society of Anesthesiologists, 2012; Chou i in., 2016). NLPZ są jednymi z najczęściej stosowanych leków przeciwbólowych ze względu na ich wysoką skuteczność i długą tradycję stosowania klinicznego (Gøtzsche, 2000). Typowy NLPZ składa się z cząsteczki kwasowej, na przykład kwasu karboksylowego lub enoli, przyłączonej do polarnej aromatycznej grupy funkcyjnej (Montinari i in., 2019).

W rozdziale opisano usuwanie NLPZ w postaci pochodnych kwasu arylo- lub heteroarylooctowego: ibuprofenu, ketoprofenu, naproksenu. Diklofenak, jako pochodna kwasu 2-arylooctowego, jest najczęściej stosowanym antranilowym NLPZ

oraz pochodną para-aminofenolu: acetaminofen (Bacchi i in., 2012; Bindu i in., 2020). Właściwości wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) przedstawiono w tabeli 12.1 (Franco i in., 2022; Maged i in., 2021; Moreno-Pérez i in., 2021).

Tabela 12.1. Charakterystyka molekularna wybranych NLPZ

Własność	Formuła	Masa cząsteczkowa g/mol	Rozpuszczalność mg/l
ibuprofen	$C_{13}H_{18}O_2$	206,28	21
ketoprofen	$C_{16}H_{14}O_3$	254,28	51
diklofenak	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	318,13	48,2
naproksen	$C_{14}H_{14}O_3$	230,24	2
acetaminofen	$C_8H_9NO_2$	151,16	12900

Szacuje się, że roczna globalna produkcja ibuprofenu przekracza 7000 ton (Liu i in., 2021), a jego obecność wykryto w wodzie pitnej i wodach powierzchniowych w stężeniach od ng/l do µg/l (Gumbi i in., 2017). Ibuprofen nie jest w pełni metabolizowany u ludzi i zwierząt, dlatego wydalany jest z moczem w czystej postaci i jako różne metabolity, które mogą być bardziej toksyczne niż ich wyjściowa cząsteczka (Chopra, Kumar, 2020). Znalezione w wodzie ibuprofen ma niekorzystny wpływ na ludzki układ hormonalny i reprodukcję organizmów wodnych (Petrie i in., 2015). Wykazano, że nie jest on skutecznie usuwany przez biodegradację i dlatego jest klasyfikowany jako zanieczyszczenie o wysokim priorytecie do usunięcia ze ścieków (Granatto i in., 2020).

Diklofenak jest niesteroidowym lekiem, który jest szeroko stosowany przeciwbólowo i przeciwzapalnie (Zhao i in., 2021). Stanowi on poważne zagrożenie dla środowiska wód powierzchniowych w Europie, ponieważ udowodniono, że jest wysoce toksyczny (Apopei i in., 2020; Zhou i in., 2019). Należy zaznaczyć, że diklofenak jest szeroko rozpowszechniony, co za tym idzie, jest uwalniany do środowiska i może niekorzystnie wpływać na organizmy żywe. Wykryto, że może wpływać on na uszkodzenia tkanek u różnych gatunków małż, przy stężeniu diklofenaku na poziomie 250 ng/l (Lonappan i in., 2018).

Jednym z leków przeciwzapalnych, przeciwbólowych i przeciwgorączkowych jest naproksen, którego wchłanianie nie zachodzi w 100 % w organizmie, co oznacza że jest on wydalany z moczem (Shao i in., 2019).

Wśród NLPZ powszechnie stosowany jest acetaminofen, którego dawka terapeutyczna u dorosłych wynosi 1 g/dobę - 4 g/dobę. Przy dawkach terapeutycznych acetaminofen ulega glukuronidacji lub siarczanowaniu, co pozwala na jego wydalanie w postaci sprzężonej z kwasem glukuronowym lub siarczanem przez nerki lub drogi żółciowe. Niewielka jego część jest wydalana w postaci niezmienionej (David i in., 2021). Acetaminofen na ogół występuje w ściekach w stężeniu około 30 µg/l - 40 µg/l (Verlicchi i in., 2012).

12.2. Usuwanie z wody niesteroidowych leków przeciwzapalnych na biowęglu

Zaproponowano wiele metod usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) z wody, w tym metody mechaniczne, chemiczne i biologiczne (Cantarella i in., 2019), ale ich skuteczność jest nieco ograniczona ze względu na właściwości fizykochemiczne i specyficzną strukturę molekularną NLPZ (Madikizela, Ncube, 2021). Proces adsorpcji jest uważany za łatwą, skuteczną, a przy tym tańszą metodę usuwania zanieczyszczeń z wody. Ważnym argumentem do zastosowania tej metody usuwania zanieczyszczeń jest brak powstawania toksycznych produktów ubocznych (Ahmed i in., 2017). NLPZ usuwano na biofilmach (Corcoll i in., 2014), mikroporowatych węglach (Pap i in., 2021), membranach (Maryam i in., 2020) i kompozytach węglowych (Moreira i in., 2021).

Obecny nacisk na zrównoważony rozwój daje większe możliwości wykorzystania biowęgla jako adsorbentu o wszechstronności i dużej zdolności adsorpcyjnej (Foong i in., 2020; He i in., 2019; Oliveira i in., 2017; Rosińska, 2023). Przemawiają za tym prostsze metody produkcji biowęgla, które są bardziej przyjazne dla środowiska, obfite dostawy surowców, większa opłacalność i możliwość ponownego wykorzystania (Chong i in., 2023; Fdez-Sanromán i in., 2020; Michelon i in., 2022; Rai, 2022).

Możliwe jest przekształcenie surowców rolnych i zwierzęcych w biowęgiel w dużych ilościach, co zapewnia jego komercyjne wykorzystanie w zakresie gospodarki odpadami. Umożliwia to opracowanie modelu, w którym jedna branża produkuje surowiec dla innej. Przynosi to pozytywne efekty w rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym. Należy jednak przy tym pamiętać o zachowaniu stabilności pomiędzy aspektem ekonomicznym i technicznym. W tym celu konieczne byłoby opracowanie systemu, który zapewniłby równowagę między sposobem wykorzystania biowęgla, jego obróbki, optymalizacją zużycia energii i logistyką działań między branżami, zainteresowanymi jego wykorzystaniem (Dwivedi, Dey, 2023).

Uwzględniając zasady gospodarki o obiegu zamkniętym, w której zagospodarowanie odpadów biologicznych jest bardzo istotne, należy szukać rozwiązań bazujących na ich wykorzystaniu, zwłaszcza do produkcji biowęgla. W tabeli 12.2 przedstawiono zastosowanie biowęgla produkowanych z różnych bioodpadów do usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych z wody.

W badaniach wykorzystano kompozyt ZnAl/biowęgiel zsyntetyzowany metodą współstrącania. Biowęgiel uzyskano z pirolizy kości bydłych. Wyniki tych badań pokazują, że kompozyt ZnAl/biowęgiel wykazuje wysoki potencjał do usuwania ketoprofenu i ibuprofenu z roztworów wodnych. Uzyskano duże pojemności adsorpcyjne, odpowiednio 1081,35 mg/g dla ketoprofenu i 1032,81 mg/g dla ibuprofenu. (Moreno-Pérez i in., 2021). Do adsorpcji ibuprofenu ze środowiska wodnego wykorzystano także biowęgiel z łodyg papryki, który powstał w jednoetapowym procesie pirolizy prekursora w temperaturze 700 °C. Otrzymano mezoporowaty biowęgiel o dobrze rozwiniętej porowatości. Mechanizm adsorpcji ibuprofenu polegał głównie na oddziaływaniu π - π , wypełnianiu porów i wiązaniach wodorowych (Naima i in., 2022).

Tabela 12.2. Biowęgiel jako biosorbent do usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych

Surowiec	Powierzchnia m ² /g	Pojemność adsorpcyjna mg/g	Literatura
Ibuprofen			
kości wołowe	0,0176	1032,81	Moreno-Pérez i in., 2021
skórki pomarańczowe (H ₃ PO ₄)	1199,0	80,0	Malesic-Eleftheriadou i in., 2022
skórki pomarańczowe (KOH)	591,0	58,0	Malesic-Eleftheriadou i in., 2022
odpady kawy	31,1	552,0	Shin i in., 2021
łodygi papryki	727,5	569,6	Naima i in., 2022
łuski fasoli	–	50,0	Bello i in., 2019
łupina orzecha koła	712,0	39,20	Bello i in., 2021
pestki wiśni	791,0	21,88	Pap i in., 2021
pestki brzoskwini	1521,0	111,0	Álvarez-Torrellas i in., 2016
łupina kakao	–	123,0	Villabona-Ortiza i in., 2021
łupina orzecha kokosowego	–	76,9	Bello i in., 2020
pestka oliwki	11,17	2,5	Delgado-Moreno i in., 2021
drewno ostrokrzewu	151,0	2,5	Delgado-Moreno i in., 2021
kawa	655,0	16,5	Shin i in., 2021
drewno jabłoni	308,0	12,7	Chakraborty i in., 2018
łupina orzecha kokosowego	726,0	9,7	Chakraborty i in., 2019
łupina fasoli mung	308,0	59,8	Mondal i in., 2016
kiść palmy	60,3	38,8	Choudhary i in., 2022
łupina kakaowca	0,36	11,99	Takam i in., 2020
Ketoprofen			
kości wołowe	0,0176	1081,35	Moreno-Pérez i in., 2021
skórki pomarańczowe (H ₃ PO ₄)	1199,0	98,0	Malesic-Eleftheriadou i in., 2022
skórki pomarańczowe (KOH)	591,0	60,0	Malesic-Eleftheriadou i in., 2022
<i>Prunus domestica</i> L.	1230,6	19,27	Sekulic i in., 2019
skorupa orzecha włoskiego	786,0	444,0	Anfar i in., 2020
Diklofenak			
odpady kawy	429,19	61,17	Yazidi i in., 2020
skórki pomarańczowe (H ₃ PO ₄)	1199,0	100,0	Malesic-Eleftheriadou i in., 2022
skórki pomarańczowe (KOH)	591,0	70,0	Malesic-Eleftheriadou i in., 2022
odpady z przetwórstwa przemysłowego owoców cytrusowych	1090,0	185,19	Güzel, Koyuncu, 2023
bulwy cyklamenu	799,02	22,22	Jodeh i in., 2016
łupiny orzechów arganowych	1624,0	217,0	Mokhati i in., 2022
pestki wiśni	791,0	22,32	Pap i in., 2021
nasiona <i>Moringa oleifera</i>	–	32,0	Damásio i in., 2022
pestka oliwki	11,17	10,0	Delgado-Moreno i in., 2021
drewno ostrokrzewu	151,0	2,0	Delgado-Moreno i in., 2021
Naproksen			
skórki pitaya	667,3	158,81	Franco i in., 2022
skórki jabuticaba	1032,0	167,0	Franco i in., 2022
pozostałości winogron	937,8	176,0	Franco i in., 2022
pestki wiśni	791,0	20,83	Pap i in., 2021
łupiny orzecha włoskiego	786,0	533,0	Anfar i in., 2020
Acetaminofen			
kości wołowe	0,0176	1108,43	Moreno-Pérez i in., 2021
skórki pomarańczowe (H ₃ PO ₄)	1199,0	49,0	Malesic-Eleftheriadou i in., 2022
skórki pomarańczowe (KOH)	591,0	24,0	Malesic-Eleftheriadou i in., 2022
łupiny orzechów brazylijskich	1457,0	233,9	Lima i in., 2019
włókno palmowe	76,05	7,3	Grisales-Cifuentes i in., 2021
skórka granatu	692,07	214,0	Solmaz i in., 2023

Zmodyfikowane odpady z ziaren kawy zostały wykorzystane do usunięcia diklofenaku z wody, a do syntezy biowęgla zastosowano dwuetapowe podejście obejmujące chemiczną obróbkę wstępną i pirolizę w atmosferze przepłukiwania N_2 . Autorzy podali, że maksymalna zdolność adsorpcji Langmuira dla biowęgla z ziaren kawy wynosiła 61,17 mg/g dla diklofenaku. Wykazali, że obecność NaCl w roztworze zwiększa skuteczność usuwania tego leku ze względu na efekt wysalania (Maged i in., 2021). Do usuwania diklofenaku z wody wykorzystano także biowęgiel przygotowany z odpadów z przetwórstwa przemysłowego cytrusów poprzez aktywację kwasem fosforowym. Do jego produkcji wykorzystano mieszaninę pulpy pomarańczowej, mandarynkowej, cytrynowej i grejpfrutowej, pochodzącej z lokalnej fabryki soków owocowych. W optymalnych warunkach procesu uzyskano maksymalną pojemność adsorpcyjną równą 185,19 mg/g dla diklofenaku na badanym biowęgla. Zaobserwowano, że nawet po 5 cyklach regeneracji biowęgiel miał wysoką zdolność adsorpcyjną na stałym poziomie (Güzel, Koyuncu, 2023).

Łupiny orzechów arganowych wykorzystano do usunięcia diklofenaku, poddając je dwuetapowej aktywacji: w pierwszym etapie otrzymano biowęgiel, natomiast w drugim etapie przeprowadzono aktywację biowęgla KOH. Po porównaniu ich właściwości do dalszych badań wykorzystano impregnowany biowęgiel. Badany biowęgiel miał powierzchnię $1624 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętość mikroporów wynoszącą $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$. Jego maksymalna pojemność adsorpcyjna w stosunku do diklofenaku mieściła się w zakresie 214 mg/g - 217 mg/g. Autorzy wskazali, że oprócz typowych oddziaływań π - π najbardziej prawdopodobnymi mechanizmami adsorpcji na mikroporowatym biowęgla z łupin orzecha arganowego są wiązania H z elektroujemnymi atomami (F, N i O) cząsteczek adsorbentu oraz elektrododatnie H tlenowych grup funkcyjnych węgla, biorąc pod uwagę, że węgiel ten miał powierzchnię bogatą w grupy fenolowe i karboksylowe (Mokhati i in., 2022).

Przedstawiono możliwości wykorzystania nasion *M. oleifera* jako biosorbentu do usuwania diklofenaku z wody. Okazało się, że charakteryzuje się on bardzo wysoką skutecznością usuwania diklofenaku – powyżej 95 %. Dodatkową zaletą tego biowęgla jest wykorzystanie nasion moringi bez żadnych zmian strukturalnych w ich naturalnym składzie. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że decydujący o szybkości adsorpcji jest etap kontrolowany przez specyficzne oddziaływania elektrostatyczne między farmaceutykiem a powierzchnią adsorbentu (Damásio i in., 2022).

W jednym z badań do produkcji biowęgla wykorzystano skórkę pomarańczy, którą aktywowano kwasem fosforowym i wodorotlenkiem potasu. Porównując tak wytworzone biowęgla, uzyskano wyższe pojemności z użyciem H_3PO_4 jako środka aktywującego, z zastosowaniem podwyższonej temperaturze aktywacji pirolizy do 650°C . Przeprowadzone badania adsorpcji ibuprofenu, ketoprofenu, diklofenaku i acetaminofenu na badanych biowęglach były zróżnicowane, co przypisywano różnorodności grup funkcyjnych w ich strukturach chemicznych (Malesic-Eleftheriadou i in., 2022).

Do adsorpcji naproksenu wykorzystano odmienne biowęgla, które zostały przygotowane z różnego rodzaju biomasy: skórek pitaya, skórek jabuticaba oraz

pozostałości winogron z procesu winiarskiego. Do ich aktywacji użyto ZnCl_2 (Franco i in., 2022). W tabeli 12.2 przedstawiono maksymalne zdolności adsorpcyjne uzyskane na badanych biowęgłach w stosunku do naproksenu. Uzyskane wyniki wskazały, że cząsteczki naproksenu mogą być adsorbowane równolegle i poziomo, w zależności od zastosowanego materiału. Autorzy zaobserwowali, że energia swobodna Gibbsa pokazuje, że adsorpcja naproksenu jest spontaniczna we wszystkich przypadkach, a energia wewnętrzna jest proporcjonalna do pojemności adsorpcyjnej, co wskazuje, że układ uwalnia energię podczas adsorpcji.

Mikroporowaty biowęgiel został przygotowany z biomasy lignocelulozowej (*Prunus domestica* L.), którą impregnowano H_3PO_4 . Na badanym biowęgłu usuwano następujące NLPZ: ketoprofen, naproksen, diklofenak i ibuprofen. Na podstawie uzyskanych wyników zasugerowano, że transfer masy był regulowany głównie przez procesy dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej poprzez tworzenie wiązań wodorowych oraz oddziaływania π - π i n - π donor-akceptor elektronów (Sekulic i in., 2019).

Podsumowanie

Celem niniejszego rozdziału było przedstawienie możliwości usuwania z wody niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) na biosorbentach. Skoncentrowano się na pięciu najczęściej stosowanych lekach przeciwbólowych i przeciwzapalnych, tj.: ibuprofenie, ketoprofenie, diklofenaku, naproksenie i acetaminofenie. Ze względu na ich toksyczny wpływ na środowisko oraz szkodliwy wpływ na organizmy żywe kładzie się coraz większy nacisk na ich usuwanie z wody. Jednocześnie, uwzględniając tendencję do ograniczenia odpadów, wskazane jest wykorzystanie odpadów rolniczych w celu ich przekształcenia w biosorbenty, co wpisuje się w założenia zrównoważonego rozwoju. W pracy przedstawiono zestawienie różnych bioodpadów z rolnictwa, na których usuwano NLPZ, między innymi: łupiny orzechów, kakao, fasoli, skórki pomarańczowe, pestki wiśni, brzoskwini, oliwki czy drewno ostrokrzewu i jabłoni. Zostało opublikowane wiele prac nad usuwaniem NLPZ z wody na różnych biosorbentach, a ich zdolność adsorpcyjna wahała się od kilku do kilkuset mg/g i zależała od wielu czynników, w tym od rodzaju bioodpadu, z którego te biosorbenty powstały. Na omawianych biosorbentach sposoby adsorpcji tych leków oparte były głównie na oddziaływaniu π - π , wiązaniach wodorowych, na oddziaływaniach hydrofobowych i elektrostatycznych, kompleksowaniach powierzchniowych i wypełnianiu porów. Na podstawie przedstawionych badań można uznać, że możliwe jest efektywne wykorzystanie biosorbentów pochodzących z bioodpadów rolniczych do usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych z wody.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Johir, M.A.H., Belhaj, D. (2017), Competitive sorption affinity of sulfonamides and chloramphenicol antibiotics toward functionalized biochar for water and wastewater treatment, *Bioresour. Technol.*, 238, 306-312.
2. Álvarez-Torrellas, S., Rodríguez, A., Ovejero, G., García, J. (2016), Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials, *Chem. Eng. J.*, 283, 936-947, DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.023.
3. American Society of Anesthesiologists Task Force on Acute Pain Management. Practice guidelines for acute pain management in the perioperative setting: An updated report by the American Society of Anesthesiologists Task Force on Acute Pain Management, *Anesthesiology*, 2012, 116(2), 248-73.
4. Anfar, Z., Zbair, M., Ahsiane, H.A., Jada, A., El Alem, N. (2020), Microwave assisted green synthesis of Fe₂O₃/biochar for ultrasonic removal of nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceuticals, *RSC Adv.*, 10(19), 11371-11380.
5. Apopei, P., Orha, C., Popescu, M.I., Lazau, C., Manea, F., Catrinescu, C., Teodosiu, C. (2020), Diclofenac removal from water by photocatalysis-assisted filtration using activated carbon modified with N-doped TiO₂, *Proc. Saf. Environ. Prot.*, 138, 324-336.
6. Bacchi, S., Palumbo, P., Sponta, A., Coppolino, M.F. (2012), Clinical pharmacology of non-steroidal anti-inflammatory drugs: A review. *Anti-Inflammatory & Anti-Allergy Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Inflammatory and Anti-Allergy Agents)*, 11(1), 52-64.
7. Bello, O.S., Alao, O.C., Alagbada, T.C., Agboola, O.S., Omotoba, O.T., Abikoye, O.R. (2021), A renewable, sustainable and low-cost adsorbent for ibuprofen removal, *Wat. Sci. Technol.*, 83(1), 111-122.
8. Bello, O.S., Alao, O.C., Alagbada, T.C., Olatunde, A.M. (2019), Biosorption of ibuprofen using functionalized bean husks, *Sustain. Chem. Pharm.*, 13, 100151.
9. Bello, O.S., Moshood, M.A., Ewetumo, B.A., Afolabi, I.C. (2020), Ibuprofen removal using coconut husk activated biomass, *Chem. Data Collect.*, 29, 100533, DOI: 10.1016/j.cdc.2020.100.
10. Bindu, S., Mazumder, S., Bandyopadhyay, U. (2020), Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and organ damage: A current perspective, *Biochem. Pharm.*, 180, 114147, DOI: 10.1016/j.bcp.2020.114147.
11. Cantarella, M., Carroccio, S.C., Dattilo, S., Avolio, R., Castaldo, R., Puglisi, C., Privitera, V. (2019), Molecularly imprinted polymer for selective adsorption of diclofenac from contaminated water, *Chem. Eng. J.*, 367, 180-188.
12. Chakraborty, P., Banerjee, S., Kumar, S., Sadhukhan, S., Halder, G. (2018), Elucidation of ibuprofen uptake capability of raw and steam activated biochar of Aegle marmelos shell: Isotherm, kinetics, thermodynamics and cost estimation, *Proc. Saf. Environ. Protec.*, 118, 10-23.
13. Chakraborty, P., Show, S., Ur Rahman, W., Halder, G. (2019), Linearity and non-linearity analysis of isotherms and kinetics for ibuprofen remotion using superheated steam and acid modified biochar., *Proc. Safe. Environ. Protect.*, 126, 193-204, DOI: 10.1016/j.psep.2019.04.011.
14. Chauhan, S., Shafi, T., Dubey, B.K., Chowdhury, S. (2023), Biochar-mediated removal of pharmaceutical compounds from aqueous matrices via adsorption, *Waste Disp. Sustain. Ener.*, 5(1), 37-62, DOI: 10.1007/s42768-022-00118-y.
15. Chong, Z.T., Soh, L.S., Yong, W.F. (2023), Valorization of agriculture wastes as biosorbents for adsorption of emerging pollutants: Modification, remediation and industry application, *Res. Eng.*, 17, 100960.

16. Chopra, S., Kumar, D. (2020), Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation. *Heliyon* 6(6), e04087, DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e04087.
17. Chou, R., Gordon, D.B., de Leon-Casasola, O.A., Rosenberg, J.M., Bickler, S., Brennan, T., Carter, T., Cassidy, C.L., Chittenden, E.H., Degenhardt, E., Griffith, S. (2016), Management of Postoperative Pain: A clinical practice guideline from the American pain society, the American Society of Regional Anesthesia and Pain Medicine, and the American Society of Anesthesiologists' committee on regional anesthesia, executive committee, and administrative council, *The Journal of Pain*, 1, 17(2), 131-57.
18. Choudhary, V., Philip, L. (2022), Sustainability assessment of acid-modified biochar as adsorbent for the removal of pharmaceuticals and personal care products from secondary treated wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.* 10(3), 107592, DOI: 10.1016/j.jece. 2022.107592.
19. Corcoll, N., Acuña, V., Barceló, D., Casellas, M., Guasch, H., Huerta, B., Petrovic, M., Ponsatí, L., Rodríguez-Mozaz, S., Sabater, S. (2014), Pollution-induced community tolerance to non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in fluvial biofilm communities affected by WWTP effluents, *Chemosphere*, 1, 112, 185-93.
20. Damásio, F.Q., Costa, B.E.D.S., Paniágua, C.E.D.S., Coelho, L.M., Coelho, N.M.M. (2022), Utilization of Moringa oleifera seeds as a biosorbent for diclofenac removal in the contaminated aquatic systems, *Wat. Prac. Technol.*, 17(8), 1728-1741.
21. David, A., Chaker, J., Léger, T., Al-Salhi, R., Dalgaard, M.D., Styrišave, B., Bury, D., Koch, H.M., Jégou, B., Kristensen, D.M. (2021), Acetaminophen metabolism revisited using non-targeted analyses: Implications for human biomonitoring, *Environ. Inter.*, 149, 106388.
22. Delgado-Moreno, L., Bazhari, S., Gasco, G., Méndez, A., El Azzouzi, M., Romero, E. (2021), New insights into the efficient removal of emerging contaminants by biochars and hydrochars derived from olive oil wastes, *Sci. Total. Environ.*, 752, 141838, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141838.
23. Dwivedi, S., Dey, S. (2023), Review on biochar as an adsorbent material for removal of dyes from waterbodies, *Inter. J. Environ. Sci. Technol.*, 20(8), 9335-9350.
24. Fdez-Sanromán, A., Pazos, M., Rosales, E., Sanromán, M.A. (2020), Unravelling the environmental application of biochar as low-cost biosorbent: A review. *App. Sci.*, 10(21), 7810.
25. Foong, S.Y., Liew, R.K., Yang, Y., Cheng, Y.W., Yek, P.N.Y., Mahari, W.A.W., Lam, S.S. (2020), Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions, *Chem. Eng. J.*, 389, 124401.
26. Franco, D.S., Georgin, J., Netto, M.S., da Boit Martinello, K., Silva, L.F. (2022), Preparation of activated carbons from fruit residues for the removal of naproxen (NPX): Analytical interpretation via statistical physical model, *J. Molec. Liq.*, 356, 119021, DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119021.
27. Gøtzsche, P.C. (2000), Non-steroidal anti-inflammatory drugs, *BMJ*, 320(7241), 1058-1061.
28. Granatto, C.F., Grosseli, G.M., Sakamoto, I.K., Fadini, P.S., Varesche, M.B.A. (2020), Methanogenic potential of diclofenac and ibuprofen in sanitary sewage using metabolic cosubstrates, *Sci. Total Environ.*, 742, 140530, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140530.
29. Green, G.A. (2001), Understanding NSAIDs: From aspirin to COX-2. *Clin. Cornerstone*, 3, 50e59, DOI: 10.1016/S1098-3597(01)90069-9.
30. Grimm, A., dos Reis, G.S., Dinh, V.M., Larsson, S.H., Mikkola, J.P., Lima, E.C., Xiong, S. (2024), Hardwood spent mushroom substrate-based activated biochar as a sustainable bioresource for removal of emerging pollutants from wastewater, *Biomass Conver. Bioref.*, 14(2), 2293-2309.
31. Grisales-Cifuentes, C.M., Galvis, E.A.S., Porras, J., Flórez, E., Torres-Palma, R.A., Acelas, N. (2021), Kinetics, isotherms, effect of structure, and computational analysis during the removal of three representative pharmaceuticals from water by adsorption using a biochar obtained from oil palm fiber, *Bioresour. Technol.*, 326, 124753.

32. Gumbi, B.P., Moodley, B., Birungi, G., Ndungu, P.G. (2017), Detection and quantification of acidic drug residues in South African surface water using gas chromatography-mass spectrometry, *Chemosphere*, 168, 1042-1050, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.105.
33. Güzel, F., Koyuncu, F. (2023), Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution via industrial processed citrus solid waste-based activated carbon: Optimization, kinetics, equilibrium, thermodynamic, and reusability analyses, *Biomass Convers. Biorefin.*, 13(3), 2401-2412.
34. He, L., Zhong, H., Liu, G., Dai, Z., Brookes, P.C., Xu, J. (2019), Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China, *Environ. Pollut.*, 252, 846-855.
35. Jodeh, S., Abdelwahab, F., Jaradat, N., Warad, I., Jodeh, W. (2016), Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC), *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 20(1), 32-38.
36. Lima, D.R., Hosseini-Bandegharaei, A., Thue, P.S., Lima, E.C., de Albuquerque, Y.R., dos Reis, G.S., Umpierrez, C.S., Dias, S.L., Tran, H.N. (2019), Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. *Colloids and Surfaces A: Physchem. Eng. ASP*, 583, 123966.
37. Liu, N., Wang, J., Tian, M., Lei, J., Wang, J., Shi, W., Zhang, X., Tang, L. (2021), Boron nitride nanosheets decorated MIL-53 (Fe) for efficient synergistic ibuprofen photocatalytic degradation by persulfate activation, *J. Colloid and Interface Sci.*, 603, 270-281, DOI: 10.1016/j.jcis.2021.06.082.
38. Lonappan, L., Rouissi, T., Kaur Brar, S. i in. (2018), An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics, *Bioresour. Technol.*, 249, 386-394, DOI: 10.1016/j.biortech.2017.10.039.
39. Madeła, M., Skuza, M. (2021), Towards a circular economy: Analysis of the use of biowaste as biosorbent for the removal of heavy metals, *Energies*, 14(17), 5427.
40. Madikizela, L.M., Ncube, S. (2021), Occurrence and ecotoxicological risk assessment of non-steroidal anti-inflammatory drugs in South African aquatic environment: What is known and the missing information? *Chemosphere*, 280, 130688.
41. Maged, A., Dissanayake, P.D., Yang, X., Pathirannahalage, C., Bhatnagar, A., Ok, Y.S. (2021), New mechanistic insight into rapid adsorption of pharmaceuticals from water utilizing activated biochar, *Environ. Res.*, 202, 111693, DOI: 10.1016/j.envres.2021.111693.
42. Malesic-Eleftheriadou, N., Liakos, E.V., Evgenidou, E., Kyzas, G.Z., Bikiaris, D.N., Lambropoulou, D.A. (2022), Low-cost agricultural wastes (orange peels) for the synthesis and characterization of activated carbon biosorbents in the removal of pharmaceuticals in multi-component mixtures from aqueous matrices, *J. Molec. Liq.*, 368, 120795.
43. Maryam, B., Buscio, V., Odabasi, S.U., Buyukgungor, H. (2020), A study on behavior, interaction and rejection of paracetamol, diclofenac and ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes, *Environ. Technol. Innov.*, 18, 100641.
44. Michelon, A., Bortoluz, J., Raota, C.S., Giovanela, M. (2022), Agro-industrial residues as biosorbents for the removal of anti-inflammatories from aqueous matrices: An overview, *Environ. Advan.* 9, 100261.
45. Mokhati, A., Benturki, O., Benturki, A., Fennouh, R., Kecira, Z., Bernardo, M., Matos, I., Lapa, N., Ventura, M., Soares, O.S.G., Do Rego, A.M.B. (2022), Conversion of argan nutshells into novel porous carbons in the scope of circular economy: Adsorption performance of emerging contaminants, *Appl. Sci.*, 12(15), 7607.
46. Mondal, S., Bobde, K., Aikat, K., Halder, G. (2016), Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and ecotoxicological studies, *J. Environ. Manage*, 182, 581-594, DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.08.018.

47. Montinari, M.R., Minelli, S., De Caterina, R. (2019), The first 3500 years of aspirin history from its roots – A concise summary, *Vascular Pharmacol.*, 113, 1-8, DOI: 10.1016/j.vph.2018.10.008.
48. Moreira, W.M., Viotti, P.V., Vieira, M.G.A., Baptista, C.M.D.S.G., Scalante, M.H.N.O., Gimenes, M.L. (2021), Hydrothermal synthesis of biobased carbonaceous composite from a blend of kraft black liquor and tannin and its application to aspirin and paracetamol removal. *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspec.*, 608, 125597.
49. Moreno-Pérez, J., Pauletto, P.S., Cunha, A.M., Bonilla-Petriciolet, Á., Salau, N.P., Dotto, G.L. (2021), Three-dimensional mass transport modeling of pharmaceuticals adsorption inside ZnAl/biochar composite. *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspec.*, 614, 126170, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126170.
50. Naima, A., Ammar, F., Abdelkader, O., Rachid, C., Lynda, H., Syafiuddin, A., Boopathy, R. (2022), Development of a novel and efficient biochar produced from pepper stem for effective ibuprofen removal, *Bioresour. Technol.*, 347, 126685.
51. Oliveira, F.R., Patel, A.K., Jaisi, D.P., Adhikari, S., Lu, H., Khanal, S.K. (2017), Environmental application of biochar: Current status and perspectives, *Bioresour. Technol.*, 246, 110-122.
52. Pap, S., Taggart, M.A., Shearer, L., Li, Y., Radovic, S., Turk Sekulic, M. (2021), Removal behaviour of NSAIDs from wastewater using a P-functionalised microporous carbon, *Chemosphere*, 264, 128439, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128439.
53. Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B. (2015), A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Wat. Res.*, 72, 3-27, DOI: 10.1016/j.watres.2014.08.053.
54. Prasanna, B.L., Padmini, V.L., Navle, K., Dometti, H.S., Moodu, S. (2015), Analysis of drugs in aquatic environment, *J. Chem. Pharmac. Res.*, 7(4), 71-79.
55. Rai, P.K. (2022), Novel adsorbents in remediation of hazardous environmental pollutants: Progress, selectivity, and sustainability prospects, *Cleaner Mater.*, 3, 100054.
56. Rosińska, A. (2023), Impact of biochar on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Desal. Wat. Treat.*, 1-11, 103-113.
57. Schröder, H.F., Tambosi, J.L., Sena, R.F., Moreira, R.F.P.M., José, H.J., Pinnekamp, J. (2012), The removal and degradation of pharmaceutical compounds during membrane bioreactor treatment, *Wat. Sci. Technol.*, 65(5), 833-839.
58. Sekulic, M.T., Boskovic, N., Slavkovic, A., Garunovic, J., Kolakovic, S., Pap, S. (2019), Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms, *Proc. Saf. Environ. Protection.*, 125, 50-63.
59. Shao, Y., Chen, Z., Hollert, H., Zhou, S., Deutschmann, B., Seiler, T.B. (2019), Toxicity of 10 organic micropollutants and their mixture: Implications for aquatic risk assessment, *Sci. Total Environ.*, 666, 1273-1282, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.047.
60. Shin, J., Kwak, J., Lee, Y.G., Kim, S., Choi, M., Bae, S., Lee, S.H., Park, Y., Chon, K. (2021), Competitive adsorption of pharmaceuticals in lake water and wastewater effluent by pristine and NaOH-activated biochars from spent coffee wastes: Contribution of hydrophobic and π - π interactions, *Environ. Pollut.*, 270, 116244.
61. Solmaz, A., Sari, Z.A., Karta, M., Turna, T., Yücel, A., Depci, T. (2023), Production and characterization of activated carbon from pomegranate peel for pharmaceutical waste (paracetamol) removal: Response surface methodology application, *Water, Air, & Soil Pollut.*, 234(10), 1-20.
62. Takam, B., Tarkwa, J.B., Acayanka, E., Nzali, S., Chessee, D.M., Kamgang, G.Y., Laminsi, S. (2020), Insight into the removal process mechanism of pharmaceutical compounds and dyes on plasma-modified biomass: The key role of adsorbate specificity, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27, 20500-20515.

63. Vasquez, M.I., Lambrianides, A., Schneider, M., Kümmerer, K., Fatta-Kassinos, D., (2014), Environmental side effects of pharmaceutical cocktails: What we know and what we should know, *J. Hazard. Mater.*, 279, 169-189.
64. Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E. (2012), Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – A review, *Sci. Total Environ.*, 429, 123-155.
65. Villabona-Ortíza, Á., Tejada-Tovara, C., Ortega-Torob, R. (2021), Kinetics and adsorption isotherms of the removal of ibuprofen on a porous adsorbent made from agroindustrial waste, *Desalin. Wat. Treatm.*, 209, 316-323.
66. Wang, X., Guo, Z., Hu, Z., Zhang, J. (2020), Recent advances in biochar application for water and wastewater treatment: A review, *PeerJ* 8, e9164, DOI: 10.7717/peerj.9164/fg-1.
67. Wise, J. (2017), Diclofenac and ibuprofen are associated with increased risk of cardiac arrest, *BMJ*, 356, j1358.
68. Yang, Y., Ok, Y.S., Kim, K.H., Kwon, E.E., Tsang, Y.F. (2017), Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.*, 596, 303-320.
69. Yazidi, A., Atrous, M., Soetaredjo, F.E., Sellaoui, L., Ismadji, S., Erto, A., Bonilla-Petriciolet, A., Dotto, G.L., Lamine, A.B. (2020), Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis, *Chem. Eng. J.*, 379, 122320.
70. Zhao, R., Zheng, H., Zhong, Z., Zhao, C., Sun, Y., Huang, Y., Zheng, X. (2021), Efficient removal of diclofenac from surface water by the functionalized multilayer magnetic adsorbent: Kinetics and mechanism, *Sci. Total Environ.*, 760, 144307.
71. Zhou, S., Di Paolo, C., Wu, X., Shao, Y., Seiler, T.B., Hollert, H. (2019), Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants – the case of pharmaceuticals in European surface waters, *Environ. Inter.*, 128, 1-10, DOI: 10.1016/j.envint.2019.04.034.

Agricultural biowaste as biosorbents for the removal of non-steroidal antiinflammatory drugs from water

Abstract: Billions of people around the world suffer from pain. For this reason, non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are currently among the most popular drugs due to their effectiveness in relieving pain and inflammation. When released uncontrollably into the environment, they pose a threat to the environment and have adverse effects on human health. Even low concentrations of NSAIDs in water are a problem, so the adsorption process appears to be one of the better and cost-effective solutions. This chapter focuses on the removal of the most popular analgesics: ibuprofen, ketoprofen, diclofenac, naproxen and acetaminophen. Currently, there is a strong emphasis on sustainability which offers the possibility of using bio-based sorbents. The biosorbents presented varied in their adsorption capacity against NSAIDs from a few to several hundred mg/g. It was observed that pharmaceuticals are mainly adsorbed via π - π interactions, hydrogen bonds, hydrophobic and electrostatic interactions, surface complexation and pore filling. On the basis of the described studies, it can be concluded that biosorbents derived from agricultural biowaste represent a potential for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from water.

Keywords: biochar, non-steroidal anti-inflammatory drugs, adsorption, biowaste, circular economy

Rozdział 13

Wykorzystanie biowęgla do usuwania antybiotyków z wody w kontekście zrównoważonego rozwoju

Magdalena MADEŁA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
magdalena.madela@pcz.pl

Streszczenie: Produkcja i szerokie zastosowanie antybiotyków w medycynie i przemyśle doprowadziły do uwolnienia ich znacznych ilości do środowiska. Antybiotyki stanowią poważny problem, gdyż mogą przedostawać się do wód powierzchniowych i gruntowych. Ponadto w dzisiejszych czasach kładzie się duży nacisk na zrównoważony rozwój i zgodnie z nim wskazane jest wykorzystanie bioodpadów pochodzących z rolnictwa do produkcji biowęgla. W rozdziale przedstawiono możliwości wykorzystania biowęgla produkowanego z bioodpadów do usuwania antybiotyków z wody i ścieków. Usuwanie tych leków z biowęgla zachodzi w wyniku oddziaływań π - π między elektronami π biowęgla a aromatyczną częścią tych związków farmaceutycznych poprzez tworzenie wiązań wodorowych między wodorem powierzchniowym na biowęgla a elektroujemnymi grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchni adsorbentu. Opisanie wyników badań wykazały, że biowęgiel może zostać wykorzystany jako skuteczny adsorbent do usuwania antybiotyków.

Słowa kluczowe: bioodpady, zrównoważony rozwój, biowęgiel, adsorpcja, antybiotyki

Wprowadzenie

Wzrost liczby ludności na świecie, powszechna urbanizacja i industrializacja oraz rosnący konsumpcjonizm są przyczynami rosnącego zanieczyszczenia środowiska. Taki stan rzeczy prowadzi do różnych chorób, problemów neurologicznych i nowotworów. Zanieczyszczenia dostające się do wód, gleby i powietrza niekorzystnie wpływają na cały ekosystem. W ostatnich latach ważną inicjatywą stało się poszukiwanie ekologicznych rozwiązań, które wpisują się w zrównoważony rozwój, a co za tym idzie – w gospodarkę o obiegu zamkniętym (GOZ).

Ideą GOZ jest jak najdłuższe utrzymanie wartości materiałów i produktów. Minimalizuje to zapotrzebowanie na nowe materiały i energię (Lee i in., 2017). W gospodarce o obiegu zamkniętym obowiązują trzy proste zasady: redukuj, używaj ponownie i poddawaj recyklingowi (MacArthur, 2013). Zmienia się podejście do rozwiązywania problemów środowiskowych związanych z bioodpadami, przy czym należy podkreślić, że strategia GOZ łączy w sobie hierarchię gospodarki odpadami i biogospodarkę.

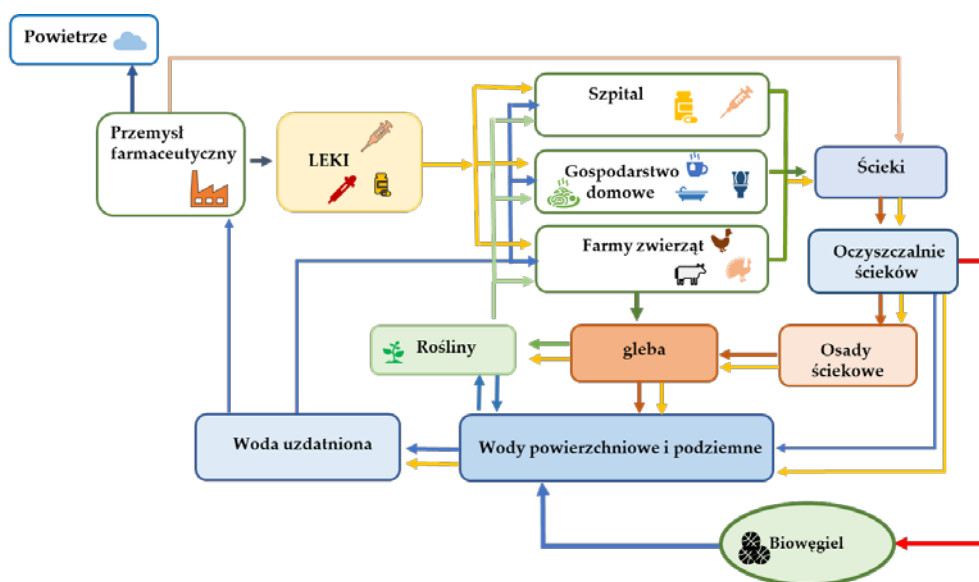
W obszarze gospodarki odpadami stałymi panuje tendencja do ograniczania ilości odpadów u źródła. Szacuje się, że ilość odpadów rolniczych wynosi około

998 mln ton rocznie (Obi i in., 2016), a odpady te stanowią potencjalny materiał do produkcji biowęgla.

Na co dzień w znacznych ilościach wykorzystuje się farmaceutyki do leczenia różnych chorób i infekcji. Organizm ludzki nie jest w stanie całkowicie metabolizować takich związków bioaktywnych. Zostało wykazane, że ponad 50 % zażywanych dawek farmaceutyków jest wydalone w postaci niezmienionej do ścieków (Mohseni-Bandpei i in., 2020). Antybiotyki mają ogromne znaczenie medyczne i są również stosowane w wielu gałęziach przemysłu: spożywczym, rolnictwie i leśnictwie (Hassan i in., 2012). Większość antybiotyków jest słabo metabolizowana i wchłaniana przez leczonych ludzi i zwierzęta, dlatego duże ich frakcje są wydalone z moczem i kałem w postaci niezmodyfikowanej (Balarak i in., 2017).

Antybiotyki dostające się do środowiska mają szkodliwy wpływ na różne matryce środowiskowe (Chauhan i in., 2023). Pozostałości antybiotyków odprowadzane są do oczyszczalni ścieków i często wykrywane w glebie, wodach powierzchniowych, wodach gruntowych, a także wodzie pitnej.

Na rysunku 13.1 przedstawiono schematycznie los i transport antybiotyków, a także ich metabolitów; główne źródła tych zanieczyszczeń, takie jak: metabolity wydzielane przez organizmy żywe (ludzie i zwierzęta hodowlane), przemysł farmaceutyczny, pozostałości szpitalne, niewykorzystane i wyrzucone leki z gospodarstw domowych (Ben i in., 2019; Chauhan i in., 2023; Das i in., 2023).



Rysunek 13.1. Los i transport zanieczyszczeń farmaceutycznych w środowisku
(Ben i in., 2019; Chauhan i in., 2023; Das i in., 2023)

Zanieczyszczenia ze ścieków usuwane są poprzez połączenie procesów fizycznych, chemicznych i/lub biologicznych (Karić i in., 2020). Podczas konwencjonalnych procesów oczyszczania ścieków związki farmaceutyczne nie są całkowicie

usuwane ze ścieków i osadów (Omuferen i in., 2022; Zawieja, Wolski, 2012), dlatego poszukuje się prostych i skuteczniejszych metod ich.

Jednym z prostych i wydajnych procesów jest adsorpcja, a odpowiednim adsorbentem do usuwania związków farmaceutycznych z wody i ścieków wydaje się być biowęgiel, który otrzymywany jest z materiału organicznego powstającego w procesie pirolizy lub w warunkach beztlenowych i poddawany obróbce termicznej (Mahdi i in., 2019). Z danych literaturowych wynika (Jirka, Tomlinson, 2015), że wykorzystanie biowęgla do uzdatniania wody stanowi 9,6% obecnego udziału w rynku, co daje mu duży potencjał aplikacyjny.

Do przygotowania biowęgla nie stosuje się żadnych szkodliwych substancji chemicznych. Surowce do jego produkcji są powszechnie dostępne, a jego przygotowanie jest proste. Do produkcji mogą być wykorzystane odpady rolnicze i leśne, żywność czy odpady z użytków zielonych (Jha i in., 2023).

Celem niniejszego przeglądu jest zwrócenie uwagi na wykorzystanie biowęgla powstałego z bioodpadów do usuwania antybiotyków, co wpisuje się w koncepcję zrównoważonego rozwoju z promowanym podejściem ekologicznym. Opisano główne oraz najczęściej stosowane antybiotyki i ich możliwość usuwania na różnych rodzajach biowęgla.

13.1. Antybiotyki

Antybiotyki były stosowane na długo przed pojawieniem się nowoczesnej medycyny. Alexander Fleming odkrył (1928), że grzyb *Staphylococcus aureus* hamuje rozwój *Staphylococcus*, a oczyszczona cząsteczka *Penicillium notatum* została nazwana penicyliną (Durand i in., 2019).

Antybiotyki są stosowane do zwalczania mikroorganizmów, a także w chemioterapii, patologii roślin, konserwowaniu żywności, weterynarii oraz biochemii i biologii molekularnej (Hassan i in., 2012). Produkowanych jest ponad 250 rodzajów leków półsyntetycznych lub modyfikowanych na bazie produktów naturalnych, z czego w środowisku naturalnym występuje około 200–220 rodzajów antybiotyków (Bérdy, 2012). Ze względu na budowę chemiczną antybiotyki można podzielić na 10 głównych kategorii: aminoglikozydy, β -laktamy, linkozamidy, makrolidy, polipeptydy, chinolony, sulfonamidy, tetracykliny, chloramfenikole i inne. W opiece zdrowotnej i hodowli zwierząt stosuje się około 120 dostępnych antybiotyków (Wang i in., 2015). Ze względu na ich szerokie zastosowanie istnieje duże ryzyko pojawienia się ich pozostałości w środowisku naturalnym (Ben i in., 2019).

W niniejszym rozdziale przedstawiono kilka grup antybiotyków: z grupy tetracyklin (TCs) – tetracyklinę (TC), z grupy sulfonamidów (SAs) m.in. sulfametoksazol (SMX), sulfapirydynę (SPY), sulfadiazynę (SD), sulfametazynę (SMT) i sulfatiazol (STZ), z grupy makrolidów (MCs) m.in. erytromycynę (ERY), azytromycynę (AZM), z grupy fluorochinolonów (FL) – lewofloksacynę (LEV), z grupy penicylin (Ps)

m.in. amoksycylinę (AMX), ampicylinę (AMP) i chloramfenikol (CP) – związek nitroaromatyczny (PubChem 2023).

Istnieją różne drogi przedostawania się antybiotyków do środowiska wodnego i lądowego. Jedną z nich są szpitale i społeczeństwo podczas chorób zakaźnych, inną antybiotyki stosowane w produkcji zwierzęcej i ich obecność w żywności pochodzenia zwierzęcego. Inne drogi przedostawania się antybiotyków do środowiska obejmują ścieki komunalne, przemysł wytwórczy, hodowlę zwierząt i odcieki ze składowisk odpadów po utylizacji antybiotyków. Dodatkowe drogi mogą obejmować spływy z pól uprawnych zawierających odchody zwierzęce, stawy akwakultury i ośrodki miejskie (Ashbolt i in., 2013; Ben i in., 2019).

Antybiotyki były często wykrywane w wodach powierzchniowych w stężeniach od 0,11 ng/l do 29 100 ng/l, a w ściekach od 0,01 ng/l do 68 700 ng/l (Omufere i in., 2022). Oznacza to, że pozostałości antybiotyków przedostają się do wody pitnej, a ich obecność może utrzymywać się przez kilka miesięcy. Dużym problemem jest tetracyklina (TC), która jest często stosowana w rolnictwie i hodowli zwierząt, ponieważ 60 % - 90 % związku macierzystego jest odprowadzane do środowiska wodnego, w postaci pierwotnej i metabolizowanej, z powodu niepełnego metabolizmu przez zwierzęta (Zhu i in., 2014).

Wśród sulfonamidów wykrytych w analizowanych wodach był sulfametoksazol, który był obecny w analizowanych wodach powierzchniowych Nairobi oraz w Kenii, w zakresie 8 ng/l - 13 800 ng/l (Ngumba i in., 2016). Sulfametazyna i sulfapirydyna zostały wykryte w stężeniach sięgających odpowiednio 50 ng/l – 1240 ng/l w wodach rzeki Umgeni w południowej Afryce (Matongo i in., 2015) oraz 200 ng/l - 400 ng/l w wodach Morza Śródziemnego w Tunezji (Tahrani i in., 2017). Należy zauważyć, że antybiotyki sulfonamidowe są słabo rozkładane w środowisku i dlatego mogą przedostawać się do gleby, wód gruntowych i powierzchniowych (Huang i in., 2020).

13.2. Biowęgiel

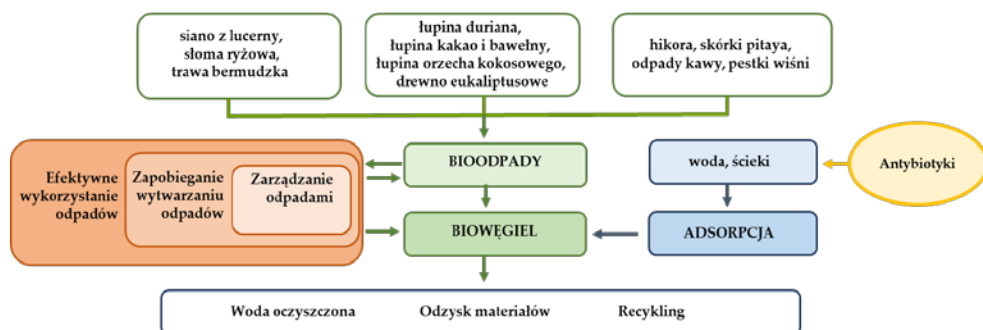
Biowęgiel (BW) jest produkowany z różnych rodzajów biomasy, preferowana jest biomasa odpadowa, gdzie piroliza jest przeprowadzana w stosunkowo niskiej temperaturze poniżej 700 °C (Jang, Kan, 2019a; Kah i in., 2017). Ze względu na surowiec, z którego jest wytwarzany, oraz warunki pirolizy biowęgiel ma rozległą powierzchnię właściwą, porowatą strukturę i może zawierać różnorodne frakcje niekarbonizowane, takie jak powierzchniowe karboksylowe i hydroksylowe grupy funkcyjne, co wpływa na jego właściwości adsorpcyjne (Kah i in., 2017; Peiris i in., 2017; Wiedner i in., 2015; Wystalska, Kwarciać-Kozłowska, 2023). Za szerokim zastosowaniem materiałów na bazie biowęgla przemawiają jego właściwości, takie jak: niska cena, nietoksyczność, dostępność, duża powierzchnia właściwa, duża objętość porów, grupy funkcyjne na powierzchni oraz możliwość modyfikacji.

Biorąc pod uwagę zrównoważony rozwój środowiskowy i ekonomiczny, zaleca się stosowanie pozostałości rolno-przemysłowych jako surowca do produkcji

biowęgla (Lima i in., 2019). Pozostałości roślinne są łatwo dostępne, niedrogie i odnawialne. Właściwości produkowanego biowęgla zależą w dużej mierze od charakteru i składu surowca. Bioodpady te zawierają głównie celulozę, hemicelulozę i ligniny, co wpływa na zawartość węgla w biowęglach. Dla przykładu słoma ryżowa zawiera ligninę (15 %), celulozę (35 %) i hemicelulozę (30 %), bambus – ligninę (31 %), celulozę (43 %) i hemicelulozę (26 %), natomiast w przypadku odpadów bawełnianych celuloza jest na poziomie 95 %, a hemiceluloza stanowi 5 % (Abdolali, 2017). Do produkcji biowęgla wykorzystano następujące pozostałości roślinne: słoma ryżowa (Chen i in., 2018), trawa bermudzka (Jang, Kan, 2019b), drewno eukaliptusowe (Ahmed i in., 2017), bambus (Tahrani i in., 2017), łuska fasoli (Bello i in., 2019), łuska kakao (Villabona-Ortiza i in., 2021), łupiny orzecha kokosowego (Bello i in., 2020), drewno ostrokrzewu (Delgado-Moreno i in., 2021), nasiona moringi (Damásio i in., 2022), pestki wiśni (Pap i in., 2021), łupiny orzechów arganowych (Mokhati i in., 2022), łupiny fasoli mung (Mondal i in., 2016) i siano lucerny (Jang i in., 2019a).

Związki farmaceutyczne usuwane są w procesie adsorpcji, przylegając do odpowiedniego miejsca aktywnego na powierzchni adsorbentu. Do mechanizmów wiązania adsorbentu na powierzchni biowęgla zalicza się (Chauhan i in., 2023): oddziaływania π - π , oddziaływania hydrofobowe, oddziaływania elektrostatyczne, wytrącanie na powierzchni, siły przyciągania van der Waalsa.

Możliwości zagospodarowania odpadów w postaci biowęgla do usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych z wody i ścieków są zgodne z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym (rys. 13.2) (EEA. Circular Economy in Europe, 2016; Ellen MacArthur Foundation, 2015; Madeła, Skuza, 2021).



Rysunek 13.2. Koncepcja zagospodarowania bioodpadów do produkcji biowęgla zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju (EEA. Circular Economy in Europe, 2016; Ellen MacArthur Foundation, 2015; Madeła, Skuza, 2021)

13.3. Usuwanie antybiotyków na biowęglu

Antybiotyki są obecnie powszechnie stosowane i stanowią poważny problem środowiskowy. W wielu pracach naukowych wykazano ich negatywny wpływ na

środowisko, jak również zdrowie człowieka. Istnieje ogromne zapotrzebowanie na skuteczne i wydajne sposoby usuwania antybiotyków z wody i ścieków.

Przetestowano szereg metod usuwania antybiotyków z wody, w tym biologiczne, tlenowe i beztlenowe (Chen i in., 2017; Wang i in., 2019), utlenianie elektrochemiczne (Huang i in., 2021), proces ozonowania (Li i in., 2023), zaawansowane utlenianie (Rahmani i in., 2018), utlenianie odczynnikami Fentona (Zhang i in., 2019), separację membranową (Lebedinets i in., 2020), zeolity (Jannat Abadi i in., 2019) oraz adsorpcję (Dutta, Mala, 2020; Mahmoud i in., 2022). W przypadku usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych z wody i ścieków za najlepszą alternatywę uznano adsorpcję (Fan i in., 2021; Sun i in., 2016; Yi i in., 2016).

Adsorpcja jest szeroko stosowanym procesem i wydaje się metodą najbardziej opłacalną i skuteczną. Sugeruje się, że oddziaływania hydrofobowe, wiązania wodorowe i oddziaływania π - π , a także temperatura i pH wody są odpowiedzialne za usuwanie antybiotyków na adsorbentach (Das i in., 2023).

Patrząc w przyszłość, należy wziąć pod uwagę dobro środowiska, a materiały takie jak biowęgle wytwarzane z bioodpadów stanowią dobre rozwiązanie w tym zakresie, a ich stosowanie wpisuje się w założenia GOZ. W tabeli 13.1 przedstawiono różne rodzaje biowęgli stosowanych do usuwania antybiotyków z wody.

W badaniu wykorzystano biowęgiel pochodzący z siana lucerny do usuwania tetracykliny (TC) z wody. Biowęgiel ten został aktywowany za pomocą NaOH, co zwiększyło jego powierzchnię adsorpcyjną, uzyskując zdolność adsorpcji tetracykliny na poziomie 302,37 mg/g. Przeprowadzone przez naukowców eksperymenty na złożu stałym wykazały, że tak zmodyfikowany biowęgiel może być obiecującym adsorbentem do usuwania tego typu cząstek z wody (Jang i in., 2019b). W przypadku zastosowanego do usuwania tetracykliny (TC) biowęgla z *Pinus taeda* (aktywowanego NaOH) uzyskano maksymalną pojemność adsorpcyjną 274,8 mg/g. Badania kinetyczne i izotermiczne wykazały, że możliwe są mechanizmy wiązania wodorowego oraz oddziaływania na powierzchni heterogenicznej. Wskazuje to na duży potencjał biowęgla do usuwania TC z wody (Jang i in., 2018).

Przeprowadzono badania nad modyfikowanymi bioodpadami, torfem i korą sosnową do usuwania lewofloksacyny ze ścieków. Biomasa torfowa została zmodyfikowana żelazem wyekstrahowanym z osadów pochodzących z oczyszczania wód gruntowych, natomiast kora sosnowa (*Pinus sylvestris*) jako produkt uboczny przemysłu leśnego została zmieszana z solami żelaza (Fe^{3+} : Fe^{2+} 2:1) w celu uzyskania biosorbentu magnetytowego. Równowagę adsorpcyjną podczas usuwania antybiotyku osiągnięto po 3 godzinach kontaktu z obydwoma biowęgłami. Maksymalna pojemność adsorpcyjna na torfie modyfikowanym żelazem wynosiła 203 mg/g, a dla kory sosnowej z magnetytem około 153 mg/g dla lewofloksacyny. Te biosorbenty z dużym prawdopodobieństwem będą mogły znaleźć zastosowanie do usuwania innych antybiotyków o stosunkowo podobnej strukturze (Mohammadzadeh, Leiviska, 2023).

Tabela 13.1. Biowęgiel jako biosorbent stosowany do usuwania antybiotyków

Antybiotyki	Material	Powierzchnia m ² /g	Pojemność adsorpcyjna mg/g	Literatura
tetracyklina	lucerna siana aktywowana NaOH	796,5	302,37	Jang i in., 2019b
	sosna taeda aktywowana NaOH	959,9	274,8	Jang i in., 2018
	słoma ryżowa	372,2	552,0	Chen i in., 2018
	lucerna siana	31,1	372,31	Jang i in., 2019a
	trawa bermudzka	34,7	44,24	Jang i in., 2019a
	ryż modyfikowany NaOH	115,5	37,8	Dai i in., 2020
	słoma	185,3	97,96	Dai i in., 2020
	słoma ryżowa modyfikowana magnetycznie	9170	126,07	Yazidi i in., 2020
lewofloksacyna	biomasa torfowa modyfikowana żelazem	1,17	203,1	Mohammadzad, Leiviska, 2023
	magnetyt – kora sosnowa	0,54	153,0	Mohammadzad, Leiviska, 2023
	odpady z kawy	429,2	110,7	Maged i in., 2021
	przylistki kukurydzy	2,95	73,0	Yu i in., 2017
amoksycylina	skorupa duriana	917,0	142,7	Yazidi i in., 2020
	włosy garbiarskie	971,5	600,0	Herrera i in., 2023
	azolla karolińska	484,0	265,2	Balarak i in., 2017
	banany	100,9	99,9	Chakhtouna i in., 2021
erytromycyna	włosy garbiarskie	971,5	496,0	Herrera i in., 2023
azytromycyna	włosy garbiarskie	971,5	514,4	Herrera i in., 2023
ampicylina	łupina kakao	0,36	6,7	Takam i in., 2020
sulfmetazyna	wióry hikorowe	309,0	100,3	Huang i in., 2020
	drewno eukaliptusowe	4,7	28,3	Ahmed i in., 2017
sulfapirydyna	bambus	299,0	57,9	Huang i in., 2020
sulfametazyna	drewno eukaliptusowe	4,7	20,7	Ahmed i in., 2017
chloramfenikol	drewno eukaliptusowe	4,7	23,5	Ahmed i in., 2017
sulfametoksazol	drewno eukaliptusowe	4,7	45,2	Ahmed i in., 2017
sulfadiazyna	łupiny bawełniane	1225,6	86,9	Meng i in., 2020

Kolejnym bioodpadem wykorzystywanym w procesie adsorpcji antybiotyków były łupiny duriana (Yazidi i in., 2020). Analizowano bilans adsorpcji amoksycyliny i tetracykliny na biowęgla. Izotermy adsorpcji zostały wyznaczone w tych samych warunkach doświadczalnych i wykazały, że adsorpcja amoksycyliny była wyższa niż tetracykliny we wszystkich badanych temperaturach, co sugeruje lepsze zdolności sorpcyjne tego biowęgla w stosunku do amoksycyliny.

W badaniach Herrera i in. (2023) do usuwania antybiotyków zastosowano biowęgiel powstały z włosów po garbowaniu skór. Opracowano metodę pirolizy aktywowanej KOH w złożu stałym, proces ten zwiększył powierzchnię właściwą i efektywność usuwania na biowęglu. Badania adsorpcji przeprowadzono dla trzech antybiotyków: amoksycyliny, azytromycyny i erytromycyny. We wszystkich przypadkach biowęgiel osiągnął współczynnik usuwania leku wyższy niż 80 %: w przypadku azytromycyny – 94 %, dla amoksycyliny – 91 % i erytromycyny – 88 %. Wszystkie testowane modele wykazały, że izotermie adsorpcji odpowiadają modelowi izoterm Langmuira (Herrera i in., 2023).

Badano zastosowanie biowęgla pochodzącego z surowych zrębków bambusa i hikory do usuwania sulfonamidów z roztworów wodnych (tab. 13.2). Autorzy wykazali, że mielenie kulowe znacząco zwiększa zdolność biowęgla do sorpcji sulfonamidów w wodzie o pH 6,0. Zaobserwowano, że pH roztworu silnie wpływa na adsorpcję sulfonamidów poprzez zmiany w oddziaływaniach elektrostatycznych (Huang i in., 2020). Przeprowadzono badania sorpcji konkurencyjnej z wody czterech antybiotyków: sulfametazyny (SMT), sulfametoksazolu (SMX), sulfatiazolu (STZ) i chloramfenikolu (CP) na biowęglu z drewna eukaliptusowego. Zbadano wpływ pH na sorpcję konkurencyjną i wykazano, że skuteczność procesu jest silnie zależna od pH. Przy pH 4,0-4,25 najwyższe oddziaływania sorpcyjne uzyskano poprzez tworzenie wiązań wodorowych dla badanych sulfonamidów oraz poprzez tworzenie wiązań wodorowych, wspomaganych ładunkiem ujemnym dla chloramfenikolu, a także oddziaływania p-p donor elektronów (EDA). Otrzymane stałe równowagi są dobrze opisane przez modele Langmuira i Freundlicha w kolejności $STZ > SMX > CP > SMT$. Uzyskane wyniki sugerują, że badany biowęgiel wykazuje dużą skuteczność w usuwaniu mieszanin antybiotyków (Ahmed i in., 2017).

Podsumowanie

W rozdziale przedstawiono możliwość wykorzystania biowęgla do usuwania antybiotyków. Przedstawione wyniki badań wykazały, że biowęgiel może być stosowany jako skuteczny adsorbent do ich usuwania.

Wzrost ilości i różnorodności antybiotyków w ściekach, osadach, w wodzie i środowisku stanowi duże zagrożenie dla zdrowia zarówno ludzi, jak i zwierząt. Często metabolity antybiotyków są bardziej niebezpieczne i toksyczne niż ich pierwotna forma. Związki te są głównie uwalniane do środowiska wodnego i zaburzają cały ekosystem (Chauhan i in., 2023).

Usuwanie antybiotyków na biowęglach następuje w wyniku oddziaływań π - π pomiędzy elektronami π biowęgla i częścią aromatyczną tych związków farmaceutycznych poprzez tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy wodorem powierzchniowym na biowęglu a bardziej elektroujemnymi grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchni adsorbentu.

Z przedstawionego zestawienia biosorbentów do usuwania antybiotyków wynika, że w grupie tetracyklin słoma ryżowa wykazała najwyższą pojemność adsorpcyjną równą 552 mg/g, w grupie sulfonamidów były to wióry hikorowe z wielkością wskaźnika około 100 mg/g, natomiast w grupie makroloidów i penicylin wysoki potencjał zastosowania wykazuje biosorbent wytworzony z włosów garbarskich, na którym uzyskano wielkości adsorpcji ponad 500 mg/g.

Ze względu na ocenę ryzyka środowiskowego zastosowanie powszechne biowęgla musi być odpowiednio przetestowane, aby nie stanowił on zagrożenia ekologicznego. Wiadomo, że toksyczność biowęgla zależy od materiałów, z których byłby wykonany, właściwości fizykochemicznych, dawki i możliwych modyfikacji jego powierzchni. Aby móc wykorzystywać biowęgiel na dużą skalę do usuwania farmaceutyków z wody, konieczne jest przeprowadzenie badań i analiz pod kątem zużycia biowęgla, możliwej desorpcji zaadsorbowanych zanieczyszczeń i jego regeneracji.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Abdolali, A. (2017), Detoxification of heavy metal ions from aqueous solutions using a novel lignocellulosic multi-metal binding biosorbent, Doctoral dissertation.
2. Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Johir, M.A.H., Belhaj, D. (2017), Competitive sorption affinity of sulfonamides and chloramphenicol antibiotics toward functionalized biochar for water and wastewater treatment, *Bioresour. Technol.*, 238, 306-312.
3. Ashbolt, N.J., Amézquita, A., Backhaus, T., Borriello, P., Brandt, K.K., Collignon, P., Coors, A., Finley, R., Gaze, W.H., Heberer, T., Lawrence, J.R. (2013), Human health risk assessment (HHRA) for environmental development and transfer of antibiotic resistance, *Environ. Health Persp.*, 121(9), 993-1001.
4. Balarak, D., Mostafapour, F.K., Akbari, H., Joghtaei, A. (2017), Adsorption of amoxicillin antibiotic from pharmaceutical wastewater by activated carbon prepared from *Azolla filiculoides*, Available at SSRN 3955279.
5. Bello, O.S., Alao, O.C., Alagbada, T.C., Olatunde, A.M. (2019), Biosorption of ibuprofen using functionalized bean husks, *Sust. Chem. Pharm.*, 13, 100151.
6. Ben, Y., Fu, C., Hu, M., Liu, L., Wong, M.H., Zheng, C. (2019), Human health risk assessment of antiéiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review, *Environ. Res.*, 169, 483-493, DOI: 10.1016/j.envres.2018.11.040.
7. Bérdy, J. (2012), Thoughts and facts about antibiotics: Where we are now and where we are heading, *J. Antibiotics*, 65(8), 385-395.
8. Chakhtouna, H., Benzeid, H., Zari, N., Bouhfid, R. (2021), Functional CoFe_2O_4 -modified biochar derived from banana pseudostem as an efficient adsorbent for the removal of amoxicillin from water, *Sep. Purif. Technol.*, 266, 118592.

9. Chauhan, S., Shafi, T., Dubey, B.K., Chowdhury, S. (2023), Biochar-mediated removal of pharmaceutical compounds from aqueous matrices via adsorption, *Waste Disp. Sustain. En.*, 5(1), 37-62, DOI: 10.1007/s42768-022-00118-y.
10. Chen, J., Liu, Y.S., Zhang, J.N., Yang, Y.Q., Hu, L.X., Yang, Y.Y., Zhao, J.L., Chen, F.R., Ying, G.G. (2017), Removal of antibiotics from piggery wastewater by biological aerated filter system: Treatment efficiency and biodegradation kinetics, *Bioresour. Technol.*, 238, 70-77.
11. Chen, T., Luo, L., Deng, S., Shi, G., Zhang, S., Zhang, Y., Deng, O., Wang, L., Zhang, J., Wei, L. (2018), Sorption of tetracycline on H₃PO₄ modified biochar derived from rice straw and swine manure, *Bioresour. Technol.*, 267, 431-437.
12. Dai, J., Meng, X., Zhang, Y., Huang, Y. (2020), Effects of modification and magnetization of rice straw derived biochar on adsorption of tetracycline from water, *Bioresour. Technol.*, 311, 123455.
13. Damásio, F.Q., Costa, B.E.D.S., Paniágua, C.E.D.S., Coelho, L.M., Coelho, N.M.M. (2022), Utilization of *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent for diclofenac removal in the contaminated aquatic systems, *Water Prac. Technol.*, 17(8), 1728-1741.
14. Das, S., Sengupta, S. (2023), Sustainable removal of antibiotic drugs from wastewater using different adsorbents – a concise review, *Water Conser. Sci. Eng.*, 8(1), 10, DOI: 10.1007/s41101-023-00180-5.
15. Delgado-Moreno, L., Bazhari, S., Gasco, G., Méndez, A., El Azzouzi, M., Romero, E. (2021), New insights into the efficient removal of emerging contaminants by biochars and hydrochars derived from olive oil wastes, *Sci. Total Environ.*, 752, 141838, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141838.
16. Durand, G.A., Raoult, D., Dubourg, G. (2019), Antibiotic discovery: History, methods and perspectives, *Inter. J. Antimicrob. Agents*, 53(4), 371-382.
17. Dutta, J., Mala, A.A. (2020), Removal of antibiotic from the water environment by the adsorption technologies: A review, *Wat. Sci. Technol.*, 82(3), 401-426.
18. EEA. Circular Economy in Europe – Developing the Knowledge Base. Copenhagen: European Environment Agency. 2016.
19. Ellen MacArthur Foundation. Towards a Circular Economy: Business Rationale for an Accelerated Transition. 2015.
20. Fan, Y., Huang, L., Wu, L., Zhang, C., Zhu, S., Xiao, X., Zou, X. (2021), Adsorption of sulfonamides on biochars derived from waste residues and its mechanism, *J. Hazard. Mater.*, 406, 124291.
21. Hassan, M.A., Kamal, Y.E.S., Ramlan Aziza, M.R.S., Hesham, A. (2012), Antibiotics as microbial secondary metabolites: Production and application, *J. Sci. Eng.*, 59(1), 101, 111.
22. Herrera, K., Morales, L.F., López, J.E., Montoya-Ruiz, C., Muñoz, S., Zapata, D., Saldarriaga, J.F. (2023), Biochar production from tannery waste pyrolysis as a circular economy strategy for the removal of emerging compounds in polluted waters, *Biomass Convers. Bioref.*, 1-14.
23. Huang, A., Yan, M., Lin, J., Xu, L., Gong, H., Gong, H. (2021), A review of processes for removing antibiotics from breeding wastewater, *Inter. J. Environ. Res. Public Health*, 18(9), 4909.
24. Huang, J., Zimmerman, A.R., Chen, H., Gao, B. (2020), Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater, *Environ. Pollut.*, 258, 113809, DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113809.
25. Jang, H.M., Kan, E. (2019a), A novel hay-derived biochar for removal of tetracyclines in water, *Bioresour. Technol.*, 274, 162-172, DOI: 10.1016/j.biortech.2018.11.081.
26. Jang, H.M., Kan, E. (2019b), Engineered biochar from agricultural waste for removal of tetracycline in water, *Bioresour. Technol.*, 284, 437-447.

27. Jang, H.M., Yoo, S., Choi, Y.K., Park, S., Kan, E. (2018), Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar, *Bioresour. Technol.*, 259, 24-31.
28. Jannat Abadi, M.H., Nouri, S.M.M., Zhiani, R., Heydarzadeh, H.D., Motavalizadehkakhky, A. (2019), Removal of tetracycline from aqueous solution using Fe-doped zeolite, *Inter. J. Ind. Chem.*, 10(4), 291-300.
29. Jha, S., Gaur, R., Shahabuddin, S., Tyagi, I. (2023), Biochar as sustainable alternative and green adsorbent for the remediation of noxious pollutants: A comprehensive review. *Toxics*, 25, 11(2), 117, DOI: 10.3390/toxics11020117.
30. Jirka, S., Tomlinson, T. (2015), State of the Biochar Industry 2014. International biochar initiative rep.
31. Kah, M., Sigmund, G., Xiao, F., Hofmann, T. (2017), Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials, *Water Res.*, 124, 673-692.
32. Karić, N., Maia, A.S., Teodorović, A., Atanasova, N., Langergraber, G., Crini, G., Ribeiro, A.R., Dolić, M. (2020), Bio-waste valorisation: Agricultural wastes as biosorbents for removal of (in) organic pollutants in wastewater treatment, *Chem. Eng. J. Adv.*, 9, 100239, DOI: 10.1016/j.cej.2021.100239.
33. Lebedinets, S., Vakh, C., Cherkashina, K., Pochivalov, A., Moskvina, L., Bulatov, A. (2020), Stir membrane liquid phase microextraction of tetracyclines using switchable hydrophilicity solvents followed by high-performance liquid chromatography, *J. Chrom. A*, 1615, 460743.
34. Lee, P., Sims, E., Bertham, O., Symington, H., Bell, N.I., Pfaltzgraff, L., O'Brien, M. (2017), Towards a circular economy: Waste management in the EU; Study.
35. Li, G., Li, B., Yu, M., Wang, J., Jiang, L., Yu, Y., Sha, X., He, X., Zhou, Z. (2023), Assessing the efficiency of ozone-based advanced drinking water treatment processes in removing antibiotics and antibiotic-resistant genes: Pilot-scale research, *J. Water Proc. Eng.*, 55, 104146.
36. Lima, D.R., Hosseini-Bandegharai, A., Thue, P.S., Lima, E.C., de Albuquerque, Y.R., dos Reis, G.S., Umpierrez, C.S., Dias, S.L., Tran, H.N. (2019), Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 583, 123966.
37. MacArthur, E. (2013), Towards the circular economy, *J. Ind. Ecol.*, 2, 23-44.
38. Madeja, M., Skuza, M. (2021), Towards a circular economy: Analysis of the use of biowaste as biosorbent for the removal of heavy metals, *Energies*, 14(17), 5427.
39. Maged, A., Dissanayake, P.D., Yang, X., Pathirannahalage, C., Bhatnagar, A., Ok, Y.S. (2021), New mechanistic insight into rapid adsorption of pharmaceuticals from water utilizing activated biochar, *Environ. Res.*, 202, 111693, DOI: 10.1016/j.envres.2021.111693.
40. Mahdi, Z., El Hanandeh, A., Yu, Q.J. (2019), Preparation, characterization and application of surface modified biochar from date seed for improved lead, copper, and nickel removal from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7, 103379.
41. Mahmoud, M.E., Elsayed, S.M., Mahmoud, S.E.M., Nabil, G.M., Salam, M.A. (2022), Recent progress of metal organic frameworks-derived composites in adsorptive removal of pharmaceuticals, *Polyhedron*, 116082.
42. Matongo, S., Grace, B., Brenda, M., Patrick, N. (2015), Occurrence of selected pharmaceuticals in water and sediment of Umgeni River, KwaZulu-Natal, South Africa, *Environ. Sci. Poll. Res.*, 22, 10298-10308, DOI: 10.1007/s11356-015-4217-0.
43. Meng, Q., Zhang, Y., Meng, D., Liu, X., Zhang, Z., Gao, P., Lin, A., Hou, L. (2020), Removal of sulfadiazine from aqueous solution by in-situ activated biochar derived from cotton shell, *Environ. Res.*, 191, 110104.

44. Mohammadzadeh, M., Leiviskä, T. (2023), Iron-modified peat and magnetite-pine bark biosorbents for levofloxacin and trimethoprim removal from synthetic water and various pharmaceuticals from real wastewater, *Ind. Crops Prod.*, 195, 116491.
45. Mohseni-Bandpei, A., Eslami, A., Kazemian, H., Zarrabi, M., Al-Musawi, T.J. (2020), A high density 3-aminopropyltriethoxysilane grafted pumice-derived silica aerogel as an efficient adsorbent for ibuprofen: Characterization and optimization of the adsorption data using response surface methodology, *Environ. Technol. Innov.*, 18, 100642.
46. Mokhati, A., Benturki, O., Benturki, A., Fennouh, R., Kecira, Z., Bernardo, M., Matos, I., Lapa, N., Ventura, M., Soares, O.S.G., Do Rego, A.M.B. (2022), Conversion of argan nutshells into novel porous carbons in the scope of circular economy: Adsorption performance of emerging contaminants, *Appl. Sci.*, 12(15), 7607.
47. Mondal, S., Bobde, K., Aikat, K., Halder, G. (2016), Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and ecotoxicological studies, *J. Environ Manage.*, 182, 581-594, DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.08.018.
48. Ngumba, E., Gachanja, A., Tuhkanen, T. (2016), Occurrence of selected antibiotics and antiretroviral drugs in Nairobi River Basin, Kenya, *Sci. Total Environ.*, 539, 206-213.
49. Obi, F.O., Ugwuishiwu, B.O., Nwakaire, J.N. (2016), Agricultural waste concept, generation, utilization and management, *Nigerian J. Technol.*, 35(4), 957-964.
50. Omufere, L.O., Maseko, B., Olowoyo, J.O. (2022), Occurrence of antibiotics in wastewater from hospital and convectional wastewater treatment plants and their impact on the effluent receiving rivers: Current knowledge between 2010 and 2019, *Environ. Monit. Assess.*, 194(4), 306.
51. Pap, S., Taggart, M.A., Shearer, L., Li, Y., Radovic, S., Turk Sekulic, M. (2021), Removal behaviour of NSAIDs from wastewater using a P-functionalised microporous carbon, *Chemosphere*, 264, 128439, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128439.
52. Peiris, C., Gunatilake, S.R., Mlsna, T.E., Mohan, D., Vithanage, M. (2017), Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review, *Bioresour. Technol.*, 246, 150-159, DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.150.
53. PubChem – <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
54. Rahmani, A.R., Nematollahi, D., Samarghandi, M.R., Samadi, M.T., Azarian, G. (2018), A combined advanced oxidation process: Electrooxidation-ozonation for antibiotic ciprofloxacin removal from aqueous solution, *J. Electroanal. Chem.*, 808, 82-89.
55. Sun, K., Kang, M., Ro, K.S., Libra, J.A., Zhao, Y., Xing, B. (2016), Variation in sorption of propiconazole with biochars: The effect of temperature, mineral, molecular structure, and nano-porosity, *Chemosphere*, 142, 56-63.
56. Tahrani, L., Joris, V.L., Roel, A., Luc, V., Mansour H.B., Reyns, T. (2017), Identification and risk assessment of human and veterinary antibiotics in the wastewater treatment plants and the adjacent sea in Tunisia, *Water Sci. Technol.*, 76(11), 3000-3021, DOI: 10.2166/wst.2017.465.
57. Takam, B., Tarkwa, J.B., Acayanka, E., Nzali, S., Chessee, D.M., Kamgang, G.Y., Laminsi, S. (2020), Insight into the removal process mechanism of pharmaceutical compounds and dyes on plasma-modified biomass: The key role of adsorbate specificity, *Environ. Sci. Poll. Res.*, 27, 20500-20515.
58. Villabona-Ortíza, Á., Tejada-Tovara, C., Ortega-Torob, R. (2021), Kinetics and adsorption isotherms of the removal of ibuprofen on a porous adsorbent made from agroindustrial waste, *Desalin. Wat. Treatm.*, 209, 316-323.

59. Wang, H., Wang, B., Zhao, Q., Zhao, Y., Fu, C., Feng, X., Wang, N., Su, M., Tang, C., Jiang, F., Zhou, Y. (2015), Antibiotic body burden of Chinese school children: A multisite biomonitoring-based study, *Environ. Sci. Technol.*, 49(8), 5070-5079.
60. Wang, R., Feng, F., Chai, Y., Meng, X., Sui, Q., Chen, M., Wei, Y., Qi, K. (2019), Screening and quantitation of residual antibiotics in two different swine wastewater treatment systems during warm and cold seasons, *Sci. Total Environ.*, 660, 1542-1554.
61. Wystalska, K., Kwarciak-Kozłowska, A. (2023), Utilization of digestate from agricultural and food waste for the production of biochar used to remove methylene blue, *Sustainability*, 15(20), 14723, DOI: 10.3390/su152014723.
62. Yazidi, A., Atrous, M., Soetaredjo, F.E., Sellaoui, L., Ismadji, S., Erto, A., Bonilla-Petriciolet, A., Dotto, G.L., Lamine, A.B. (2020), Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis, *Chem. Eng. J.*, 379, 122320.
63. Yi, S., Gao, B., Sun, Y., Wu, J., Shi, X., Wu, B., Hu, X. (2016), Removal of levofloxacin from aqueous solution using rice-husk and wood-chip biochars, *Chemosphere*, 150, 694-701.
64. Yu, Y., Wang, W., Shi, J., Zhu, S., Yan, Y. (2017), Enhanced levofloxacin removal from water using zirconium (IV) loaded corn bracts, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 10685-10694.
65. Zawieja, I., Wolski, P. (2012), Effect of thermal disintegration of excess sludge on the effectiveness of hydrolysis process in anaerobic stabilization, *Archiv. Environ. Prot.*, 38(1), 103-114.
66. Zhang, N., Chen, J., Fang, Z., Tsang, E.P. (2019), Ceria accelerated nanoscale zerovalent iron assisted heterogenous Fenton oxidation of tetracycline, *Chem. Eng. J.*, 369, 588-599.
67. Zhu, X., Liu, Y., Qian, F., Zhou, C., Zhang, S., Chen, J. (2014), Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal, *Bioresour. Technol.*, 154, 209-214, DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.019.

Use of biocarbon to remove antibiotics from water in terms of sustainability

Abstract: The production of medicine and their very widespread use by humans has led to the release of substantial of antibiotics into the environment. The antibiotics pose a serious problem because they can leach into surface water and groundwater. In line with sustainable development, it is appropriate to use biowaste from agriculture to produce biochar. This paper will presented the possibilities of using biochar to remove antibiotics from water and wastewater. The removal of these drugs on biochar occurs as a result of π - π interactions between the π electrons of the biochar and the aromatic part of these pharmaceutical compounds, through the formation of hydrogen bonds between the surface hydrogen on the biochar and the more electronegative functional groups present on the surface of the adsorbate. The presented research results showed that biochar can be used as an effective adsorbent for their removal.

Keywords: biowaste, sustainable development, biochar; adsorption, antibiotics

Rozdział 14

Potencjał zastosowania chitozanu do usuwania wybranych zanieczyszczeń z wody i ścieków

Magdalena MADEŁA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
magdalena.madela@pcz.pl

Streszczenie: W przyrodzie jednym z najbardziej rozpowszechnionych związków naturalnych jest chityna, która stanowi główny składnik ściany komórkowej wielu grzybów oraz podstawę struktury egzoszkieletów owadów i muszli skorupiaków. Poprzez alkaliczną hydrolizę grup acetamidowych z chityny otrzymuje się kationowy polisacharyd, czyli chitozan. Ze względu na uniwersalność, biokompatybilność, biodegradowalność oraz niski koszt chitozan ma bardzo szerokie zastosowanie. Może być używany w przemyśle spożywczym jako dietetyczny dodatek do żywności lub jako suplement diety. Ma on szerokie zastosowanie biomedyczne i farmaceutyczne: w opatrunkach czy jako nośnik leków. Jego działanie antybakteryjne i przeciwgrzybicze, znajduje zastosowanie w kosmetykach, środkach czyszczących czy pastach do zębów. Badano możliwości wykorzystania chitozanu jako adsorbentu do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków. Należy podkreślić, że adsorpcja zachodzi przy udziale różnych mechanizmów, takich jak: oddziaływanie elektrostatyczne, chelatowanie, kompleksowanie powierzchni, oddziaływanie π - π i wiązanie wodorowe. Biorąc pod uwagę zrównoważony rozwój, zagospodarowanie chitozanu odpadowego i jego recykling jest jego ważnym aspektem. Jednocześnie stanowi on bezpieczny dla środowiska sorbent o wielu zaletach, takich jak: nietoksyczność, łatwość przygotowania, duża zdolność adsorpcyjna i regeneracyjna, możliwość szerokiego zastosowania i wielokrotnego wykorzystania.

Słowa kluczowe: woda, chitosan, bioodpad, biosorbent, adsorpcja, zanieczyszczenia

Wprowadzenie

Kluczowy zasób, jakim jest woda, w dzisiejszych czasach zagrożony jest ogromną ilością zanieczyszczeń w formie organicznych i nieorganicznych związków. Zanieczyszczenia przedostają się do systemów wodnych w efekcie postępującej urbanizacji, industrializacji, rozwoju rolnictwa (Vakili i in., 2014). Powstające zanieczyszczenia występujące w wodzie zagrażają zdrowiu ludzi i innym organizmom żywym. Obecny poziom oczyszczania ścieków jest niewystarczający, w związku z tym poszukuje się coraz efektywniejszych metod oczyszczania. Jedną z metod oczyszczania wody i ścieków jest adsorpcja, w której wykorzystywane są adsorbenty różnego pochodzenia. W ostatnim czasie coraz więcej działań skupia się na poszukiwaniu materiałów do wykorzystania jako adsorbentów z ukierunkowaniem na ideę gospodarki o obiegu zamkniętym. Materiałów tych poszukuje się wśród bioodpadów,

a takie rozwiązania pozwalają je skutecznie zagospodarować, zmniejszyć koszty ich utylizacji oraz są przyjazne dla środowiska.

Proces adsorpcji można potencjalnie stosować do usuwania z wody i ścieków metali ciężkich, barwników czy związków farmaceutycznych (Mojiri i in., 2019; Zhang i in., 2020; Zhang i in., 2019). Węgiel aktywny jest tradycyjnym adsorbentem stosowanym do oczyszczania wody i ścieków, charakteryzując się dobrymi zdolnościami adsorpcyjnymi (Kwarciak-Kozłowska i in., 2018; Madeła, 2000). Wymagania co do materiałów adsorpcyjnych rosną jednak ze względu na wymogi środowiskowe, co związane jest z prowadzeniem wielu badań nad wykorzystaniem biopolimerów i bioodpadów.

Do produkcji biosorbentów stosowane są następujące materiały: chitozan (Sheth i in., 2021), chityna (Bahadir i in., 2023), odpady kawy (Shin i in., 2021), odpady z cytrusów (Malesic-Eleftheriadou i in., 2022), łupiny orzechów (Lima i in., 2019), słoma ryżowa (Chen i in., 2018), odpady garbiarskie (Herrera i in., 2023), wióry z drewna (Huang i in., 2020), algi (Bilal i in., 2013), odpady komunalne (Kim i in., 2015) i inne. Są one wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń z wody.

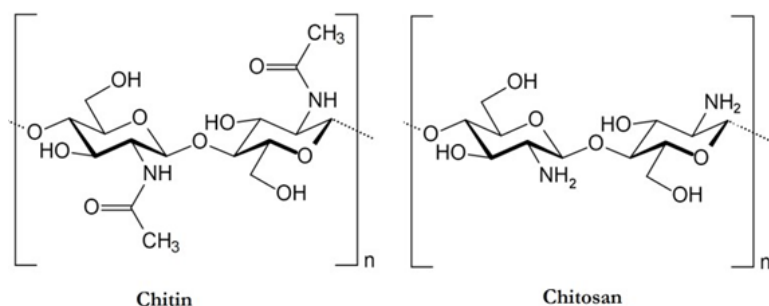
Jednym z takich materiałów jest chitozan, który jest biopolimerem i, biorąc pod uwagę jego właściwości, takie jak biodegradowalność, dostępność, niski koszt i zdolności adsorpcyjne, ma on duży potencjał jako adsorbent do usuwania zanieczyszczeń. W rozdziale zwrócono uwagę na możliwości wykorzystania jako adsorbentu do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków chitozanu, naturalnego polimeru, w różnych formach i modyfikacjach.

14.1. Chitozan

W przyrodzie jednym z najbardziej rozpowszechnionych związków naturalnych jest chityna. Posiada dużą masę cząsteczkową i zbudowana jest z powtarzających się jednostek reszt N-acetylo-D-glukozaminy, połączonych wiązaniem β -(1-4) (Mahmoud i in., 2007). Chityna jest głównym składnikiem ściany komórkowej wielu grzybów oraz stanowi podstawową strukturę egzoszkieletów owadów i muszli skorupiaków (krewetki, kraby, homary, raki, kalmary, kałamarnice). Zatem chityna znajduje się w odpadach z przetwarzania morskich produktów spożywczych (Zainol Abidin i in., 2020).

Podczas uzyskiwania chityny jej izolaty występują w różnej formie. W formie α pozyskiwana jest ze skorupiaków oraz innych bezkręgowców wodnych i stawonogów. W tej strukturze łańcuchy ułożone są antyrównolegle, w wyniku czego taka struktura jest bardziej stabilna. Natomiast struktury równoległe w formie β uzyskuje się z mięczaków (Hahn i in., 2020; Muzzarelli i in., 2011). Z owadów pozyskiwana jest forma γ , która posiada jedną nić antyrównoległą i dwie równoległe nici. Najczęściej chityna jest produkowana z krabów, raków czy krewetek, ale coraz częściej wykorzystuje się jako jej źródło owady i grzyby. Do komercyjnej produkcji chityny preferowano kraby, krewetki i raki, ale można wykorzystać nowe, alternatywne źródła chityny, takie jak grzyby i owady (Zhang i in., 2000).

W wyniku alkalicznej hydrolizy grup acetamidowych chityny otrzymuje się chitozan, który jest kationowym polisacharydem (Chatelet i in., 2001). Chitozan to modyfikowany naturalny polimer składający się z kopolimeru D-glukozaminy i N-acetylo-D-glukozaminy, ich liczba jest zmienna w zależności od stopnia deacetylacji (Iber i in., 2022). Strukturę chemiczną chityny i chitozanu przedstawiono na rysunku 14.1 (Younes, Rinaudo, 2015).



Rysunek 14.1. Chityna i chitozan – struktura chemiczna

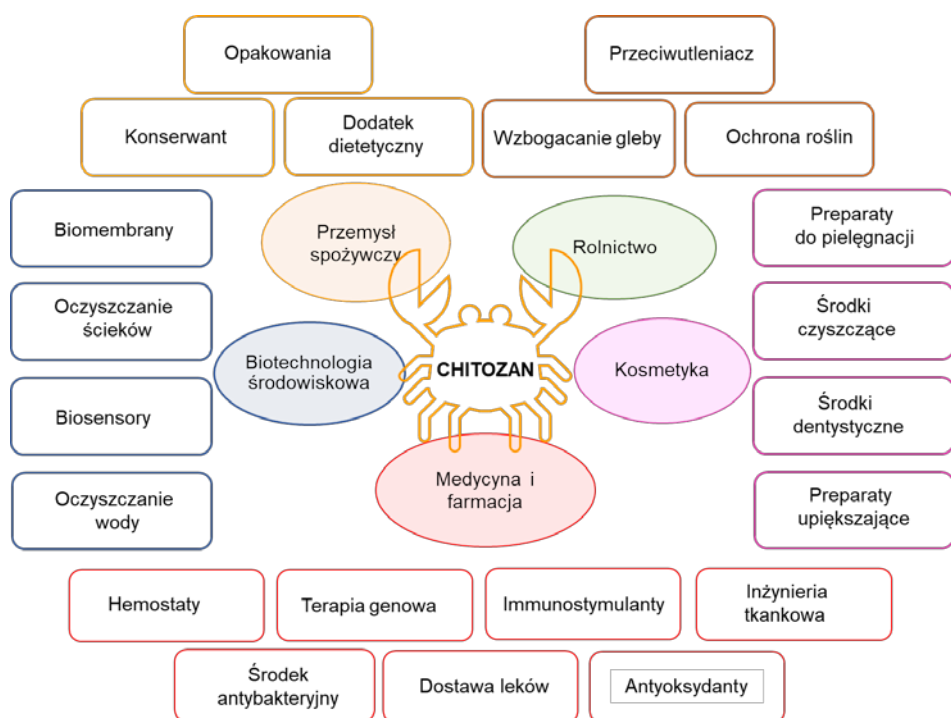
Chitozan ma dużą masę cząsteczkową i strukturę chemiczną podobną do celulozy. Jednak w pozycji C-2 chitozanu różnicą jest grupa -NH₂, a w celulozie grupa -OH. Dodatkowo chitozan posiada dodatnie ładunki jonowe, które umożliwiają wiązanie z ujemnie naładowanymi tłuszczami, lipidami, cholesterolem, jonami metali, białkami i makrocząsteczkami (Azuma i in., 2014; Ehrlich i in., 2018). Grupy hydroksylowe, jak również aminowe zwiększają reaktywność chitozanu, gdyż mogą łatwo reagować z różnymi grupami funkcyjnymi. W następstwie chitozan może być poddawany modyfikacjom, takim jak sieciowanie, szczepienie itp., co może dać efekt lepszej wydajności (Sheth i in., 2021). Chitozan posiada bardzo przydatne właściwości, takie jak biodegradowalność, biokompatybilność, nietoksyczność oraz zdolność do adsorpcji, dzięki czemu znalazł wiele zastosowań w rolnictwie, przemyśle, biotechnologii i biomedycynie oraz w oczyszczaniu ścieków (Hahn, Zibek, 2018; Park i in., 2010; Rinaudo, 2006).

Rocznie wytwarzane jest około 106 Mg odpadów z owoców morza, odpady te w większości są kompostowane lub przekształcane w paszę dla zwierząt i nawozy. Rocznie wytwarza się około 2000 Mg chitozanu, przy tym pochodzi on w większości z resztek skorup krewetek i krabów (Muñoz i in., 2018; Santos i in., 2020).

Chitozan ma bardzo szerokie zastosowanie ze względu na uniwersalność, biokompatybilność, biodegradowalność oraz niski koszt pozyskiwania. Na rysunku 14.2 przedstawiono możliwości zastosowania chitozanu (Bakshi i in., 2020; Morin-Crini i in., 2019; Pellis i in., 2022; Ramya i in., 2012; Sharifi-Rad i in., 2021; Zhang i in., 2021).

Materiał, jakim jest chitozan, można modyfikować fizycznie, przygotowując jego różne formy polimerowe, takie jak: proszek, nanocząstki (Debnath, 2018; Garavand i in., 2022; Rampino i in., 2013; Sharifi-Rad i in., 2021), kulki żelowe (Bai, Wu, 2022; Goudali i in., 2020; Qu, Luo, 2020), membrany (Zhang i in., 2019), gąbka

(Zhang i in., 2019), plaster miodu (Deng i in., 2020; Ma i in., 2018), włókna (Ilyas i in., 2022) i biowęgiel (Chen i in., 2022; Gao i in., 2022).



Rysunek 14.2. Zastosowanie chitozanu

Chitozan stosowany jest w przemyśle spożywczym jako dietetyczny dodatek do żywności lub jako suplement diety w walce z otyłością ze względu na jego zdolność do wiązania się z tłuszczem (Ramya i in., 2012). Wykorzystywany jest jako aktywny materiał opakowaniowy do żywności, ponieważ posiada odpowiednie właściwości przeciwbakteryjne oraz wydłuża okres przydatności do spożycia (Cazon i in., 2017). Chitozan jest stosowany jako naturalny środek konserwujący mięso, owoce, warzywa oraz napoje, który zapobiega rozwojowi grzybów i utracie wartości odżywczych (Duan i in., 2019; Rocha i in., 2017). Chitozan ze względu na interakcję grup aminowych ze ścianami komórkowymi drobnoustrojów powoduje ich śmierć poprzez mechanizmy lizy komórek (Duan i in., 2019). Natomiast kulki hydrożelowe na bazie chitozanu znalazły szerokie zastosowanie w sektorach spożywczym i rolniczym, w celu dostarczenia substancji odżywczych, probiotyków i unieruchomienia enzymów (Qu i in., 2020).

Chitozan znalazł szerokie zastosowanie biomedyczne i farmaceutyczne, jednym z nich jest wykorzystanie go do syntezy wielu funkcjonalnych opatrunków, które stosowane są na każdym etapie gojenia się ran, od ułatwiania krzepnięcia krwi po przebudowę. Zauważono, że chitozan jest kompatybilny z wieloma lekami, co dało możliwość zastosowania opatrunków chitozanowych w celu dostarczania

szerokiej gamy strukturalnie różnych biomolekuł, które wspomagają gojenie się ran (Guebitz i in., 2021). Jako naturalny polisacharyd chitozan był badany pod kątem zastosowania jako nośnika systemu dostarczania leków, ze względu na jego doskonałą biokompatybilność, biodegradowalność, charakterystykę polikationową, bioadhezję, bakteriostrazę i prostotę modyfikacji. Stworzono między innymi rozwiązania, na bazie chitozanu, do regeneracji kości i naprawy zębów (Liu i in., 2022). Ze względu na kationowy charakter umożliwia on silne przyleganie do błony śluzowej i jest wykorzystywany do dostarczania ugrupowań aktywnych do okrężnicy, na przykład w celu leczenia nieswoistego zapalenia jelit (Kulkarni i in., 2022). Chitozan aktualnie budzi szerokie zainteresowanie w nanomedycynie, inżynierii biomedycznej i opracowywaniu nowych systemów uwalniania leków terapeutycznych. Ze względu na fakt, że nanocząstki chitosanu poprawiają biodostępność, zwiększają one specyficzność i czułość oraz obniżają toksyczność farmakologiczną leków (Sharifi-Rad i in., 2021).

Chitozan tworzy spontanicznie nierozpuszczalne w wodzie kompleksy z anionowymi polielektrolitami (Potaś i in., 2020), dlatego też jest wykorzystany jako adsorbent do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków (Mojiri i in., 2019; Zhang i in., 2019).

Chitozan jest drugim biopolimerem występującym powszechnie w naturze, może być prawdopodobnie materiałem przyszłości, będąc jednocześnie materiałem proekologicznym.

14.2. Chitozan jako adsorbent do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków

W ostatnich latach obserwuje się wzrost stosowania naturalnych biopolimerów. Jednym z nich jest chitozan, który można wykorzystać do usuwania zanieczyszczeń zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. W tabeli 14.1 przedstawiono zastosowanie chitozanu do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków. Barwniki takie jak błękit metylenowy czy oranż metylowy mogą być usuwane na chitozanie w różnej formie (Deng i in., 2020; Fan i in., 2022; Rathinam i in., 2018). Farmaceutyki takie jak lewofloksacyna i tetracyklina można usunąć z wody za pomocą chitozanu (Ahamad i in., 2020; Jiang i in., 2022). Badania potwierdziły także, że chitozan ma zdolność usuwania jonów metali ciężkich ze środowiska (Dakroury i in., 2021; Goudali i in., 2020; Zhang i in., 2019).

Specyfika budowy chitozanu, czyli niejednorodność tego polimeru, jest spowodowana obecnością jednostek acetyloglukozaminy i glukozaminy. Występujące grupy aminowe silnie reagują z jonami metali. Atomy azotu zawierające wolne dublety elektronowe mogą reagować z kationami metali. Oznacza to, że grupy aminowe są odpowiedzialne za wychwyt kationów metali na drodze mechanizmu chelatującego. Jednak trzeba zauważyć, że grupy aminowe łatwo protonują w roztworach kwaśnych. Stąd protonowanie tych grup aminowych może uaktywniać przyciąganie elektrostatyczne związków anionowych, w tym anionów metali (Gibbs i in., 2003; Guibal, 2004).

Tabela 14.1. Materiały sorpcyjne na bazie chitozanu stosowane do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków

Zanieczyszczenia	Stężenie początkowe mg/l	Modyfikacje	Pojemność adsorpcyjna mg/g	Literatura
Antymon, Sb	1000	biowęgiel z <i>Ficus microcarpa</i>	10,0	Chen i in., 2022
	1000	biowęgiel z <i>Ficus microcarpa</i> /chitozan	168,0	Chen i in., 2022
Fluor, F	10	kulki żelowe chitozanu	27,78	Goudali i in., 2020
	10	usieczony chitozan kulki żelowe	40,0	Goudali i in., 2020
Cez, Cs ⁺	100	kompozyt chitozan/ZrO ₂	124,6	Dakroury i in., 2021
Chrom, Cr ³⁺	400	kompozyt chitozanu/biowęgiel szczepiony poli(kwasem akrylowym)	312,5	Zhang i in., 2019
Chrom, Cr ⁶⁺	50-150	biokompozyt chitozan/lizozym	216,0	Rathinam i in., 2018
Cynk, Zn ²⁺	2-50 mM	kompozyt biowęgiel/chitozan/glinka	134,3	Arabyarmohammadi i in., 2018
	400	kompozyt chitozanu/biowęgiel szczepiony poli(kwasem akrylowym)	114,94	Zhang i in., 2019
	100	skorupy krewetek	24,39	Bahadir i in., 2023
Kadm, Cd ²⁺	400	kompozyt chitozanu/biowęgiel szczepiony poli(kwasem akrylowym)	370,37	Zhang i in., 2019
Kobalt, Co ²⁺	1-9	gąbka chitozan/grafen	224,8	Zhang i in., 2019
	100	kompozyt chitozan/ZrO ₂	111,1	Dakroury i in., 2021
	400,0	kompozyt chitozanu/biowęgiel szczepiony poli(kwasem akrylowym)	135,14	Zhang i in., 2019
Mangan, Mn ²⁺	400	kompozyt chitozanu/biowęgiel szczepiony poli(kwasem akrylowym)	138,89	Zhang i in., 2019
Miedź, Cu ²⁺	200	membrany warstwowe	276,2	Zhang i in., 2019
	–	biowęgl akrylowego z chitozanem i kwasem etylenodiaminotetraoctowym	678,04	Fan i in, 2022
	2-50 mM	kompozyt biowęgiel/chitozan/glinka	121,5	Arabyarmohammadi i in., 2018
	400	kompozyt chitozanu/biowęgiel szczepiony poli(kwasem akrylowym)	111,11	Zhang i in., 2019
	1000	chitozan	462,0	Jiang i in., 2022

Cd. Tabeli 14.1

Zanieczyszczenia	Stężenie początkowe mg/l	Modyfikacje	Pojemność adsorpcyjna mg/g	Literatura
Nikiel, Ni ²⁺	1-9	gąbka chitozan/grafen	423,7	Zhang i in., 2019
	400	kompozyt chitozanu/biowęgla szczepiony poli(kwasem akrylowym)	99,01	Zhang i in., 2019
Ołów, Pb ²⁺	–	biowęgla akrylowego z chitozanem i kwasem etylenodiaminotetraoctowym	1105,78	Fan i in., 2022
	400	kompozyt chitozanu/biowęgla szczepiony poli(kwasem akrylowym)	476,19	Zhang i in., 2019
	2-50 mM	kompozyt biowęgla/chitozan/glinka	336,0	Arabyarmohammadi i in., 2018
	1000	chitozan	934,0	Jiang i in., 2022
Żelazo, Fe ²⁺	1000	chitozan	270,0	Jiang i in., 2022
Błękit brylantowy	100	chitozan	814,27	Zhang i in., 2020
Błękit metylenowy	–	plaster miodu	1599,03	Deng i in., 2020
	–	biowęgla akrylowego z chitozanem i kwasem etylenodiaminotetraoctowym	590,72	Fan i in., 2022
Oranż metylowy	100-300	biokompozyt chitozan/lizozym	435,0	Rathinam i in., 2018
	10-800	chitozan magnetyczny/Fe ₃ O ₄	425,0	Tanhaei i in., 2020
Tartrazyna	100	chitozan	1065,55	Zhang i in., 2020
Żółcień pomarańczowa	100	chitozan	432,98	Zhang i in., 2020
Diklofenak	1-3	usieczowanego magnetycznie chitozanu/biowęgla	22,1	Mojiri i in., 2019
Ibuprofen	1-3	usieczowanego magnetycznie chitozanu/biowęgla	21,2	Mojiri i in., 2019
Naproksen	1-3	usieczowanego magnetycznie chitozanu/biowęgla	33,3	Mojiri i in., 2019
Cyprofloksacyna	160	kulki hydrożelowe chitozanu/biowęgla	76,0	Afzal i in., 2018
Lewofloksacyna	100	chitozan	26,0	Jiang i in., 2022
Sulfametoksazol	100	chitozan	67,0	Jiang i in., 2022
Tetracyklina	60	nanokompozyt chitozan/tiobarbituryn kwas/dialdehyd malonowy/Fe ₃ O ₄	215,31	Ahamad i in., 2020
Tetracyklina	100	chitozan	22,0	Jiang i in., 2022

Do usunięcia fluoru z wody wykorzystano dwie postacie chitozanu, mianowicie kulki żelowe i usieciowane aldehydem glutarowym kulki żelowe, które aplikowano w reaktorze wsadowym. W badaniach określono zdolność adsorpcyjną w zależności od stężenia początkowego fluoru, masy adsorbentu, pH roztworu oraz czasu kontaktu. Uzyskano lepszy stopień usunięcia fluoru na usieciowanych kulkach żelowych, tj. 72 % po 30 minutach kontaktu. Badania kinetyczne wykazały, że adsorpcja przebiega według modelu pseudopierwszego rzędu i została opisana modelem Langmuira (Goudali i in., 2020).

Chitosan został wykorzystany do usuwania miedzi Cu(II) ze ścieków poprzez naprzemienne układanie warstw elektroprzędzenie/elektrozpylenie chitozanu. Autorzy uzyskali przy trzech warstwach chitosanu maksymalną wielkość adsorpcji równą 276,2 mg/g w ciągu 60 minut dla początkowego stężenia Cu(II) równego 100 mg/l. Kinetyka adsorpcji membrany chitozanu dobrze odpowiada modelowi pseudodrugiego rzędu, co wskazuje na dominację reakcji chemicznych w procesie adsorpcji Cu(II) (Zhang i in., 2019).

Do usuwania kobaltu Co^{2+} i niklu Ni^{2+} z wody zastosowano gąbki kompozytowe chitozan/tlenek grafenu o małej gęstości. Uzyskano gąbkę warstwową, która wykazywała się dobrą pamięcią kształtu pod wpływem wody oraz okazała się dobrym adsorbentem w stosunku do Co^{2+} i Ni^{2+} . Uzyskano odpowiednio wielkość adsorpcji 224,8 mg/g i 423,7 mg/g. Dodatkowo przeprowadzono badania desorpcji, które wykazały, że kompozyt można regenerować roztworem HCl, uzyskując skuteczność regeneracji przekraczającą 80 % w kolejnych pięciu cyklach (Zhang i in., 2019).

Przeprowadzono eksperymenty sorpcji antymonu Sb(III) na biowęglu (BC) i biowęglu z dodatkiem chitozanu (CHBC) pochodzącym z gałęzi *Ficus microcarpa*. Wyniki wykazały, że dodatek chitozanu na powierzchni biowęglu zwiększył ilość grup funkcyjnych (np. $-\text{NH}_2$ i $-\text{OH}$). Uzyskano maksymalne pojemności sorpcyjne w stosunku do Sb(III) na biowęglach BC i CHBC, odpowiednio 10 mg/g i 168 mg/g, co wskazało, że modyfikacja chitozanem była bardzo skuteczna. Stwierdzono, że mechanizmy sorpcji Sb(III) na CHBC obejmowały oddziaływanie elektrostatyczne, chelatowanie, kompleksowanie powierzchni, oddziaływanie π - π i wiązanie wodorowe (Chen i in., 2022).

W badaniach udowodniono także potencjał biowęglu modyfikowanego chitozanem do usuwania zanieczyszczeń z wody. Badacze przygotowali porowaty węgiel z biomasy odpadów bawełnianych metodą modyfikacji kwasowo-zasadowej. Następnie zmodyfikowany biowęgiel połączono z hydrożelem na bazie akrylu poprzez polimeryzację rodnikową i wytworzono kompozyt hydrożelu na bazie biowęglu akrylowego (CS/EDTA/CBC) z chitozanem i kwasem etylenodiaminotetraoctowym. Uzyskano wysoką zdolność adsorpcyjną w stosunku do ołowiu Pb^{2+} równą 1105,78 mg/g, miedzi Cu^{2+} równą 678,04 mg/g oraz błękitu metylowego MB równą 590,72 mg/g. Dla adsorpcji wyznaczono izotermy Langmuira, a proces przebiegał zgodnie z modelem kinetycznym pseudodrugiego rzędu, co wskazuje, że adsorpcja jest adsorpcją jednowarstwową. Określono, że etapem ograniczającym szybkość jest reakcja chelatowania chemicznego, natomiast stwierdzono, że głównymi

mechanizmami reakcji adsorpcji jest kompleksowanie powierzchni i przyciąganie elektrostatyczne (Fan i in., 2022).

Przeprowadzono badania nad kompozytem chitozanu, nanoglinki i biowęgla w celu eliminacji jonów metali Cu, Pb i Zn w środowisku wodnym. Przeprowadzone badania wykazały, że najlepiej adsorbował się ołów, cynk, a najsłabiej miedź (tab. 14.1). Dopasowano izotermy adsorpcji dla Cu^{2+} i Zn^{2+} do modelu Freundlicha, natomiast izotermę dla Pb^{2+} najlepiej reprezentował model Temkina. W badaniu wykazano, że zdolność adsorpcji rośnie wraz ze wzrostem temperatury, wskazało to na endotermiczny charakter procesu adsorpcji (Arabyarmohammadi i in., 2018).

Zbadano wysoce wydajny i selektywny do metali ciężkich kompozyt chitozanu i biowęgla szczepionego poli(kwasem akrylowym) (PAA/CTS/BC). Wyniki badań dobrze opisuje model Langmuira, a kompozyt wykazuje silnie selektywną adsorpcję, w stosunku do badanych metali w kolejności $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Autorzy sugerują, że głównym mechanizmem usuwania metali jest kompleksowanie powierzchni poprzez kompleksy sfery wewnętrznej z grupami karboksylowymi, hydroksylowymi lub aminowymi. Dodatkowo zaobserwowano, że ważnym mechanizmem adsorpcji Cr^{3+} , przez kompozyt PAA/CTS/BC, było wytrącanie powierzchniowe. Badacze proponują zastosowanie tego kompozytu do oczyszczania ścieków z obróbki metali (Zhang i in., 2019).

W badaniach wykorzystano chitozan wytworzony metodą deacetylacji hydrotermalnej z chityny na bazie *Trypoxylus dichotomus* do usuwania wybranych metali ciężkich i antybiotyków. Uzyskano wyższe zdolności adsorpcyjne dla metali ciężkich: Cu^{2+} , Fe^{3+} i Pb^{2+} , odpowiednio wynosiły one 462 mg/g, 270 mg/g i 934 mg/g. Natomiast w przypadku antybiotyków uzyskano dużo niższe wartości dla lewofloksacyny – 26 mg/g, chlorowodorku tetracykliny – 22 mg/g i sulfametoksazolu – 67 mg/g. Proces adsorpcji opisano za pomocą kinetyki pseudodrugiego rzędu, a izotermy opisano za pomocą modelu Langmuira. Autorzy wykazali proces jako jednorodną chemisorpcję jednowarstwową (Jiang i in., 2022).

Chitozan stosowano również do usuwania barwników z wody i ścieków, w jednym z takich badań usuwano błękit metylenowy na mezoporowatym węglu, pochodzącym z chitozanu ze ścieków. Wyniki wykazały, że ten biosorbent ma bardzo wysoką wydajność w stosunku do usuwania tego barwnika, a maksymalna pojemność adsorpcji wyniosła 925,93 mg/g. Autorzy uzyskali również w warunkach przepływowych bardzo wysoki stopień usunięcia błękitu metylenowego – 93,4 % przy natężeniu przepływu ścieków równym 250 l/g h (Jin i in., 2018). W innym badaniu zastosowano chitozan do usunięcia z roztworu wodnego trzech barwników: błękitu brylantowego (BB), żółcieni pomarańczowej (SY) i tartrazyny (TT). Wyniki badań wykazały różnice w zdolności adsorpcji barwników, w przypadku błękitu brylantowego zdolność adsorpcji wahała się od 406,19 mg/g do 814,27 mg/g, żółcieni pomarańczowej na poziomie od 924,88 mg/g do 432,98 mg/g, natomiast dla tartrazyny od 611,27 mg/g do 1065,55 mg/g (Zhang i in., 2020). Badano chitozan magnetyczny, w którym rolę części magnetycznej pełniły nanocząstki rdzenia węgiel- Fe_3O_4 , do usuwania oranżu metylenowego z roztworów wodnych. Wyniki badań wykazały

szybłą adsorpcję oranżu metylowego w szerokim zakresie pH 3-11, uzyskano maksymalną pojemność adsorpcyjną równą 425 mg/g. Wyniki kinetyki adsorpcji wykazały, że mechanizm adsorpcji lepiej opisuje równanie pseudodrugiego rzędu (Tanhai i in., 2020).

Materiał, jakim jest chitozan, był stosowany do usuwania z wody farmaceutyków. Jednymi z najczęściej stosowanych związków są leki przeciwbólowe i przeciwzapalne. Wśród nich diklofenak, ibuprofen i naproksen, który usuwano na kompozycie chitozan/biowęgla usieciowanym magnetycznie z roztworu wodnego. Na podstawie wyników stwierdzono, że przy początkowym stężeniu mikrozanieczyszczeń wynoszącym 2,5 mg/l usunięto 96,4 % diklofenaku, 98,8 % ibuprofenu i 95,2 % naproksenu. Przeprowadzone obliczenia pokazały, że zarówno model Langmuira, jak i Freundlicha opisują dobrze adsorpcje tych zanieczyszczeń na tak modyfikowanym biowęglu. Przeprowadzona desorpcja wykazała, że usieciowany magnetyczny chitozan/biowęgla może być stosowany przynajmniej przez osiem cykli adsorpcji i desorpcji (Mojiri i in., 2019).

Badano możliwości usuwania cyprofloksacyny z roztworów wodnych z użyciem kulek hydrożelowych chitozanu/biowęgla (CBHB). Wyniki badań wykazały, że maksymalna sorpcja wynosiła > 76 mg/g adsorbentu przy stężeniu początkowym równym 160 mg/l. Adsorpcja była zgodna z modelem Langmuira i przebiegała zgodnie z mechanizmem drugiego rzędu z wiodącą rolą dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej i dyfuzji zewnętrznej. Autorzy wykazali mieszany mechanizm usuwania cyprofloksacyny poprzez oddziaływanie π - π donor elektronów-akceptor, wiązania wodorowe i oddziaływania hydrofobowe (Afazal i in., 2018). Z kolei do usuwania tetracykliny wykorzystano nanokompozyt magnetyczny, który wytworzono z użyciem chitozanu, kwasu tiobarbiturowego, dialdehydu malonowego i nanocząstek Fe_3O_4 . Wytworzony nanokompozyt miał strukturę mezoporowatą, o dużej powierzchni właściwej wynoszącej 376 m²/g i objętości porów 0,3828 cm³/g. Maksymalną zdolność adsorpcyjną uzyskano przy stężeniu wyjściowym tetracykliny 60 mg/l, wynosiła ona 215,31 mg/g. Na podstawie wyników badań autorzy wykazali dobre dopasowanie izoterm do modelu Langmuira i pseudodrugiego rzędu kinetyki adsorpcji (Ahamad i in., 2020).

Podsumowanie

Z przeglądu wynika, że chitozan ma szerokie perspektywy do usuwania metali ciężkich, barwników i związków farmaceutycznych. Stanowi ciekawy materiał ze względu na różne formy i modyfikacje, takie jak: kulki żelowe, gąbki, plaster miodu, usieciowany chitozan, kompozyt czy biowęgla. Ważnym aspektem jest zagospodarowanie chitozanu odpadowego i jego recykling, co wpisuje się zdecydowanie w zrównoważony rozwój. Jednocześnie stanowi on bezpieczny dla środowiska sorbent o dużym potencjale zastosowań i możliwościach wielokrotnego wykorzystania.

Adsorpcja zanieczyszczeń na chitozanie oraz jego modyfikacjach zachodzi przy udziale różnych mechanizmów, takich jak: oddziaływania elektrostatyczne,

chelatowanie, kompleksowanie powierzchni, oddziaływanie π - π i wiązanie wodorowe (Chen i in., 2022; Fan i in., 2022; Zhang i in., 2019).

Chitozan ma wiele zalet, takich jak nietoksyczność, łatwość obróbki i przygotowania, duża zdolność adsorpcyjna i regeneracji, przyjazność dla środowiska, co wskazuje, że może być skutecznym adsorbentem do oczyszczania wody i ścieków.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Afzal, M.Z., Sun, X.F., Liu, J., Song, C., Wang, S.G., Javed, A. (2018), Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads, *Sci. Total Environ.*, 639, 560-569.
2. Ahamad, T., Naushad, M., Al-Shahrani, T., Al-Hokbany, N., Alshehri, S.M. (2020), Preparation of chitosan based magnetic nanocomposite for tetracycline adsorption: Kinetic and thermodynamic studies, *Inter. J. Biol. Macromol.*, 147, 258-267.
3. Arabyarmohammadi, H., Darban, A.K., Abdollahy, M., Yong, R., Ayati, B., Zirakjou, A., van der Zee, S.E. (2018), Utilization of a novel chitosan/clay/biochar nanobiocomposite for immobilization of heavy metals in acid soil environment, *J. Polym. Environ.*, 26, 2107-2119.
4. Azuma, K., Ifuku, S., Osaki, T., Okamoto, Y., Minami, S. (2014), Preparation and biomedical applications of chitin and chitosan nanofibers, *J. Biomed. Nanotech.*, 10(10), 2891-2920.
5. Bahadır, T., Gök, G., Çelebi, H., Şimşek, İ., Gök, O. (2023), Seafood wastes as an attractive biosorbent: Chitin-based shrimp shells, *Water, Air, & Soil Pollut.*, 234(3), 145.
6. Bai, Y., Wu, W. (2022), The neutral protease immobilization: Physical characterization of sodium alginate-chitosan gel beads, *App. Biochem. Biotech.*, 194(5), 2269-2283.
7. Bakshi, P.S., Selvakumar, D., Kadirvelu, K., Kumar, N.S. (2020), Chitosan as an environment friendly biomaterial – A review on recent modifications and applications, *Inter. J. Biol. Macromol.*, 150, 1072-1083.
8. Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M.H., Tahir, A.A., Pervez, A., Haroon, H., Mahmood, Q. (2013), Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater – A review, *J. Hazard. Mater.*, 263, 322-333.
9. Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J.A., Vázquez, M. (2017), Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review, *Food Hydrocolloids*, 68, 136-148.
10. Chatelet, C., Damour, O. and Domard, A. (2001), Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films, *Biomaterials*, 22(3), 261-268.
11. Chen, H., Gao, Y., El-Naggar, A., Niazi, N.K., Sun, C., Shaheen, S.M., Hou, D., Yang, X., Tang, Z., Liu, Z., Hou, H. (2022), Enhanced sorption of trivalent antimony by chitosan-loaded biochar in aqueous solutions: characterization, performance and mechanisms, *J. Hazard. Mat.*, 425, 127971.
12. Chen, T., Luo, L., Deng, S., Shi, G., Zhang, S., Zhang, Y., Deng, O., Wang, L., Zhang, J., Wei, L. (2018), Sorption of tetracycline on H₃PO₄ modified biochar derived from rice straw and swine manure, *Bioresour. Technol.*, 267, 431-437.

13. Dakroury, G.A., Ali, S.M., Hassan, H.S. (2021), Assessment of adsorption performance of chitosan/ZrO₂ biosorbent composite towards Cs(I) and Co(II) metal ions from aqueous solution, *J. Pol. Res.*, 28(10), 385.
14. Debnath, S.K., Saisivam, S., Debanth, M., Omri, A. (2018), Development and evaluation of Chitosan nanoparticles based dry powder inhalation formulations of Prothionamide, *PloS one*, 13(1), e0190976.
15. Deng, W., Tang, S., Zhou, X., Liu, Y., Liu, S., Luo, J. (2020), Honeycomb-like structure-tunable chitosan-based porous carbon microspheres for methylene blue efficient removal, *Carbohydr. Polym.*, 247, 116736.
16. Duan, C., Meng, X., Meng, J., Khan, M.I.H., Dai, L., Khan, A., An, X., Zhang, J., Huq, T., Ni, Y. (2019), Chitosan as a preservative for fruits and vegetables: A review on chemistry and antimicrobial properties, *J. Biores. Biopr.*, 4(1), 11-21.
17. Ehrlich, H., Shaala, L.A., Youssef, D.T., Żółtowska-Aksamitowska, S., Tsurkan, M., Galli, R., Meissner, H., Wysokowski, M., Petrenko, I., Tabachnick, K.R., Ivanenko, V.N. (2018), Discovery of chitin in skeletons of non-verongiid Red Sea demosponges, *PloS one*, 13(5), e0195803.
18. Fan, X., Wang, X., Cai, Y., Xie, H., Han, S., Hao, C. (2022), Functionalized cotton charcoal/chitosan biomass-based hydrogel for capturing Pb²⁺, Cu²⁺ and MB, *J. Hazard. Mat.*, 423, 127191.
19. Gao, N., Du, W., Zhang, M., Ling, G., Zhang, P. (2022), Chitosan-modified biochar: Preparation, modifications, mechanisms and applications, *Inter. J. Biol. Macromol.*, 209, 31-49.
20. Garavand, F., Cacciotti, I., Vahedikia, N., Rehman, A., Tarhan, Ö., Akbari-Alavijeh, S., Shaddel, R., Rashidinejad, A., Nejatian, M., Jafarzadeh, S., Azizi-Lalabadi, M. (2022), A comprehensive review on the nanocomposites loaded with chitosan nanoparticles for food packaging, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 62(5), 1383-1416.
21. Gibbs, G., Tobin, J.M., Guibal, E. (2003), Sorption of Acid Green 25 on chitosan: Influence of experimental parameters on uptake kinetics and sorption isotherms, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90(4), 1073-1080.
22. Goudali, O., el Kaim Billah, R., Agunaou, M., el Azhar, M., Soufiane, A. (2020), Comparative study of adsorption of fluoride ions on chitosan gel beads and cross-linked chitosan gel beads, *Egypt. J. Chem.*, 63(11), 4253-4259.
23. Guebitz, G.M., Pellis, A., Nyanhongo, G.S. (2021), Delivery of biomolecules using chitosan wound dressings. W: R. Jayakumar, M. Prabakaran (Eds), *Chitosan for Biomaterials IV: Biomedical Applications*, Springer, Cham, 447-467.
24. Guibal, E. (2004), Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review, *Sep. Purif. Technol.*, 38(1), 43-74.
25. Hahn, T., Tafi, E., Paul, A., Salvia, R., Falabella, P., Zibek, S. (2020), Current state of chitin purification and chitosan production from insects, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 95(11), 2775-2795.
26. Hahn, T., Zibek, S. (2018), Sewage Polluted Water Treatment via Chitosan: A Review. W: R.S. Dongre (Ed.), *Chitin-Chitosan: Myriad Functionalities in Science and Technology*, 119.
27. Herrera, K., Morales, L.F., López, J.E., Montoya-Ruiz, C., Muñoz, S., Zapata, D., Saldarriaga, J.F. (2023), Biochar production from tannery waste pyrolysis as a circular economy strategy for the removal of emerging compounds in polluted waters, *Biomass Convers. Bioref.*, 1-14.
28. Huang, J., Zimmerman, A.R., Chen, H., Gao, B. (2020), Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater, *Environ. Pollut.*, 258, 113809, DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113809.
29. Iber, B.T., Kasan, N.A., Torsabo, D., Omuwa, J.W. (2022), A review of various sources of chitin and chitosan in nature, *J. Renew. Mater.*, 10(4), 1097.

30. Ilyas, R.A., Aisyah, H.A., Nordin, A.H., Ngadi, N., Zuhri, M.Y.M., Asyraf, M.R.M., Sapuan, S.M., Zainudin, E.S., Sharma, S., Abral, H., Asrofi, M. (2022), Natural-fiber-reinforced chitosan, chitosan blends and their nanocomposites for various advanced applications, *Polymers*, 14(5), 874.
31. Jiang, Q., Han, Z., Li, W., Ji, T., Yuan, Y., Zhang, J., Zhao, C., Cheng, Z., Wang, S. (2022), Adsorption properties of heavy metals and antibiotics by chitosan from larvae and adult *Trypoxylus dichotomus*, *Carbohydr. Polym.*, 276, 118735.
32. Jin, Q., Li, Y., Yang, D., Cui, J. (2018), Chitosan-derived three-dimensional porous carbon for fast removal of methylene blue from wastewater, *RSC Advances*, 8(3), 1255-1264.
33. Kim, N., Park, M., Park, D. (2015), A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals, *Bioresour. Technol.*, 175, 629-632.
34. Kulkarni, N., Jain, P., Shindikar, A., Suryawanshi, P., Thorat, N. (2022), Advances in the colon-targeted chitosan based multiunit drug delivery systems for the treatment of inflammatory bowel disease, *Carbohydr. Polym.*, 288, 119351.
35. Kwarciak-Kozłowska, A., Madeła, M., Wrońska, M. (2018), Post-treatment of coke wastewater on activated carbons. W: *E3S Web of Conferences*, 44, EDP Sciences, 00088.
36. Lima, D.R., Hosseini-Bandegharaei, A., Thue, P.S., Lima, E.C., de Albuquerque, Y.R., dos Reis, G.S., Umpierrez, C.S., Dias, S.L., Tran, H.N. (2019), Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspec.*, 583, 123966.
37. Liu, Z., Wang, K., Peng, X., Zhang, L. (2022), Chitosan-based drug delivery systems: Current strategic design and potential application in human hard tissue repair, *Eur. Polym. J.*, 166, 110979.
38. Ma, H., Pu, S., Ma, J., Yan, C., Zinchenko, A., Pei, X., Chu, W. (2018), Formation of multi-layered chitosan honeycomb spheres via breath-figure-like approach in combination with co-precipitation processing, *Mater. Lett.*, 211, 91-95.
39. Madeła, M. (2000), Sorpcja i biodegradacja fenolu na węglach aktywnych, *Inż. Ochr. Środ.*, 3(3/4), 469-475.
40. Mahmoud, N.S., Ghaly, A.E., Arab, F. (2007), Unconventional approach for demineralization of deproteinized crustacean shells for chitin production, *Am. J. Biochem. Biotechnol.*, 3(1), 1-9.
41. Malesic-Eleftheriadou, N., Liakos, E.V., Evgenidou, E., Kyzas, G.Z., Bikiaris, D.N., Lambropoulou, D.A. (2022), Low-cost agricultural wastes (orange peels) for the synthesis and characterization of activated carbon biosorbents in the removal of pharmaceuticals in multi-component mixtures from aqueous matrices, *J. Molec. Liq.*, 368, 120795.
42. Mojiri, A., Andasht Kazeroon, R., Gholami, A. (2019), Cross-linked magnetic chitosan/activated biochar for removal of emerging micropollutants from water: Optimization by the artificial neural network, *Water*, 11(3), 551.
43. Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., Crini, G. (2019), Fundamentals and applications of chitosan, *Sustainable Agriculture Reviews* 35, 49-123.
44. Muñoz, I., Rodríguez, C., Gillet, D., Moerschbacher, B.M. (2018), Life cycle assessment of chitosan production in India and Europe, *Inter. J. Life Cyc. Assess.*, 23, 1151-1160.
45. Muzzarelli, R.A. (2011), Chitin nanostructure in living organisms. W: N. Gupta (Ed.), *Chitin: Formation and Diagenesis*, Springer, Dordrecht, 1-34.
46. Park, B.K., Kim, M.M. (2010), Applications of chitin and its derivatives in biological medicine, *Inter. J. Molec. Sci.*, 11(12), 5152-5164.
47. Pellis, A., Guebitz, G.M., Nyanhongo, G.S. (2022), Chitosan: sources, processing and modification techniques, *Gels*, 8(7), 393.

48. Potaś, J., Szymańska, E., Winnicka, K. (2020), Challenges in developing of chitosan – based polyelectrolyte complexes as a platform for mucosal and skin drug delivery, *Eur. Poly. J.*, 140, 110020.
49. Qu, B., Luo, Y. (2020), Chitosan-based hydrogel beads: Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors – A review, *Inter. J. Biol. Macrom.*, 152, 437-448.
50. Rampino, A., Borgogna, M., Blasi, P., Bellich, B., Cesàro, A. (2013), Chitosan nanoparticles: Preparation, size evolution and stability, *Inter. J. Pharm.*, 455(1-2), 219-228.
51. Ramya, R., Venkatesan, J., Kim, S.K., Sudha, P.N. (2012), Biomedical applications of chitosan: An overview, *J. Biomater. Tiss. Eng.*, 2(2), 100-111.
52. Rathinam, K., Singh, S.P., Arnusch, C.J., Kashner, R. (2018), An environmentally-friendly chitosan-lysozyme biocomposite for the effective removal of dyes and heavy metals from aqueous solutions, *Carbohydr. Poly.*, 199, 506-515.
53. Rinaudo, M. (2006), Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Poly. Sci.*, 31(7), 603-632.
54. Rocha, M., Angelica, M., Coimbra, M.A., Nunes, C. (2017), Applications of chitosan and their derivatives in beverages: A critical review, *Curr. Op. Food Sci.*, 15, 61-69.
55. Santos, V.P., Marques, N.S., Maia, P.C., Lima, M.A.B.D., Franco, L.D.O., Campos-Takaki, G.M.D. (2020), Seafood waste as attractive source of chitin and chitosan production and their applications, *Inter. J. Molec. Sci.*, 21(12), 4290.
56. Sharifi-Rad, J., Quispe, C., Butnariu, M., Rotariu, L.S., Sytar, O., Sestito, S., Rapposelli, S., Akram, M., Iqbal, M., Krishna, A., Kumar, N.V.A. (2021), Chitosan nanoparticles as a promising tool in nanomedicine with particular emphasis on oncological treatment, *Can. Cell Inter.*, 21(1), 318.
57. Sheth, Y., Dharaskar, S., Khalid, M., Sonawane, S. (2021), An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: A review, *Sust. Eng. Technol. Assess.*, 43, 100951.
58. Shin, J., Kwak, J., Lee, Y.G., Kim, S., Choi, M., Bae, S., Lee, S.H., Park, Y., Chon, K. (2021), Competitive adsorption of pharmaceuticals in lake water and wastewater effluent by pristine and NaOH-activated biochars from spent coffee wastes: Contribution of hydrophobic and π - π interactions, *Environ., Poll.*, 270, 116244.
59. Tanhaei, B., Ayati, A., Iakovleva, E., Sillanpää, M. (2020), Efficient carbon interlayered magnetic chitosan adsorbent for anionic dye removal: Synthesis, characterization and adsorption study, *Inter. J. Biol. Macrom.*, 164, 3621-3631.
60. Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A.Z., Ibrahim, M.H., Tan, K.B., Gholami, Z., Amouzgar, P. (2014), Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review, *Carbohydr. Poly.*, 113, 115-130.
61. Younes, I., Rinaudo, M. (2015), Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications, *Marine Drugs*, 13(3), 1133-1174.
62. Zainol Abidin, N.A., Kormin, F., Zainol Abidin, N.A., Mohamed Anuar, N.A.F., Abu Bakar, M.F. (2020), The potential of insects as alternative sources of chitin: An overview on the chemical method of extraction from various sources, *Inter. J. Molec. Sci.*, 21(14), 4978.
63. Zhang, D., Li, N., Cao, S., Liu, X., Qiao, M., Zhang, P., Zhao, Q., Song, L., Huang, X. (2019), A layered chitosan/graphene oxide sponge as reusable adsorbent for removal of heavy metal ions, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 35(3), 463-470.
64. Zhang, L., Sellaoui, L., Franco, D., Dotto, G.L., Bajahzar, A., Belmabrouk, H., Bonilla-Petriciolet, A., Oliveira, M.L., Li, Z. (2020), Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: Analytical interpretation via multilayer statistical physics model, *Chem. Eng. J.*, 382, 122952.

65. Zhang, L., Tang, S., He, F., Liu, Y., Mao, W., Guan, Y. (2019), Highly efficient and selective capture of heavy metals by poly (acrylic acid) grafted chitosan and biochar composite for wastewater treatment, *Chem. Eng. J.*, 378, 122215.
66. Zhang, M., Haga, A., Sekiguchi, H., Hirano, S. (2000), Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm (*Bombyx mori*) pupa exuvia, *Inter. J. Biol. Macromol.*, 27(1), 99-105.
67. Zhang, X., Shi, X., Ma, L., Pang, X., Li, L. (2019), Preparation of chitosan stacking membranes for adsorption of copper ions, *Polymers*, 11(9), 1463.
68. Zhang, Z., Zhang, L., Li, C., Xie, X., Li, G., Hu, Z., Li, S. (2021), Research progress of chitosan-based biomimetic materials, *Marine Drugs*, 19(7), 372.

Potential of using chitosan to remove selected pollutants from water and wastewater

Abstract: In nature, one of the most widespread natural compounds is chitin, which is a major component of the cell wall of many fungi and forms the basis of the structure of insect exoskeletons and crustacean shells. Through alkaline hydrolysis of the acetamide groups, a cationic polysaccharide, chitosan, is obtained from chitin. Due to its versatility, biocompatibility, biodegradability and low cost, chitosan has a very wide range of applications. Chitosan is used in the food industry as a dietary food additive or as a dietary supplement. It has a wide range of biomedical and pharmaceutical applications, being used in dressings, as a drug carrier also its antibacterial and antifungal properties have allowed it to be used in cosmetics, cleaning products or toothpaste. The possibilities of chitosan as an adsorbent for removing contaminants from water and sewage were tested. Adsorption occurs using various mechanisms such as: electrostatic interactions, chelation, surface complexation, π - π interactions and hydrogen bonding. Considering sustainability, the management and recycling of waste chitosan is an important aspect of this. At the same time, it represents an environmentally safe sorbent with many advantages such as non-toxicity, ease of preparation, high adsorption and regeneration capacity, so it has great potential for applications and reusability.

Keywords: water, chitosan, biosorbent, composite, adsorption, contaminants

Rozdział 15

Utylizacja CO₂ w betonie poprzez mineralną karbonatyzację

Izabela MAJCHRZAK-KUCĘBA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
izabela.majchrzak-kuceba@pcz.pl

Streszczenie: W rozdziale przedstawiono stan wiedzy na temat utylizacji CO₂ w betonie z wykorzystaniem procesu mineralnej karbonatyzacji w odniesieniu do rozwoju technologii wychwytu i utylizacji CCU (*Carbon Capture and Utilization*). Proponowane obecnie ścieżki utylizacji CO₂ wychwyconego z energetyki i/lub innych gałęzi przemysłu obejmują głównie jego konwersję w paliwa, chemikalia oraz materiały budowlane. Produkcja paliw i chemikaliów na bazie CO₂ jest energochłonna i wymaga dużych ilości wodoru. Zdecydowanie mniej energochłonnym sposobem utylizacji CO₂ wydaje się mineralna karbonatyzacja, która obejmuje reakcję minerałów lub betonu z CO₂, w efekcie czego powstają obojętne stałe węglany. Oprócz minerałów do tworzenia węglanów w obecności CO₂ proponowane są także odpady bogate w tlenki wapnia i magnezu, m.in. z energetyki, produkcji stali czy przemysłu cementowego. W rozdziale przedstawiono potencjał, szanse i wyzwania związane z produkcją materiałów budowlanych takich jak cement czy beton przy jednoczesnym trwałym magazynowaniu w nich CO₂.

Słowa kluczowe: CO₂, CCU (ang. *Carbon Capture and Utilization*), CCUS (ang. *Carbon Capture and Storage/Utilization*), mineralna karbonatyzacja, cement, beton

Wprowadzenie

Emisje gazów cieplarnianych, w tym CO₂, wzbudzają wiele obaw ze względu na globalne ocieplenie i zmiany klimatyczne, na które wywierają one bezpośredni wpływ. Problem emisji CO₂ dotyczy nie tylko energetyki, ale także takich sektorów przemysłu jak przemysł chemiczny, petrochemiczny czy cementowy (Ebrahimi i in., 2017). Ten ostatni odpowiada za około 8 % całkowitej emisji CO₂ spowodowanej przez człowieka (Winnefeld i in., 2022), dlatego tak bardzo istotne jest, aby ograniczać emisję CO₂ związaną z produkcją cementowych materiałów budowlanych (Krämer, 2021).

Beton jest jednym z najczęściej wykorzystywanych zasobów ziemi, którego roczną produkcję na całym świecie szacuje się na 26 mld ton (Krämer, 2021). Z kolei produkcja cementu, głównego składnika betonu, w 2019 roku kształtowała się na poziomie 4,1 Gt (Ebrahimi i in., 2017). Prowadzone analizy cyklu życia (Younsi i in., 2022) wykazują, że produkcja cementu odpowiada za 65 % - 85 % emisji CO₂ pochodzącej z produkcji betonu (Younsi i in., 2022).

Najbardziej popularny wśród cementów – cement portlandzki, oparty na bazie krzemianów wapnia, produkowany jest z mieszaniny wapienia i gliny w piecach

obrotowych w temperaturze ok. 1450 °C (Ebrahimi i in., 2017). Jedna tona wypalonego produktu, tzw. klinkieru cementowego, uwalnia ok. 866 kg CO₂, w tym 60 % - 70 % pochodzi z dekarbonizacji wapienia, 20 % - 30 % ze spalania paliwa, a pozostała część z działalności cementowni (tj. energia elektryczna). A zatem dwie trzecie emisji CO₂ z produkcji cementu ma charakter procesowy, a tylko jedna trzecia związana jest ze stosowanym paliwem (Ebrahimi i in., 2017; Kim i in., 2023).

W celu złagodzenia światowego wzrostu emisji CO₂ Międzynarodowa Agencja Energetyczna ustaliła plan działania mający na celu zmniejszenie do 2050 roku przemysłowych emisji CO₂ do połowy poziomu z 2006 roku (Kim i in., 2023). Aby osiągnąć cele klimatyczne sformułowane w Porozumieniu paryskim, przemysł cementowy musi dążyć do znalezienia sposobów na znaczne ograniczenie emisji CO₂.

Drogą do ograniczenia emisji CO₂ związanych ze stosowanymi w procesie produkcji paliwami jest m.in. wykorzystanie wodoru jako paliwa czy produkcja klinkieru oparta na energii elektrycznej. Jednak zmiana sposobu dostaw energii do prowadzenia procesu nie wystarczy, aby przemysł cementowy stał się neutralny klimatycznie do 2050 roku, tym bardziej, że UE stale zwiększa wymagania dla branży cementowej. Istotne jest także to, iż od 2034 roku przemysł cementowy nie będzie miał dostępu do bezpłatnych uprawnień do emisji CO₂, a prawdopodobnie ceny uprawnień do emisji w przyszłości będą wzrastać (<https://zielonyrozwoj.pl/cementownie-chca-ccs-w-dekarbonizacji-ale-potrzebuj-wsparcia-w-ich-wdrazaniu-relacja/>).

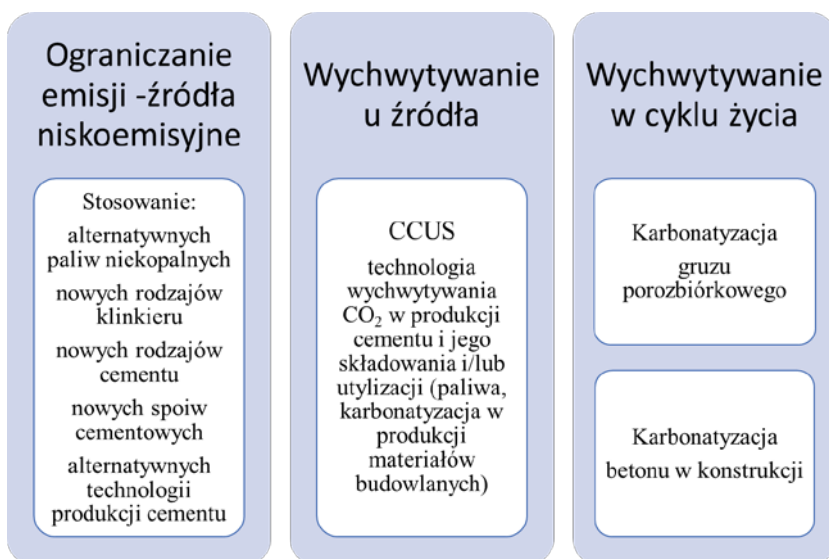
Według wielu (Ebrahimi i in., 2017; Kim i in., 2023; Krämer, 2021; Winnefeld i in., 2022; Younsi i in., 2022, <https://zielonyrozwoj.pl/cementownie-chca-ccs-w-dekarbonizacji-ale-potrzebuj-wsparcia-w-ich-wdrazaniu-relacja/>) pomimo proponowanych rozwiązań w kierunku zmniejszenia emisji CO₂ w przemyśle cementowym (poprawa efektywności energetycznej, stosowanie alternatywnych klinkierów) dekarbonizacja branży cementowej nie będzie możliwa bez wprowadzenia technologii CCUS – wychwytu, utylizacji/składowania CO₂ (ang. *Carbon Capture and Storage/Utilization*). Rozwój tej technologii w znacznym stopniu zależy od przyszłych cen uprawnień do emisji CO₂ (<https://zielonyrozwoj.pl/cementownie-chca-ccs-w-dekarbonizacji-ale-potrzebuj-wsparcia-w-ich-wdrazaniu-relacja/>). Technologia CCUS ma szansę stać się najważniejszym środkiem redukcji emisji CO₂ w przemyśle cementowo-betonowym (Zhang i in., 2024). W obszarze technologii utylizacji CO₂ szczególnie interesująca dla przemysłu cementowego jest mineralna karbonatyzacja, ponieważ nie tylko CO₂ zostaje związany w produkcie końcowym i tym samym długotrwale zagospodarowany, ale także cement portlandzki – najczęściej używany rodzaj cementu – może zostać zastąpiony innym, mniej emisyjnym (Krämer, 2021). W ostatnich latach coraz większą uwagę poświęca się mineralnej karbonatyzacji CO₂ w betonie (Zhang i in., 2024).

Oprócz uwzględniania emisji CO₂ wynikającej z produkcji betonu należy także brać pod uwagę pochłanianie CO₂ przez beton w wyniku jego karbonatyzacji. Pochłanianie CO₂ definiuje się jako ilość CO₂ związanego przez struktury betonu i wyraża jako masę związanego CO₂ na jednostkę powierzchni tej struktury. Analizy prowadzone przez Pade i Guimaraesa (2007) wykazały, że po 70 latach eksploatacji konstrukcje betonowe wiążą około 28 % emisji CO₂ z produkcji cementu.

15.1. Metody ograniczania emisji CO₂ w produkcji cementu i betonu

Metody ograniczania emisji CO₂ w produkcji cementu i betonu zebrane zostały na rysunku 15.1. Do najbardziej wydajnych sposobów obniżenia emisji CO₂ z produkcji cementu i betonu zaliczyć można: (1) wykorzystanie alternatywnych paliw niekopalnych, (2) stosowanie nowych rodzajów klinkieru, (3) częściowe zastąpienie klinkieru cementowego tzw. „uzupełniającym” materiałem cementowym (żużle, popioły lotne), (4) stosowanie nowych rodzajów cementu; zastosowanie innych spoiw cementowych niż cement portlandzki, (5) alternatywne technologie produkcji cementu, (6) alternatywne źródła energii do wypalania (Winnefeld i in., 2022; Younsi i in., 2022).

W związku z tym, iż sposoby te osiągnęły poziom, w którym dalsza poprawa nie jest już możliwa, proponuje się zastosowanie nowych sposobów ograniczania skutków emisji CO₂, do których zaliczyć można: (1) zastosowanie technologii CCUS – wychwytywania CO₂ u źródła, a następnie jego składowania lub utylizacji (produkcja paliw, chemikaliów, karbonatyzacja w produkcji wyrobów ze spoiw mineralnych), (2) zastosowanie technologii wychwytywania CO₂ w cyklu życia poprzez karbonatyzację betonu w konstrukcji lub też gruzu porożbiórkowego. Przyspieszona karbonatyzacja starego, rozebranego betonu lub innych materiałów zawierających wapń i magnez, które można następnie włączyć w nowych betonach, pozwala na uzyskanie nawet ujemnych emisji CO₂ i znaczne obniżenie śladu węglowego (Winnefeld i in., 2022).



Rysunek 15.1. Metody ograniczania emisji CO₂ w produkcji cementu i betonu

Monkman i MacDonald (2016) zidentyfikowali szereg podejść mających na celu zmniejszenie intensywności emisji produkowanego i stosowanego cementu. Zaproponowali oni m.in. ponowne wykorzystanie CO_2 w produktach betonowych poprzez ich obróbkę CO_2 przed zakończeniem procesu przetwarzania, na przykład na etapie utwardzania. W koncepcji Monkmana i MacDonalda (2016) CO_2 emitowany podczas produkcji cementu mógłby zostać po wychwyceniu wykorzystany jako surowiec do produkcji bloczków betonowych, co nie tylko pozwoliłoby na zagospodarowanie części emitowanego CO_2 , ale także wytworzenie przydatnego produktu budowlanego.

Mineralna karbonatyzacja jest zatem obiecującą metodą utylizacji CO_2 do wytwarzania produktów budowlanych i magazynowania CO_2 przez bardzo długi czas (Krämer, 2021).

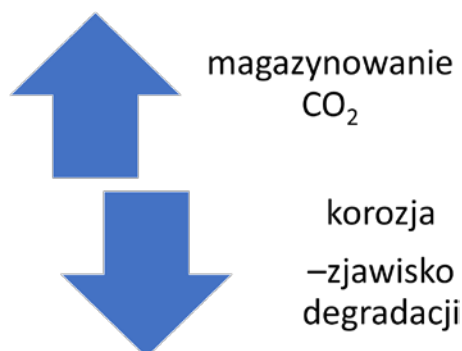
15.2. Naturalna i przyspieszona karbonatyzacja

Mineralna karbonatyzacja, zwana także mineralną sekwestracją CO_2 , jest w odniesieniu do technologii utylizacji CO_2 koncepcją, która w ostatnich latach cieszy się dużym zainteresowaniem w nauce, biznesie i polityce. W przeciwieństwie do większości innych procesów utylizacji CO_2 , takich jak chociażby produkcja paliw, jest ona procesem egzotermicznym, niewymagającym dostarczenia dodatkowej ilości energii do procesu (Krämer, 2021).

Karbonatyzacja jest naturalnym procesem wiązania CO_2 przez surowce mineralne i beton, pozwalającym na trwałe magazynowanie CO_2 . Karbonatyzację określić można także jako naturalny proces starzenia, podczas którego CO_2 z atmosfery przedostaje się do wnętrza sieci porów betonu i reaguje chemicznie z produktami hydratacji, tworząc głównie CaCO_3 .

Zjawisko karbonatyzacji betonu można rozpatrywać z dwóch przeciwstawnych punktów widzenia (rys. 15.2) w zależności od tego, jak rozważa się rolę reakcji chemicznych z udziałem CO_2 . Z punktu widzenia trwałości konstrukcji żelbetowych reakcje chemiczne pomiędzy CO_2 i produktami hydratacji mogą zainicjować korozję prętów zbrojeniowych poprzez obniżenie pH roztworu poniżej 10. Karbonatyzację uważa się wówczas za niekorzystne zjawisko degradacji, które skraca żywotność konstrukcji. Z kolei z punktu widzenia oddziaływania na środowisko reakcje chemiczne z udziałem CO_2 pozwalają na związanie CO_2 w betonie i tym samym trwałe jego magazynowanie. Karbonizacja jest wówczas uznawana za proces przyczyniający się do redukcji emisji CO_2 z produkcji betonu.

Podczas powstawania betonu w wyniku reakcji cementu portlandzkiego z wodą („hydratacja”) powstają uwodnione krzemiany wapnia (faza C-S-H; silnie budująca faza, która stanowi ok. 60 % produktów hydratacji w całkowicie przereagowanym cemencie) oraz wodorotlenek wapnia, który stanowi około 20 % produktów hydratacji, a którego obecność utrzymuje pH betonu powyżej 12,5, zapobiegając w ten sposób korozji stalowych zbrojeń.



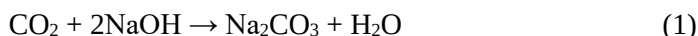
Rysunek 15.2. Zjawisko karbonatyzacji betonu

W okresie użytkowania betonu pochłania on CO₂ ze środowiska (naturalna karbonatyzacja), co zależy m.in. od stężenia CO₂ w powietrzu, temperatury powietrza, wilgotności względnej, porowatości i przepuszczalności betonu, a także zawartości CaO, który nie przeszedł jeszcze w węglany lub siarczany. W pierwszym etapie naturalnej karbonatyzacji wodorotlenek wapnia reaguje z CO₂, dając węglan wapnia, który może występować w postaci różnych odmian polimorficznych, tj. kalcyt, aragonit, wateryt oraz amorficzny CaCO₃. Powstanie węglanu wapnia powoduje spadek pH betonu do wartości równej 9. Dalsza karbonatyzacja prowadzi do zmiany innych hydratów, tj. częściowe odwapnienie hydratów krzemianu wapnia i rozkład etryngitu. Na koniec kalcyt, żel krzemionkowy, żel tlenku glinu i gips stanowią większą część betonu. Front karbonatyzacji przebiega w czasie od powierzchni do wnętrza, obniżając wartość pH, a kiedy dociera do zbrojenia stalowego nie jest już ono chronione przed korozją i może następować odpryskiwanie otuliny betonowej w obecności wilgoci (Winnefeld i in., 2022).

Chociaż beton ma ogromny potencjał pochłaniania CO₂, naturalna karbonatyzacja jest procesem bardzo powolnym i niepełnym. Europejskie Stowarzyszenie Cementu w swoim docelowym scenariuszu zerowych emisji netto CO₂ do 2050 roku szacuje, iż możliwe jest usuwanie jedynie 51 kg CO₂ na tonę cementu poprzez naturalną karbonatyzację materiałów budowlanych w środowisku zabudowanym. W tym samym scenariuszu wkład technologii CCUS w redukcję emisji CO₂, w tym karbonatyzacja mineralna, szacowany jest na około 280 kg CO₂ na tonę cementu (Winnefeld i in., 2022).

Mimo iż karbonatyzacja CO₂ zachodzi w sposób naturalny, proces ten trwa latami. Nowe ścieżki technologiczne pokazują, że proces ten można przyspieszyć do czasu reakcji rzędu kilku minut. Przyspieszona karbonatyzacja proponowana jest dla surowców mineralnych oraz dla różnego typu odpadów przemysłowych. CO₂ reaguje z krzemianami i minerałami tlenkowymi w nieorganiczne węglany, które z kolei można wykorzystać do produkcji materiałów budowlanych, takich jak cement, a tym samym również jako spoiwo do produkcji betonu (Krämer, 2021).

Krzemiany i minerały tlenkowe można znaleźć w różnych źródłach, takich jak odpady przemysłowe (popiół lotny, żużel z produkcji stali, zanieczyszczona gleba) oraz naturalne minerały (skały zasadowe i ultrazasadowe, takie jak bazalt, oliwin i serpentynit). Za źródło minerałów można również uznać pozostałości cementu lub pokruszony beton. Koncepcja recyklingu odgrywa tutaj kluczową rolę (Krämer, 2021). Podczas procesu zachodzą trzy główne reakcje:



Wszystkie trzy reakcje są egzotermiczne, co oznacza, że podczas procesu uwalniane jest ciepło, które może zostać potencjalnie wykorzystane. Innymi słowy, do reakcji nie jest potrzebny żaden dodatkowy wkład energii. Jest to znaczna różnica w porównaniu z większością innych sposobów utylizacji CO_2 , takich jak m.in. produkcja paliw. Niemniej jednak pamiętać należy, że dostarczanie CO_2 do procesu, czyli proces wychwytywania CO_2 z gazów odlotowych, oraz wstępne przygotowanie minerałów do procesu karbonatyzacji, takie jak mielenie, to energochłonne etapy wpływające na energochłonność całego procesu karbonatyzacji. Dla przykładu minerał oliwin reaguje z CO_2 pod wysokim ciśnieniem i temperaturą, co jest procesem bardziej energochłonnym niż reakcja minerałów z odpadów przemysłowych z CO_2 , która zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym i nie jest wymagana do niej podwyższona temperatura.

Proces przyspieszonej karbonatyzacji mineralnej może być szansą dla branży budowlanej, ponieważ oferuje obiecujący sposób wykorzystania CO_2 i trwałego związania go w nieorganicznych węglanach, które z kolei można wykorzystać do produkcji materiałów budowlanych. Proces ten określić można zrównoważonym pochłanianiem CO_2 , ponieważ powstałe węglany pozostają stabilne w okresach geologicznych (Krämer, 2021). Przyspieszoną mineralną karbonatyzację uważa się za zdecydowanie bardziej opłacalną od naturalnej karbonatyzacji, jeśli chodzi o kwestię redukcję emisji CO_2 .

Karbonatyzację w celu magazynowania CO_2 w cemencie lub betonie można prowadzić na różnych etapach powstawania betonu. Na etapie świeżego betonu można wtłaczać CO_2 do betonu podczas mieszania i dozowania składników (ang. *carbonation mixing*). Powstający w wyniku karbonatyzacji amorficzny CaCO_3 przyspiesza reakcję cementu i zwiększa wytrzymałość na ściskanie. Chociaż tylko niewielka część dodawanego CO_2 jest w ten sposób przechowywana w betonie, to uzyskane zwiększenie wytrzymałości betonu oferuje możliwość obniżenia zawartości cementu w betonie, a co za tym idzie – zmniejszenie śladu węglowego betonu.

Podobne podejście polega na składowaniu CO_2 w odpadowym zaczynie betonowym (ang. *concrete slurry waste*) powstającym w betoniarni podczas czyszczenia

betoniarek i późniejsze użycie zawiesiny jako dodatku podczas produkcji nowego betonu. Niestety ilość sekwestrowanego CO₂ tym sposobem jest ograniczona ze względu na niewielką dostępność tego materiału (Winnefeld i in., 2022).

Drugi rodzaj przyspieszonej karbonatyzacji proponowany jest podczas etapu utwardzania (ang. *carbonation curing*) i zwykle kojarzony jest z zagęszczaniem struktury porów. Składa się on z etapu wstępnego utwardzania, karbonatyzacji i końcowego utwardzania. Przyspieszona karbonatyzacja może potencjalnie wiązać znaczne ilości CO₂, jednak stopień wiązania CO₂ zależy od ilości CaO dostępnego w cemencie, który zazwyczaj powstaje w wyniku rozkładu CaCO₃. Zatem pozytywny wpływ tego rodzaju przyspieszonej karbonatyzacji na globalne ocieplenie wynika z mniejszego zużycia cementu i mniejszej produkcji betonu (Winnefeld i in., 2022).

Odpady betonowe pochodzące z rozebranych budynków stanowią znaczące źródło materiału ulegającego karbonatyzacji. W porównaniu do innych opcji recyklingu cementu część gruzu betonowego poddana karbonatyzacji daje możliwość długotrwałego składowania CO₂ w fazach mineralnych, zapewniając ujemną wartość emisji.

Karbonatyzacja świeżo hydratyzującego cementu polega na reakcji CO₂ z głównymi fazami krzemianu wapnia, w wyniku której powstają węglan wapnia i żel hydratu krzemianu. Reakcja zachodzi w fazie ciekłej, gdy jony Ca²⁺ z faz cementowych reagują z jonami CO₃²⁻ z zastosowanego gazu. Reakcja karbonatyzacji jest egzotermiczna.

Reakcję CO₂ z dojrzałą mikrostrukturą betonu rozpatruje się jako problem z trwałością tej struktury ze względu na skurcz, obniżone pH roztworu w porach i korozję wywołaną karbonatyzacją.

Reakcja karbonatyzacji zintegrowana z produkcją betonu, gdzie CO₂ reaguje ze świeżo hydratyzującym cementem, a nie z fazami hydratacji obecnymi w dojrzałym betonie nie ma takich samych skutków (Monkman, MacDonald, 2016).

Monkman i MacDonald (2016) przeprowadzili eksperyment na skalę przemysłową, podczas którego do mieszanego betonu wstrzyknięty został gazowy CO₂, który następnie wykorzystano do wytworzenia betonowych elementów muru. Celem była ocena potencjału wykorzystania betonu do sekwestracji CO₂ podczas produkcji przy minimalnych zakłóceniach w konwencjonalnym procesie produkcyjnym. Stwierdzono, że wtrysk CO₂ można zintegrować w ramach modernizacji konwencjonalnej linii do produkcji bloczków betonowych i uzyskać bloczki betonowe o zmniejszonym śladzie węglowym.

Ebrahimi i in. (2017) zbadali możliwość wykorzystania CO₂ do produkcji nowych „zielonych” materiałów budowlanych poprzez karbonatyzację odpadowego popiołu lotnego pochodzącego z energetyki. Z kolei Younsi i in. (2017) zaproponowali innowacyjne rozwiązanie polegające na wykorzystaniu wychwyconego CO₂ do produkcji betonu poprzez karbonatyzację popiołów lotnych i żużli wielkopieczowych, a następnie karbonatyzację uzyskanego betonu po wbudowaniu tzw. wychwytywanie w cyklu życia (Younsi i in., 2022).

15.3. Firmy i projekty w dziedzinie karbonatyzacji CO₂

Procesy karbonatyzacji CO₂ są bardzo obiecujące ze względu zarówno na możliwość trwałego magazynowania CO₂ i w ten sposób ograniczania jego emisji, jak i na możliwość wytwarzania cementu i betonu o mniejszym śladzie węglowym. Mimo iż wejście nowych technologii na rynek, jakim jest przemysł cementowo-betonowy, nie jest łatwym zadaniem, wiele firm podjęło pierwsze kroki i stało się prekursorami w tym obszarze (Krämer, 2021).

Firma Carbon8 Systems z Wielkiej Brytanii zajmuje się przetwarzaniem minerałów oraz odpadów przemysłowych zawierających wapń lub magnez, wykorzystując CO₂ wychwycony z elektrowni lub innych gałęzi przemysłu. Przetwarzanymi odpadami są: zanieczyszczona gleba, żużel z produkcji stali, pozostałości z pieców cementowych, osady z uzdatniania wody, piasek mułowy, wapno palone, pozostałości z kamieniołomów, popiół lotny, pył z pieca cementowego lub odpady wydobywcze. Powstałe w procesie węglany wykorzystywane są do produkcji lekkiego kruszywa, nawozów, betonu, zielonych pokryć dachowych lub innych tzw. „zielonych” materiałów budowlanych. Firma przetestowała ponad 120 różnego typu odpadów. Proces pod nazwą Accelerated Carbonation Technology (ACT) jest opatentowany i trwa zaledwie 15 minut. Podczas jego przebiegu minerały lub odpady są nasycane CO₂ poprzez bębnowanie materiału w obecności wilgoci. Podczas obróbki reaktywne składniki ośrodka przeznaczonego do nasycania są aktywowane mechanicznie poprzez dokładne wymieszanie. Produkty reakcji są następnie usuwane w celu odsłonięcia nowej powierzchni reaktywnej.

Jeden z trzech zakładów produkcyjnych firmy Carbon8 Systems znajduje się w Brandon w hrabstwie Suffolk i produkuje kruszywa, wykorzystując m.in. odpady niebezpieczne ze spalania komunalnych odpadów stałych. Kontener firmy Carbon8 Systems do prowadzenia procesu karbonatyzacji posiada także jedna z cementowni we Francji (Krämer, 2021). Firma planuje także budowę fabryki w Duiven niedaleko Rotterdamu w Holandii, gdzie do procesu wykorzystywany będzie CO₂ separowany z gazów spalinowych z instalacji wytwarzającej energię z odpadów.

Firma Mineral Carbonation International (MCI) z Canberry w Australii uruchomiła demonstracyjny zakład technologii karbonatyzacji CO₂ w Newcastle w celu wychwytywania i składowania CO₂ z trudnych do ograniczenia emisji sektorów przemysłu, takich jak przemysł cementowy, w produktach budowlanych i przemysłowych. Firma wykorzystuje odpady alkaliczne i CO₂ wychwytywany ze spalin elektrowni.

Niemiecka firma Heidelberg Cement prowadzi prace badawczo-rozwojowe mające na celu zbadanie potencjału karbonatyzacji CO₂ w ramach kilku projektów. Przykładem może być Projekt „CO₂-MIN”, którego celem był wybór minerałów oraz określenie optymalnych warunków do procesu mineralizacji. Oceniano między innymi mineralny oliwin, ale analizowano także żużle stalownicze czy popioły lotne. Z kolei głównym celem projektu „C²inCO₂” była produkcja materiałów budowlanych z CO₂. Podstawową ideą było wykorzystanie reakcji karbonatyzacji, na którą beton jest naturalnie narażony w trakcie swojego cyklu życia. W ten sposób CO₂

może zostać trwale zintegrowany w postaci węglanu wapnia w komponentach betonowych pochodzących z recyklingu. Obecny w betonie CaO samorzutnie wiąże CO₂ w kontakcie z powietrzem. Około 80 % CaO pozostaje dostępne dla CO₂ w rozbiórkowej fazie betonowej. Zatem piasek i kruszywa pochodzące z recyklingu oraz zaczyn betonowy z recyklingu mają wysoki potencjał wiązania CO₂ i tworzenia nowych produktów. Jako źródło CO₂ wykorzystywane były gazy odlotowe pochodzące z produkcji klinkieru (Krämer, 2021).

15.4. Szanse i wyzwania

Mimo iż prowadzone w skali przemysłowej badania pokazują, że CO₂ można z powodzeniem stosować w materiałach budowlanych i tym samym trwale go magazynować, komercyjne wykorzystanie technologii mineralnej karbonatyzacji jest wciąż na wczesnym etapie. Wpływa na to zarówno wysoki koszt technologii karbonatyzacji minerałów, jak i wyzwania techniczne stojące przed metodami nasycania CO₂ oraz czynniki ekonomiczne i społeczne powiązane z dostępnością rynku dla nowych produktów (Younsi i in., 2022).

Istotne są także koszty wychwytywania i transportu CO₂ stosowanego do procesu mineralnej karbonatyzacji, które istotnie wpływają na całkowity koszt sekwestracji CO₂ w materiałach budowlanych. Obecnie koszt sekwestracji 1 tony CO₂ kształtuje się na poziomie 25-56 USD (Younsi i in., 2022). Technologie karbonatyzacji są również ograniczone lokalizacją strumieni materiałów stosowanych w procesie i gazów odlotowych będących źródłem CO₂, co dodatkowo utrudnia ich skuteczne wdrażanie.

Większość badań nad wykorzystaniem karbonatyzacji obejmuje użycie czystego gazowego CO₂. Jednakże obróbka CO₂ wymaga głębokiego oczyszczania i podwyższonego ciśnienia, co może ograniczyć jego zastosowanie.

Branża materiałów budowlanych stwarza możliwości i rynki wykorzystania odpadowego CO₂, który można pozyskać z różnych źródeł, m.in. gazów spalinyowych z elektrowni węglowych czy spalarni śmieci, mimo ich niskiego stężenia, poniżej 25 % obj. CO₂. Do dużych punktowych źródeł CO₂ zaliczają się duże obiekty wytwarzające energię z paliw kopalnych lub biomasy, główne gałęzie przemysłu emitujące CO₂, produkcja gazu ziemnego, zakłady produkujące paliwa syntetyczne i zakłady produkujące wodór na bazie paliw kopalnych. Dlatego w przypadku stosowania CO₂ do utwardzania materiałów budowlanych na skalę komercyjną wymagane są tanie systemy wychwytywania CO₂ lub możliwość obsługi dużych ilości strumieni gazów zawierających składniki inne niż CO₂.

Istotną kwestią jest także to, iż źródła odpadowego CO₂ pochodzą zwykle z przedsiębiorstw energochłonnych, takich jak elektrownie, które są oddalone od głównych rynków utylizacji. Może to wymagać niedalekiej lokalizacji zakładów produkujących materiały budowlane z miejscami emisji CO₂, które mogą również dostarczać ciepło odpadowe do procesu produkcji. Alternatywnie należy także rozważyć

transport CO₂ do ośrodków produkcji, co będzie wiązać się z dodatkowymi kosztami i środkami ostrożności (Younsi i in., 2022).

Podsumowanie

Proces mineralnej karbonatyzacji jako jedna z dróg utylizacji CO₂ ma duży potencjał, gdyż CO₂ w trakcie procesu przekształca się w węglany i w ten sposób może być trwale zmagazynowany, a produkty przemysłu budowlanego, takie jak cement czy beton, mogą być wytwarzane przy mniejszym śladzie węglowym.

Rzeczywisty rozwój tej metody utylizacji CO₂ wymaga jednak dużych inwestycji oraz zwiększania świadomości potrzeby stosowania procesów i produktów przyjaznych dla środowiska. Istotne są także zachęty do stosowania tego typu tzw. zielonych materiałów budowlanych.

Wychwytywanie i utylizację CO₂ można zintensyfikować poprzez utworzenie odpowiedniej infrastruktury transportu CO₂ oraz systemu zachęt. Dzięki dostępnym dotacjom inwestycje w technologii CCUS, w tym procesy karbonatyzacji CO₂, znacząco przyspieszyły i mogą być główną drogą do usunięcia emisji CO₂ z trudnych do ograniczenia sektorów przemysłu, takich jak przemysł cementowy.

Zaletą mineralnej karbonatyzacji może być także to, że emisje CO₂ zaoszczędzone lub związane z produktami budowlanymi mogą zostać zaliczone w ramach unijnego systemu handlu uprawnieniami do emisji EU ETS. Uważa się, że ten obszar utylizacji CO₂ ma bardzo duży potencjał, ponieważ cement jest najczęściej używanym materiałem na świecie. Niemniej jednak potencjał procesu mineralnej karbonatyzacji zależy od dostępnych minerałów, betonu i odpadów, a także od wystarczającej podaży CO₂ (Krämer, 2021).

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Ebrahimi, A., Saffari, M., Milani, D., Montoya, A., Valix, M., Abbas, A. (2017), Sustainable transformation of fly ash industrial waste into a construction cement blend via CO₂ carbonation, *J. Cleaner Prod.*, 156, 660-669.
2. <https://zielonyrozwoj.pl/cementownie-chca-ccs-w-dekarbonizacji-ale-potrzebuj-wsparcia-w-ich-wdrazaniu-relacja/> (dostęp: 22.06.2024).
3. Kim, N., Park, J., Amr, I.T., Bae, J.H., Fadhel, B.A., Cho, A., Tay, S.Y., Seo, J., Lee, H.K. (2023), Hydration kinetics of ordinary Portland cement mixed under a direct CO₂ inject condition, *J. Build. Eng.*, 77, 107531.

4. Krämer, D. (2021), Carbonation – Binding CO₂ permanently into products 4th Report of the Thematic Working Group on: CO₂ capture and utilization, DECHEMA, EU CCUS PROJECTS NETWORK, https://ccuszen.eu/sites/default/files/TG2_Briefing-Carbonation-binding-CO2-permanently-into-products.pdf (dostęp: 22.06.2024).
5. Li, N., Mo, L., Unluer, C. (2022), Emerging CO₂ utilization technologies for construction materials: A review, *J. CO₂ Utiliz.*, 65, 102237.
6. Monkman, S., MacDonald, M. (2016), Carbon dioxide upcycling into industrially produced concrete blocks, *Constr. Build. Mater.*, 124, 15, 127-132.
7. Pade, C., Guimaraes, M. (2007), The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective, *Cem. Concr. Res.*, 37, 1348-1356.
8. Winnefeld, F., Leemann, A., German, A., Lothenbach, B. (2022), CO₂ storage in cement and concrete by mineral carbonation, *Curr. Op. Green Sust. Chem.*, 38, 100672.
9. Younsi, A., Turcry, P., Aït-Mokhtar, A. (2022), Quantification of CO₂ uptake of concretes with mineral additions after 10-year natural carbonation, *J. Clean. Prod.*, 349, 131362.
10. Zhang, S., Yuan, Q., Ni, J., Zheng, K., Xu, Y., Zhang, J. (2024), CO₂ utilization and sequestration in ready-mix concrete – A review, *Sci. Total Environ.*, 907, 168025.

CO₂ utilization in concrete by mineral carbonation

Abstract: The chapter presents the state of knowledge regarding CO₂ utilization in concrete using the mineral carbonation process in relation to the development of CCU technology. Currently proposed paths for the utilization of CO₂ captured from the energy sector and/or other industries mainly include its conversion into fuels, chemicals and construction materials. Producing CO₂-based fuels and chemicals is energy-intensive and requires large amounts of hydrogen. A much less energy-intensive method of CO₂ utilization seems to be mineral carbonation, which involves the reaction of minerals, mainly calcium or magnesium silicates, with CO₂, resulting in the formation of neutral carbonates. In addition to minerals, waste rich in calcium and magnesium oxides is also proposed for the formation of carbonates in the presence of CO₂, including: from steel production or the cement industry. The chapter presents the potential, opportunities and challenges related to the production of building materials such as cement or concrete while permanently storing CO₂.

Keywords: CO₂, CCU, mineral carbonation, cement, concrete

Rozdział 16

Mikroplastik w odciekach składowiskowych

Rafał NOWAK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
rafal.nowak@pcz.pl

Streszczenie: Deponowanie na składowiskach komunalnych dużych ilości odpadów zawierających tworzywa sztuczne sprawia, że stają się one jednym z głównych źródeł wtórnego zanieczyszczenia środowiska mikroplastikiem. Wymywanie mikroplastiku ze zgromadzonych odpadów może mieć niepożądane skutki, zarówno dla ludzi, jak i fauny i flory. W niniejszym rozdziale przedstawiono zagrożenia związane z mikroplastikiem, metody oznaczania pozwalające na jego identyfikację i kwantyfikację oraz porównanie stężenia w odciekach pochodzących z wybranych składowisk. W odniesieniu do danych literaturowych można zaobserwować, że stężenie mikroplastiku w odciekach ze składowisk jest mniejsze niż w ściekach bytowo-gospodarczych.

Słowa kluczowe: mikroplastik, metody analityczne, odcieki składowiskowe, składowiska odpadów komunalnych

Wprowadzenie

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych zanieczyszczeń antropogennych, występujących praktycznie we wszystkich elementach środowiska i stanowiących zarazem poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt, jest mikroplastik. O skali problemu związanego z wszechobecnością drobin tworzyw sztucznych może świadczyć fakt jego obecności w butelkowanych wodach mineralnych (Winkler i in., 2022, 118848; Zhang i in., 2023, 8365) oraz występowania tego rodzaju zanieczyszczeń w morzach i oceanach, w szacunkowej ilości ponad 250 tys. ton (Eriksen i in., 2014, 1). Spośród zidentyfikowanych form mikroplastiku główną grupę stanowią: poli(akrylonitryl-ci-butadien-co-styren) (ABS), poliamid-6 (PA-6), polichlorek winylu (PVC), polietylen (PE), polimetakrylan metylu (pleksiglas – PMMA), polipropylen (PP), polistyren (PS), politereftalan etylenu (PET) oraz poliwęglany (PC), czyli głównie tworzywa powszechnie wykorzystywane do produkcji opakowań jedno- i wielorazowego użytku.

Zgodnie z propozycją definicji, podaną przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), mikroplastik jest niejednorodną mieszaniną drobnych cząstek tworzyw sztucznych o wielkości frakcji od 0,1 μm do 5000 μm (EFSA 2016, 3), natomiast cząsteczki mniejsze od 0,1 μm zaliczane są do nanoplastiku.

Źródła mikroplastiku w środowisku można podzielić na dwie grupy (Wiśniowska i in., 2018, 316):

- pierwotne – wytwarzanie niewielkich cząstek plastiku jako dodatku do detergentów, środków ściernych w pastach do zębów, mleczek czyszczących i kremów peelingujących;
- wtórne – rozpad większych fragmentów tworzyw sztucznych pod wpływem działania sił i czynników zewnętrznych.

W literaturze można znaleźć wiele informacji odnośnie do szkodliwości mikroplastiku. Badania prowadzone przez Sazlı i in. (2023) wykazały, że stanowi on poważne zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego ze względu na możliwość przenoszenia zanieczyszczeń organicznych oraz jonów metali ciężkich, adsorbowanych na jego powierzchni. Zdaniem badaczy obecność mikroplastiku przyczynia się do zwiększenia mobilności/migracji mikro- i makrozanieczyszczeń w środowisku wodnym i wpływa na wzrost bioakumulacji toksyn w łańcuchu pokarmowym organizmów żywych, narażonych na kontakt z mikroplastikiem (Sazlı i in., 2023, 16). Horton i in. (2017) wskazują, że mikroplastik oddziałuje na zdrowie ludzi poprzez zanieczyszczenie zasobów powierzchniowej wody pitnej drobinami tworzyw sztucznych (Horton i in., 2017, 128). Z kolei Dris i in. (2015) przekonują, że przenikanie mikroplastiku do wód gruntowych ma bezpośredni związek ze wzrostem stężenia tego zanieczyszczenia w systemach wodociągowych, opartych na ujęciach wody głębinowej/podziemnej (Dris i in., 2015, 593). W konsekwencji prowadzi to do zwiększonego spożycia tej formy mikrozanieczyszczeń przez ludzi.

Mikroplastik może wywierać szkodliwy wpływ na organizmy poprzez oddziaływanie:

- fizyczne – drobiny tworzyw sztucznych pochłonięte przez organizmy mogą powodować uszkodzenia mechaniczne układu pokarmowego (Wright i in., 2013, 6) oraz prowadzić do zmniejszenia wchłaniania substancji pokarmowych, co prowadzi do zahamowania wzrostu organizmów i zwiększonej śmiertelności (Gall, Thompson, 2015, 170);
- chemiczne – mikroplastik może adsorbować na swojej powierzchni substancje toksyczne (w tym metale ciężkie oraz mutagenne i kancerogenne polichlorowane bifenyle i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), które są wchłaniane przez organizmy – prowadzi to między innymi do zaburzeń hormonalnych, stresu oksydacyjnego oraz uszkodzenia matrycy DNA/RNA (Teuten i in., 2009, 2035);
- biologiczne – podwyższone stężenie mikroplastiku w powietrzu może zakłócać podstawowe funkcje biologiczne: oddychania i odżywiania, a substancje chemiczne na jego powierzchni, takie jak ftalany czy bisfenol A, mogą negatywnie wpływać na rozwój płodów, zakłócając procesy metaboliczne oraz prowadzić do uszkodzeń układu nerwowego, hormonalnego oraz immunologicznego płodu i zwiększać ryzyko alergii, a także chorób autoimmunologicznych (Cole i in., 2011, 2591; Blackburn, Green, 2022, 522).

Głównym źródłem wtórnego zanieczyszczenia środowiska mikroplastikiem są między innymi składowiska odpadów komunalnych i przemysłowych, na których deponowane są zużyte opakowania z tworzyw sztucznych, produkty higieny osobistej

jednorazowego użytku, syntetyczne ubrania, elektronika, a także materiały budowlane z tworzyw sztucznych (Eriksen i in., 2014, 2). Ze względu na specyficzny skład chemiczny i odmienne właściwości fizyczne degradacja tworzyw sztucznych i formowanie się mikroplastiku przebiega różnorodnie (Andrady, 2011, 1598).

Wskutek migracji opadów atmosferycznych, przez poszczególne warstwy zdeponowanych odpadów, dochodzi do wypłukiwania/wymywania mikro- i makrozanieczyszczeń. W wyniku działania czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych plastik ulega fragmentacji na mniejsze cząstki, prowadząc do powstania mikroplastiku (Barnes i in., 2009, 1990). Z tego powodu odcieki składowiskowe mogą zawierać stosunkowo wysokie stężenia mikroplastiku uwalnianego z pryzm odpadów. Nieszczelność składowisk i/lub nieodpowiedzialna gospodarka odpadowo-odciekowa może prowadzić do przedostawania się mikroplastiku do wód powierzchniowych i gruntowych (Zhang i in., 2020, 11920).

16.1. Wybrane metody oznaczania mikroplastiku

Metody detekcji i identyfikacji mikroplastiku są kluczowe dla określenia jakościowo-ilościowej obecności tego rodzaju mikrozanieczyszczeń w poszczególnych elementach środowiska. Do określenia stężenia mikroplastiku w odciekach najczęściej stosowane są metody:

- Spektroskopia FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) – powszechnie stosowana technika opierająca się na analizie absorpcji promieniowania podczerwonego, przechodzącego przez wiązania chemiczne cząstek plastiku (Li i in., 2018, 366).
- Spektroskopia Ramana – metoda opierająca się na analizie rozpraszania światła laserowego, która jest szczególnie użyteczna do identyfikacji mikroplastiku w próbkach zawierających duże ilości zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, ponieważ może dostarczyć szczegółowych informacji o strukturze chemicznej cząsteczek (Araujo i in., 2018, 426).
- Mikroskopia – metoda optyczna, fluorescencyjna i skaningowa (SEM), umożliwiająca szczegółową analizę wielkości cząstek mikroplastiku i jego morfologii w analizowanych próbkach. Dzięki możliwości bezpośredniej obserwacji struktury mikroplastiku pozwala ona na identyfikację źródła jego pochodzenia (Jutrzenka-Trzebiatowska i in., 2023, 170).
- Spektrometria mas (MS) – metoda wykorzystywana do identyfikacji składu chemicznego mikroplastiku poprzez analizę mas cząsteczkowych jego składników. Ten rodzaj analizy traktowany jest jako metoda uzupełniająca, pozwalająca na potwierdzenie wyników uzyskanych za pomocą innych technik (Jutrzenka-Trzebiatowska i in., 2023, 173).
- Analiza wizualna – jest to metoda mniej precyzyjna niż techniki analityczne, jednak stosowana jest do wstępnej identyfikacji mikroplastiku. Polega ona na obserwacji próbki pod mikroskopem świetlnym w celu wykrycia cech morfologicznych mikroplastiku, głównie kształtu i koloru (Rochman i in., 2016, 304).

- Analiza termiczna – metoda polegająca na ogrzewaniu badanej próbki do wysokiej temperatury i analizie zmiany masy w funkcji temperatury. W metodzie tej następuje termiczna degradacja tworzyw sztucznych w zależności od wzrastającej temperatury, co pozwala na identyfikację składu chemicznego i stopnia degradacji mikroplastiku (Suaria i in., 2016, 37552).
- Chromatografia cieczowa (HPLC) – metoda stosowana do separacji i identyfikacji mikroplastiku na podstawie rozpuszczalności jego składników w roztworach (Cole i in., 2011, 2588).

16.2. Mikroplastik w odciekach składowiskowych

Obniżenie ilości mikroplastiku w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych poddawanych procesowi oczyszczania wymaga zastosowania różnych procesów jednostkowych. Najskuteczniejsze są kosztowne procesy membranowe, czego dowodzą badania Zhang i in. (2021), gdzie zastosowanie nowoczesnych technologii separacyjnych skutkowało znaczącym obniżeniem stężenia mikroplastiku w odciekach. Badania te wykazały ponad 98 % skuteczność w usuwaniu mikroplastiku z odcieków. Tak wysoka sprawność procesu może znacząco zmniejszyć negatywne oddziaływanie mikroplastiku na środowisko (Zhang i in., 2021, 243). Niestety obecność dużych ilości drobin tworzyw sztucznych przyspiesza niekorzystny proces foulingu, który prowadzi do zatykania porów membrany, a tym samym powoduje wzrost strat hydraulicznych i spadek efektywności procesu oczyszczania. Zdaniem Geyera i in. (2017, 3) selektywna zbiórka odpadów i wdrożenie efektywnych systemów gospodarowania odpadami (recykling, kompostowanie) może wpłynąć na ograniczenie ilości plastiku trafiającego na składowiska, a tym samym na spadek koncentracji mikroplastiku w odciekach. W tabeli 16.1 przedstawiono stężenia mikroplastiku w odciekach pochodzących z wybranych składowisk komunalnych. W większości prezentowanych przypadków nie był prowadzony proces usuwania mikroplastiku z odcieków, a badania miały charakter rozpoznawczy i były ograniczone jedynie do identyfikacji tego typu zanieczyszczenia w wodach odpadowych powstających na składowiskach.

Jak podają Kabir i in. (2023), stężenie mikroplastiku w surowych i oczyszczonych odciekach składowiskowych waha się odpowiednio w przedziale od 0 cz/dm³ do 382 cz/dm³ oraz od 0 cz/dm³ do 2,7 cz/dm³ (Kabir i in., 2023, 1) i jest znacznie mniejsze niż w przypadku ścieków bytowo-gospodarczych, dla których występowanie mikroplastiku określono na poziomie 3160 cz/dm³. Ponadto Kabir i in. (2023) podają, że podczas procesu oczyszczania ścieków znaczna ilość drobin plastiku (60 % - 99 %) zostaje uwięziona w osadzie nadmiernym (Kabir i in., 2023, 2), który w przypadku wywożenia na miejsce składowania odpadów komunalnych jest jednym z głównych źródeł mikroplastiku w odciekach.

Tabela 16.1. Porównanie stężenia mikroplastiku w odciekach pochodzących z wybranych składowisk odpadów komunalnych

Składowisko	Stężenie w odciekach surowych cz/dm ³	Zastosowane procesy oczyszczania odcieków	Stopień usunięcia	Metoda analityczna	Źródło danych
Suzhou, Chiny	235,4 ± 17,1	bioreaktor membranowy z osadem czynnym, nanofiltracja, odwrócona osmoza	99,8 %	spektroskopia Ramana, mikroskopia optyczna	Sun i in., 2021, 116784
Szanghaj, Chiny	1,2 ± 0,57	bioreaktor membranowy (tlenowo-beztlenowy), ultrafiltracja, nanofiltracja, odwrócona osmoza	50 %	spektroskopia FTIR, mikroskopia SEM	Zhang i in., 2021, 243
Dollemard, Francja	6-244	–	98,8 %	spektroskopia Ramana, mikroskopia optyczna	Kazour i in., 2019, 610
Bijeljina, Bośnia i Hercegowina	1,37 ± 0,65	–	–	mikroskopia optyczna	Narevski i in., 2021, 42200
Jagodina, Serbia	2,16 ± 0,80	–	–	mikroskopia optyczna	Narevski i in., 2021, 42200
Nowy Sad, Serbia	1,76 ± 0,60	–	–	mikroskopia optyczna	Narevski i in., 2021, 42200
Ćennaj, Indie	2-80	–	–	spektroskopia FTIR, mikroskopia SEM, mikroskopia optyczna	Bharath i in., 2021, 130263
Szanghaj, Chiny	4-13	–	–	mikroskopia optyczna	Su i in., 2019, 114968
Szwecja	0-2,7	–	–	spektroskopia FTIR	Praagh i in., 2018, 38
Helsinki, Finlandia	0,8-1,1	–	–	spektroskopia FTIR	Praagh i in., 2018, 38
Ålfsnes, Islandia	4,51	–	–	spektroskopia FTIR	Praagh i in., 2018, 38
Skedsmokorset, Norwegia	1,3	–	–	spektroskopia FTIR	Praagh i in., 2018, 38

Pomimo stosunkowo niewielkich stężeń mikroplastiku w odciekach ze składowisk komunalnych wskazana jest racjonalna gospodarka odciekowa. Przemawia za tym objętość powstających odcieków, szacowana w warunkach europejskich na poziomie od 0,2 m³ do 1,0 m³ odcieków na tonę zdeponowanych odpadów (Wojnowska-Baryła i in., 2022, 7). Analizując dane Eurostat, określające ilość wytworzonych odpadów komunalnych w 2022 roku na poziomie 513 kg/mieszkańca oraz liczbę samych mieszkańców Unii Europejskiej wynoszącą 448,4 mln, obecność mikroplastiku w odciekach nabiera niebagatelного znaczenia (Eurostat, 2023).

Podsumowanie

Rosnąca produkcja tworzyw sztucznych prowadzi do zwiększenia ilości odpadów tego rodzaju. Ich trwałość znacznie przekracza cykl cradle-to-grave produktów końcowych, które po zakończonym okresie użytkowania często trafiają na składowiska. Zdeponowane tworzywa sztuczne w pryzmach odpadów ulegają degradacji na skutek działania czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych. Mikroplastik, będący drobinami plastiku o średnicy mniejszej niż 5 mm, stanowi poważne zagrożenie dla środowiska, zwłaszcza w kontekście odcieków ze składowisk odpadów komunalnych. Dane literaturowe potwierdzają, że odcieki są istotnym źródłem mikroplastiku w środowisku, jednak jego obecność w odciekach składowiskowych jest niższa niż w ściekach bytowo-gospodarczych. Niemniej, biorąc pod uwagę objętość powstających odcieków oraz ilość corocznie wytwarzanych odpadów, ich ekologiczne znaczenie jest niebagatelne. Mikroplastik obecny w odciekach może być transportowany ze składowisk komunalnych do wód gruntowych i gleby, oddziałując na organizmy żywe. W kontekście narastającego problemu zanieczyszczenia mikroplastikiem konieczne są działania zorientowane na monitorowanie składowisk odpadów komunalnych, a także rozwijanie efektywniejszych metod zarządzania odpadami dla zminimalizowania emisji mikroplastiku do środowiska. Należy podkreślić, że nie ma znormalizowanej metody określającej sposób poboru próbek ani obligatoryjnej analityki dotyczącej wykrywania i oznaczania mikroplastiku w odciekach. Różne metody, stosowane przez różnych badaczy, dają często niespójne informacje. Biorąc pod uwagę efektywność usuwania drobin tworzyw sztucznych z odcieków, najskuteczniejsze są metody membranowe, charakteryzujące się ponad 98 % skutecznością usuwania mikroplastiku z wód odciekowych.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Araujo, C.F., Nolasco, M.M., Ribeiro, A.M.P., Ribeiro-Claro, P.J.A. (2018), Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects, *Water Res.*, 142, 426-440.
2. Bharath, M.K., Natesan, U., Vaikunth, R., Kumar, P., Ruthra, R., Srinivasalu, S. (2021), Spatial distribution of microplastic concentration around landfill sites and its potential risk on groundwater, *Chemosphere*, 277, 130263, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130263.
3. Blackburn, K., Green, D. (2022), The potential effects of microplastics on human health: What is known and what is unknown, *Ambio*, 51, 518-530.
4. Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S. (2011), Microplastics as contaminants in the marine environment: A review, *Marine Pollut. Bull.*, 62, 12, 2588-2597.
5. Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B. (2015), Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris, *Environ. Chem.*, 12, 5, 592-599.
6. EFSA Journal (2016), Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood, DOI: 10.2903/j.efsa.2016.4501.
7. Eriksen, M., Lebreton, L., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borroero, J.C., Galgani, F., Ryan, P., Reisser, J. (2014), Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea, *PLoS One*, 9, 12, e111913, DOI: 10.1371/journal.pone.0111913.
8. Eurostat (2023), Municipal waste statistics, https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Municipal_waste_statistics (dostęp: 20.05.2024).
9. Gall, S.C., Thompson, R.C. (2015), The impact of debris on marine life, *Marine Pollut. Bull.*, 92, 1-2, 170-179.
10. Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L. (2017), Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.*, 3, 7, e1700782, DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
11. Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C. (2017), Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities, *Sci. Total Environ.*, 586, 127-141.
12. Kabir, M.S., Wang, H., Luster-Teasley, S., Zhang, L., Zhao, R. (2023), Microplastics in landfill leachate: Sources, detection, occurrence, and removal, *Environ. Sci. Ecotechnol.*, 16, 100256, DOI: 10.1016/j.ese.2023.100256.
13. Kazour, M., Terki, S., Rabhi, K., Jemaa, S., Khalaf, G., Amara, R. (2019), Sources of microplastics pollution in the marine environment: Importance of wastewater treatment plant and coastal landfill, *Marine Pollut. Bull.*, 146, 608-618.
14. Li, J., Liu, H., Chen, J.P. (2018), Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection, *Water Res.*, 137, 362-374.
15. Narevski, A., Novakovic, M., Petrovic, M., Mihajlovic, I., Maoduš, N., Vujić, G. (2021), Occurrence of bisphenol A and microplastics in landfill leachate: lessons from South East Europe, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28, 42196-42203.
16. Praagh, M., van Hartman, C., Brandmyr, E. (2018), Microplastics in Landfill Leachates in the Nordic Countries, *Nordic Council of Ministers*, Copenhagen.
17. Rochman, C.M., Browne, M.A., Underwood, A.J., van Franeker, J.A., Thompson, R.C., Amaral-Zettler, L.A. (2016), The ecological impacts of marine debris: unraveling the demonstrated evidence from what is perceived, *Ecology*, 97, 2, 302-312.
18. Sazli, D., Nassouhi, D., Ergönül, M.B., Atasagun, S. (2023), A comprehensive review on microplastic pollution in aquatic ecosystems and their effects on aquatic biota, *Aquatic Sci. Eng.*, DOI: 10.26650/ASE20221186783.

19. Su, Y., Zhang, Z., Wu, D., Zhan, L., Shi, H., Xie, B. (2019), Occurrence of microplastics in landfill systems and their fate with landfill age, *Water Res.*, 164, 114968, DOI: 10.1016/j.watres.2019.114968.
20. Suaria, G., Avio, C.G., Mineo, A., Lattin, G.L., Magaldi, M.G., Belmonte, G., Moore, Ch.J., Regoli, F., Aliani, S. (2016), The Mediterranean plastic soup: synthetic polymers in Mediterranean surface waters, *Sci. Rep.*, 37551, 6, 1, DOI: 10.1038/srep37551.
21. Sun, J., Zhu, Z.-R., Li, W.-H., Yan, X., Wang, L.-K., Zhang, L., Jin, J., Dai, X., Ni, B.-J. (2021), Revisiting microplastics in landfill leachate: Unnoticed tiny microplastics and their fate in treatment works, *Water Res.*, 190, 116784, DOI: 10.1016/j.watres.2020.116784.
22. Teuten, E.L., Saquing, J.M., Knappe, D.R., Barlaz, M.A., Jonsson, S., Björn, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., Galloway, T.S., Yamashita, R., Ochi, D., Watanuki, Y., Moore, C., Viet, P.H., Tana, T.S., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Zakaria, M.P., Akkhavong, K., Ogata, Y., Hirai, H., Iwasa, S., Mizukawa, K., Hagino, Y., Imamura, A., Saha, M., Takada, H. (2009), Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife, *Philos. Trans. Roy. Soc. B*, 364, 2027-2045, DOI: 10.1098/rstb.2008.0284.
23. Winkler, A., Fumagalli, F., Cella, C., Gilliland, D., Tremolada, P., Valsesia, A. (2022), Detection and formation mechanisms of secondary nanoplastic released from drinking water bottles, *Water Res.*, 222, 118848.
24. Wiśniowska, E., Moraczewska-Majkut, K., Nocoń, W. (2018), Efficiency of microplastics removal in selected wastewater treatment plants – preliminary studies, *Desalin. Water. Treat.*, 134, 316-323.
25. Wojnowska-Baryła, I., Bernat, K., Zaborowska, M. (2022), Plastic Waste Degradation in Landfill Conditions: The problem with microplastics, and their direct and indirect environmental effects, *Inter. J. Environ. Res. Pub. Health*, 19(20), 13223, DOI: 10.3390/ijerph192013223.
26. Zhang, J., Peng, M., Lian, E., Xia, L., Asimakopoulou, A.G., Luo, S., Wang, L. (2023), Identification of Poly(ethylene terephthalate) Nanoplastics in Commercially Bottled Drinking Water Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 57, 8365-8372.
27. Zhang, Z., Su, Y., Zhu, J., Shi, J., Huang, H., Xie, B. (2021), Distribution and removal characteristics of microplastics in different processes of the leachate treatment system, *Water Manage.*, 120, 240-247.

Microplastics in landfill leachates

Abstract: Depositing large amounts of waste containing plastics in municipal landfills makes them one of the primary sources of secondary environmental pollution with microplastics. The leaching of microplastics from accumulated waste can have undesirable effects on both humans and wildlife. This chapter presents the risks associated with microplastics, methods for their detection, and a comparison of concentrations in leachates from selected landfills. According to the literature data, it can be observed that the concentration of microplastics in landfill leachates is lower than in domestic wastewater.

Keywords: analysis methods, landfill leachate, microplastic, municipal waste landfills

Rozdział 17

Perspektywy wykorzystania biomasy w ciepłownictwie

Rafał RAJCZYK, Małgorzata JOACHIMIAK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
rafal.rajczyk@pcz.pl

Streszczenie: W rozdziale przedstawiono wybrane aspekty dotyczące wykorzystania biomasy stałej jako paliwa dla istniejących bądź zmodernizowanych kotłów ciepłowniczych. W pierwszej części odniesiono się do opłacalności, czyli najczęściej dyskutowanego aspektu wykorzystania biomasy w ciepłownictwie, w kontekście kosztów uprawnień do emisji CO₂. Na podstawie danych ekonomicznych z lat 2021-2024 dokonano analizy opłacalności wykorzystania biomasy w porównaniu do węgla kamiennego. W dalszej części pracy analizowano drugą potencjalną korzyść towarzyszącą wykorzystaniu biomasy, jaką jest możliwość dotrzymania standardów emisyjnych dwutlenku węgla dzięki współspalaniu biomasy z niskosiarkowymi węglami. W celu określenia proporcji, w których spalanie biomasy i węgla umożliwi spełnienie wymagań emisyjnych, opracowano model oparty na stechiometrycznych równaniach procesu spalania. Model skalibrowano następnie w oparciu o rzeczywiste dane emisyjne uzyskane podczas spalania węgla i jego współspalania z biomasą na ciepłowniczych kotłach rusztowych o mocach 5 MW i 25 MW. Następnie dla rzeczywistych paliw biomasowych wykorzystanych w badaniach wykonano obliczenia teoretyczne możliwości dotrzymania założonej emisji dwutlenku siarki.

Słowa kluczowe: biomasa, ciepłownictwo, współspalanie, dwutlenek siarki, standardy emisji

Wprowadzenie

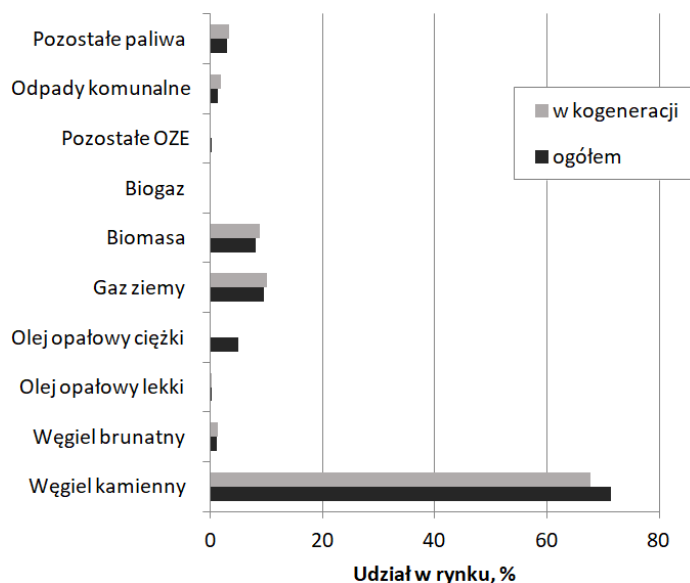
Transformacja sektora energetycznego jest jednym z najistotniejszych zagadnień dotyczących krajowej polityki klimatyczno-energetycznej. Polskie ciepłownictwo stoi przed wieloma wyzwaniem, które wynikają zarówno z czynników zewnętrznych (zmiany klimatyczne, wpływające na nie i wynikające z nich regulacje unijne, a także polityka energetyczna), jak i wewnętrznych (uzależnienie od spalania węgla, eksploatacja znaczącej ilości infrastruktury wymagającej modernizacji).

Zgodnie z Polityką Energetyczną Polski do 2040 r., dla branży ciepłowniczej określono następujące cele:

- rozwój kogeneracji,
- zwiększenie wykorzystania OZE w ciepłownictwie systemowym,
- zwiększenie wykorzystania ciepła wytworzonego w instalacjach termicznego przekształcania odpadów w ciepłownictwie systemowym,

- ucieplnianie elektrowni i wykorzystanie ciepła odpadowego,
- modernizacja i rozbudowa systemu dystrybucji ciepła i chłodu,
- popularyzacja magazynów ciepła,
- popularyzacja magazynów chłodu (Polityka Energetyczna Polski do 2040 r., 2021, 72).

Podkreślono przy tym, że wszystkie opisane działania będą wymagać znaczących kosztów inwestycyjnych. Według PEP2040 udział odnawialnych źródeł energii w ciepłownictwie i chłodnictwie powinien osiągnąć 28,4 % w 2030 roku i 34,4 % w 2040 roku. Obecnie udział ten jest mniejszy niż 10 % (rys. 17.1) i opiera się prawie wyłącznie na spalaniu i współspalaniu biomasy stałej (8,1 % udziału w ciepłownictwie ogółem). Pozostałe OZE wykorzystywane w ciepłownictwie to przede wszystkim biogaz oraz energia geotermalna, zarówno płytka, jak i głęboka. Zgodnie z założeniami PEP2040 udział biomasy w ciepłownictwie powinien zwiększać się w latach 2020-2030 o 1,1% rocznie. Co ciekawe, zgodnie z założeniami Europejskiego Zielonego Ładu, na 2050 rok przewidywane jest osiągnięcie neutralności klimatycznej.



Rysunek 17.1. Struktura nośników energii wykorzystywanych w ciepłownictwie w 2021 roku (opracowanie na podstawie materiałów URE – Energetyka ciepła w liczbach)

Biomasa ma zatem największy potencjał w procesie realizacji celu OZE w ciepłownictwie ze względu na dostępność paliwa oraz parametry techniczno-ekonomiczne instalacji (Pronobis i in., 2020, 18). Jednostki wytwórcze wykorzystujące biomasę powinny być lokalizowane w pobliżu miejsc powstawania paliw biomasowych (tereny rolnicze, tartaki). Do wykorzystania w ciepłownictwie predysponowane są

odpady z przemysłu drzewnego, jak również biomasa rolnicza, tzw. agro, której potencjał w Polsce wciąż pozostaje nie w pełni wykorzystany (Gradziuk i in., 2020).

17.1. Koszty emisji CO₂

System handlu uprawnieniami do emisji CO₂ (EU ETS) powoduje, że koszty wytwarzania ciepła z paliw kopalnych są coraz wyższe. Na początku 2023 roku ceny uprawnień do emisji CO₂ osiągnęły dotychczasowe maksimum na poziomie 95 USD/1 Mg CO₂, następnie ich kurs spadał, aby na początku 2024 roku wynieść 57 USD. Obecnie (maj 2024) cena uprawnień kształtuje się na poziomie 70 USD/1 Mg CO₂ (www.investing.pl). Wysokość cen przekłada się na koszty operacyjne, te z kolei na wyższe ceny ciepła dla odbiorców końcowych. W okresie przejściowym operatorzy sieci ciepłowniczych mogą otrzymać dodatkowy warunkowy przydział bezpłatnych uprawnień w wysokości 30 % poziomu referencyjnego, o ile posiadają oni zgodny z przepisami plan neutralności klimatycznej (CNP) oraz poczynią wystarczające inwestycje we wdrażanie środków redukcji emisji do 2030 roku, co łącznie stanowi 60 % poziomu referencyjnego, na okres od 2026 roku do 2030 roku (www.kobize.pl). Ponieważ koszty uprawnień do emisji CO₂ stanowią jeden z głównych powodów zainteresowania biomasą w ciepłownictwie, warto przyjrzeć się bliżej temu zagadnieniu. W tabeli 17.1 przedstawiono koszty jednostkowe paliw zużywanych w źródłach wytwarzania ciepła. Dane w kolumnach dotyczące kosztów w latach 2021 i 2022 zaczerpnięto z raportu URE – Energetyka ciepła w liczbach – 2022 (na chwilę obecną nie opublikowano danych z 2023 roku), natomiast koszt węgla kamiennego i biomasy w 2024 roku oszacowano na podstawie doniesień rynkowych.

Tabela 17.1. Koszt jednostkowy zużywanych paliw w źródłach wytwarzania ciepła

Paliwo	Jednostka	Koszt, 2021 r.	Koszt, 2022 r.	Koszt, 2024 r.
Węgiel kamienny	PLN/Mg	296,07	541,02	860,00
Węgiel brunatny	PLN/Mg	49,90	54,42	
Olej opałowy lekki	PLN/Mg	2972,00	5025,0	
Olej opałowy ciężki	PLN/Mg	749,00	1359,0	
Gaz ziemny wysokometanowy	PLN/m ³	1,74	4,59	
Gaz ziemny zaazotowany	PLN/m ³	0,89	1,56	
Biomasa	PLN/GJ	17,07	49,44	65,00

W celu porównania kosztów biomasy i jej głównego konkurenta – węgla kamiennego – sprowadzono je do wspólnej jednostki (GJ/kg) oraz dokonano obliczeń ceny kosztów węgla kamiennego dla trzech scenariuszy: pierwszy – ciepłownia zakupi

100 % uprawnień do emisji CO₂, drugi – ciepłownia skorzysta z 30 % puli darmowych uprawnień do emisji CO₂, trzeci – ciepłownia skorzysta z premii za wprowadzenie CNP i uzyska 60 % darmowych uprawnień do emisji CO₂. Archiwalne dane cen uprawnień do emisji pobrano z portalu Polskich Sieci Elektroenergetycznych (www.pse.pl), natomiast archiwalne średnioroczne kursy Euro obliczono na podstawie danych NBP (www.nbp.pl). Wartość opałową węgla założono na typowym poziomie 23 MJ/kg. Współczynnik emisji CO₂ dla węgla kamiennego przyjęto na podstawie danych KOBiZE.

Tabela 17.2. Koszt jednostkowy węgla i biomasy dla ciepłownictwa dla trzech scenariuszy związanych z uprawnieniami do emisji CO₂

Paliwo	Jednostka	2021 r.	2022 r.	2024 r.
Węgiel kamienny	PLN/Mg	296,07	541,02	860,00
Biomasa	PLN/GJ	17,07	49,44	60,00
Wartość opałowa węgla	MJ/kg	23,00	23,00	23,00
Węgiel kamienny	PLN/GJ	12,87	23,52	37,39
Kurs wymiany	PLN/EUR	4,56	4,69	4,25
Cena uprawnień do emisji CO ₂	EUR/Mg CO ₂	250,80	351,75	297,50
Współczynnik emisji CO ₂ dla węgla kamiennego	kg CO ₂ /GJ	94,81	94,81	94,81
Cena węgla (bez dodatkowych uprawnień)	PLN/GJ	36,65	56,87	65,60
Cena węgla (30 % darmowych uprawnień)	PLN/GJ	29,52	46,87	57,14
Cena węgla (60 % darmowych uprawnień)	PLN/GJ	22,38	36,86	48,67

Jak można zaobserwować analizując dane zestawione w tabeli 17.2, w 2021 roku biomasa okazała się bardziej opłacalnym paliwem w porównaniu z węglem kamiennym dla wszystkich trzech scenariuszy. W 2022 roku nastąpił bardzo znaczny wzrost cen biomasy (z 17 zł/GJ do 49 zł/GJ), co spowodowało, że jedynie dla scenariusza zakładającego zakup wszystkich uprawnień do emisji, biomasa okazała się bardziej opłacalna niż węgiel, przy czym obliczona cena węgla z 30 % darmowych uprawnień była bardzo zbliżona do ceny biomasy. W związku z dalszym wzrostem cen biomasy szacunki na 2024 rok wskazują, że obecnie jedynie przy zakupie 100 % uprawnień do emisji CO₂ biomasa jest tańsza od węgla, natomiast w scenariuszu z 30 % uprawnień cena energii z biomasy (60 PLN/GJ) jest bardzo zbliżona do kosztów wykorzystania węgla (57,14 PLN/GJ). Z drugiej jednak strony można się spodziewać dalszych wzrostów kosztów węgla przy jednoczesnych przesłankach wskazujących na możliwość ograniczenia cen biomasy. Przykładowo, w umowie koalicyjnej zapisano postulat: „Wprowadzimy zakaz spalania drewna w energetyce zawodowej”, co może

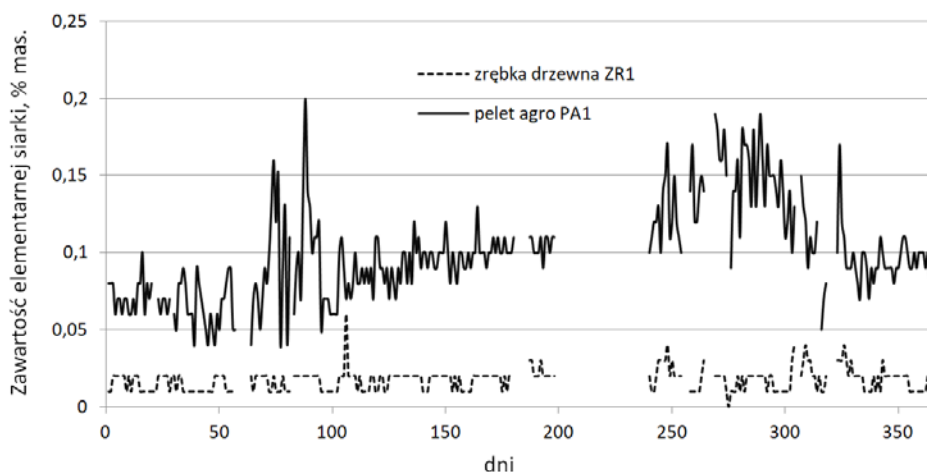
przełożyć się na większą dostępność zrębki dla ciepłownictwa. Jako dodatkowe argumenty za wykorzystaniem biomasy w ciepłownictwie można wymienić gotową infrastrukturę przesyłową, możliwość przystosowania lub retrofitu istniejących kotłów do spalania wyłącznie biomasy czy wykwalifikowaną kadrę. Szczególnie istotna jest przy tym możliwość wykorzystania biomasy rolniczej. Kolejnym bardzo istotnym zagadnieniem jest możliwość ograniczenia emisji SO_2 , któremu poświęcono kolejny punkt.

17.2. Możliwości ograniczenia emisji SO_2

Aby spełnić wymagania wynikające z tzw. konkluzji BAT, średnie kotły powinny być wyposażone w:

- elektrofiltry lub filtry tkaninowe do redukcji pyłów,
- systemy selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) lub selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR) do redukcji tlenków azotu,
- kontrolę procesu spalania w celu redukcji emisji tlenku węgla (Dyrektywa 2010/75/EU).

Nie ma natomiast narzuconej technologii odsiarczania gazów spalinowych, co pozostawia wybór sposobu sprostania wymaganiom emisyjnym operatorowi kotła. Tutaj pojawia się możliwość wykorzystania biomasy – niskosiarkowego paliwa, które pozwala bez większego trudu spełnić wymagania emisyjne w zakresie dwutlenku siarki podczas spalania wyłącznie biomasy. W procesach współspalania jest to bardziej złożone zagadnienie, wynikające ze sposobu wyliczania emisji dla źródeł dwupaliwowych.



Rysunek 17.2. Zawartość siarki w wybranych paliwach biomasowych w ciągu roku

Na rysunku 17.2 przedstawiono wyniki badań rocznych zmian zawartości siarki w dwóch paliwach biomasowych, reprezentujących znaczący udział w rynku, tj. zrębce

drzewnej i pelecie agro (Joachimia, 2024, 63-34). Jak widać, zrębka cechuje się minimalną zawartością siarki (średnio 0,017 % mas.), jak również bardzo dobrą powtarzalnością tego parametru. Pelet agro posiada nieco wyższą zawartość siarki (średnio 0,099 % mas.), ciągle jednak jest to wartość umożliwiająca osiągnięcie poziomu emisji znacznie poniżej obowiązującego standardu. Powtarzalność zawartości siarki w pelecie agro jest dobra, z tym że zauważono niewielką sezonowość, tj. wzrost zawartości siarki jesienią (rys. 17.1). Średnioroczne parametry paliw, dla których emisję SO_2 przedstawiono na rysunku 17.2, podano w tabeli 17.3.

Tabela 17.3. Wybrane parametry techniczne paliw badanych pod kątem średniorocznej zmienności zawartości siarki elementarnej

Paliwo	Jednostka	Zrębka drzewna	Pelet agro
Oznaczenie paliwa	–	ZR1	PA1
Wilgoć	% mas.	39,31	11,80
Popiół	% mas.	6,24	4,54
Węgiel	% mas.	28,52	43,27
Siarka	% mas.	0,017	0,099
Wartość opałowa	MJ/kg	9,54	15,57

Przepisy dotyczące standardów emisji ze średnich źródeł spalania są bardzo rozbudowane i można je znaleźć w załącznikach 2-4 do Rozporządzenia Ministra Klimatu z dnia 24 września 2020 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów. W załączniku 5 można z kolei odnaleźć standardy dla nowych źródeł średnich. Pomimo wielu wyjątków, uzależnionych przede wszystkim od dat wydania pozwolenia na budowę i dat oddania do eksploatacji istniejących źródeł, standardy emisyjne dla dwutlenku siarki można ogólnie podsumować jak w tabeli 17.4 – dla węgla kamiennego jako paliwa oraz w tabelach 17.5 i 17.6 – dla biomasy jako paliwa.

Tabela 17.4. Standardy emisyjne dwutlenku siarki dla źródeł istniejących opalanych węglem kamiennym

Nominalna moc cieplna źródła, MW	Standardy emisyjne SO_2 przy zawartości 6 % O_2 w gazach odlotowych mg/m_a^3		
	do 31 grudnia 2024 r.	od 1 stycznia 2025 r. do 31 grudnia 2029 r.	od 1 stycznia 2030 r.
≤ 5	1500	1500	1100
$> 5 \leq 20$	1500 (1300) ¹	1100	1100
$> 20 \leq 50$	1500 (1300) ¹	400	400

¹ źródła istniejące, dla których pierwsze pozwolenie na budowę wydano po dniu 30 czerwca 1987 roku lub które zostały oddane do użytkowania po dniu 27 listopada 2003 roku

Tabela 17.5. Standardy emisyjne dwutlenku siarki dla źródeł istniejących opalanych biomasą, dla których pierwsze pozwolenie na budowę wydano przed dniem 1 lipca 1987 roku

Nominalna moc cieplna źródła MW	Standardy emisyjne SO ₂ przy zawartości 6 % O ₂ w gazach odlotowych mg/m _u ³		
	do 31 grudnia 2024 r.	od 1 stycznia 2025 r. do 31 grudnia 2029 r.	od 1 stycznia 2030 r.
≤ 20	800	800	800
> 20 i < 50	800	400	400

Tabela 17.6. Standardy emisyjne dwutlenku siarki dla źródeł istniejących opalanych biomasą, dla których pierwsze pozwolenie na budowę wydano po dniu 30 czerwca 1987 roku

Nominalna moc cieplna źródła MW	Standardy emisyjne SO ₂ przy zawartości 6 % O ₂ w gazach odlotowych mg/m _u ³		
	do 31 grudnia 2024 r.	od 1 stycznia 2025 r. do 31 grudnia 2029 r.	od 1 stycznia 2030 r.
≤ 5	400	400	200
> 5 i < 50	400	200 300 – przy spalaniu słomy	200 300 – przy spalaniu słomy

Jeżeli w źródle spalane są jednocześnie co najmniej dwa paliwa (np. współspalanie węgla z biomasą), standard emisyjny stanowi średnia obliczona ze standardów emisyjnych odpowiadających poszczególnym paliwom i nominalnej mocy cieplnej źródła, ważona względem mocy cieplnej ze spalania tych paliw, obliczana zgodnie ze wzorem (1):

$$S_{wp} = \frac{S_1 * U_1 + S_2 * U_2}{U_1 + U_2}, \text{ mg/m}_u^3 \quad (1)$$

gdzie:

S_{wp} – standard emisyjny dla spalania dwupaliwowego,

S_1, S_2 – standardy emisyjne dla poszczególnych paliw,

U_1, U_2 – udziały energetyczne poszczególnych paliw w mieszaninie paliwowej.

Ponieważ zazwyczaj znane są udziały masowe podawanych paliw należy wyznaczyć ich udziały energetyczne na podstawie wzoru (2):

$$U_1 = \frac{m_1 * Wo_1}{m_1 * Wo_1 + m_2 * Wo_2}, [-] \quad (2)$$

gdzie:

m_1, m_2 – masy podanych paliw,

Wo_1, Wo_2 – wartości opałowe podanych paliw.

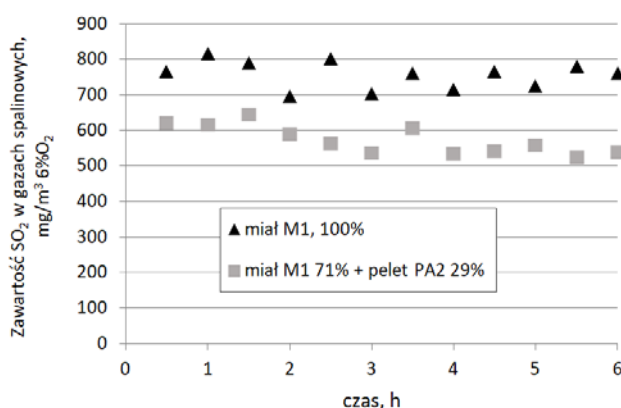
Aby określić dla jakich parametrów współspalanej biomasy i węgla (zawartość siarki, udział w mieszaninie paliwowej) będzie możliwe spełnienie standardów emisyjnych bez zastosowania dodatkowego procesu odsiarczania, zbudowano prosty model obliczania teoretycznej zawartości SO_2 w gazach spalinowych. Model oparty był na obliczeniach stechiometrycznych i uwzględniał zawartość podstawowych pierwiastków w paliwach (C, H, N, S, O), zawartość wilgoci oraz wartość opałową. W obliczeniach wykorzystano parametry rzeczywistej biomasy. Zawartość elementarnej siarki w węglu była zmienna. Model uwzględniał również współczynnik nadmiaru powietrza λ , jak również rozdział siarki pomiędzy popiół a gazy spalinowe (współczynnik konwersji siarki paliwowej do SO_2 , $C_{S \rightarrow \text{SO}_2}$). W zakresie współczynnika λ i współczynnika konwersji siarki $C_{S \rightarrow \text{SO}_2}$ model skalibrowano o dane z badań emisyjnych przeprowadzone na rzeczywistych kotłach, tak aby uzyskać zawartości SO_2 zbliżone do zmierzonych. Analizę elementarną i techniczną paliw, dla których prowadzono badania współspalania biomasy z węglem i w oparciu o te badania kalibrowano model, przedstawiono w tabeli 17.7.

Tabela 17.7. Analiza techniczna i elementarna współspalanych paliw

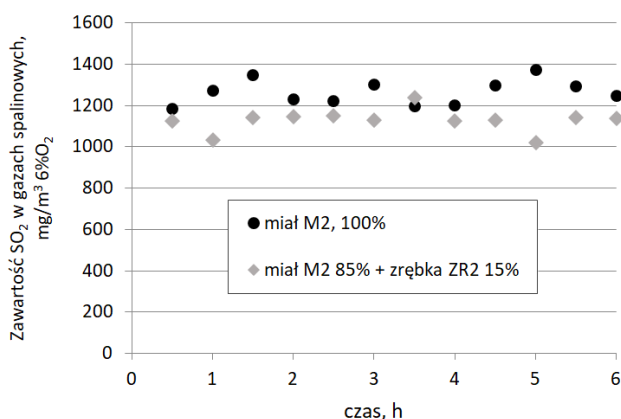
Parametr	Jednostka	Badania na kotle 5 MW		Badania na kotle 25 MW	
		Węgiel kamienny, miał	Pelet agro	Węgiel kamienny, miał	Zrębka drzewna
Oznaczenie paliwa	–	M1	PA2	M2	ZR2
Wilgoć	% mas.	21,55	12,87	16,60	48,06
Popiół	% mas.	19,81	4,08	19,89	1,08
Części lotne	% mas.	22,38	69,43	33,56	39,97
Koksik	% mas.	36,26	13,62	29,95	10,89
Węgiel	% mas.	44,87	45,56	51,31	26,17
Siarka	% mas.	0,31	0,11	0,62	0,024
Azot	% mas.	1,01	1,25	1,51	0,28
Wodór	% mas.	2,91	4,99	3,86	2,58
Tlen	% mas.	9,54	31,13	6,21	21,81
Wartość opałowa	MJ/kg	17,83	8,97	21,55	16,78

Badania procesu spalania węgla kamiennego oraz jego współspalania z biomasą przeprowadzono na dwóch kotłach rusztowych ciepłowniczych o mocach 5 MW i 25 MW. Oba kotły jako paliwo podstawowe wykorzystywały miał. Współspalaniem paliwem na kotle 5 MW był pelet agro, natomiast na kotle 25 MW współspalano miał ze zrębką drzewną. Biomase współspalano przy udziale masowym 30 %, co w przypadku badań na kotle 5 MW przekładało się na udział energetyczny 15,1 %, natomiast dla badań na kotle 25 MW udział energetyczny wynosił 28,7 %. Uzyskane udziały

energetyczne wynikały z różnic w wartościach opałowych współspalanych paliw (tabela 17.7).



Rysunek 17.3. Zawartość SO₂ w gazach spalinowych podczas spalania mialu i współspalania mialu z peletem agro na kotle rusztowym 5 MW



Rysunek 17.4. Zawartość SO₂ w gazach spalinowych podczas spalania mialu i współspalania mialu ze zrębką leśną na kotle rusztowym 25 MW

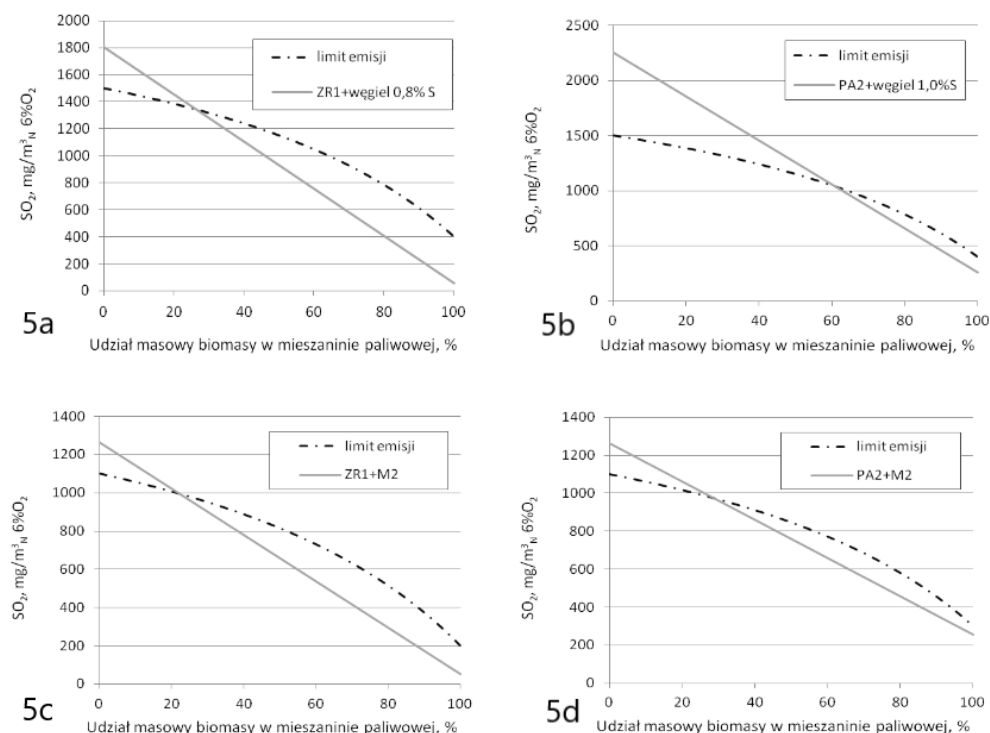
Podczas spalania wyłącznie mialu węgla kamiennego M1 o zawartości pierwiastkowej siarki 0,31 % mas. na kotle 5 MW uzyskano uśrednioną zawartość SO₂ w gazach spalinowych 758 mg/m³. Podczas współspalania mialu M1 w udziale masowym 30 % (15,1 % energetycznie) z peletem agro PA2 o zawartości siarki 0,11 % mas., uśredniona zawartość dwutlenku siarki wyniosła 572 mg/m³ (rys. 17.4). Zawartości SO₂ uzyskane na kotle 5 MW porównano następnie z obliczeniami modelowymi. Najlepszy stopień dopasowania modelu do rzeczywistych danych emisyjnych uzyskano przy przyjęciu współczynnika $\lambda = 1,55$ i współczynnika $C_{S \rightarrow SO_2}$ na poziomie 0,79 (dla współspalania) i 0,85 (dla spalania samego węgla). Do dalszych obliczeń przyjęto wartość średnią 0,82 (tab. 17.8).

Z kolei w badaniach przeprowadzonych na kotle 25 MW podczas spalania wyłącznie miału węgla kamiennego M2 o zawartości pierwiastkowej siarki 0,62 % mas. uzyskano uśrednioną zawartość SO_2 w gazach spalinowych 1265 mg/m^3 . Podczas współspalania miału M2 przy udziale masowym 30 % (27,8 % energetycznie) ze zrębką drzewną ZR2 o zawartości siarki 0,024 % mas., uśredniona zawartość dwutlenku siarki wyniosła 1129 mg/m^3 (rys. 17.5). Zawartości SO_2 uzyskane na kotle 25 MW tak jak poprzednio wykorzystano do dopasowania modelu. Najlepszy stopień dopasowania modelu do rzeczywistych danych emisyjnych dla kotła 25 MW uzyskano przy przyjęciu współczynnika $\lambda = 1,40$ i współczynnika $C_{S \rightarrow \text{SO}_2}$ na poziomie 0,84 dla węgla i 0,83 dla współspalania. Do dalszych obliczeń dla kotła 25 MW przyjęto wartość $C_{S \rightarrow \text{SO}_2} = 0,83$ (tab. 17.8). Przyjęte współczynniki konwersji siarki paliwowej do SO_2 mieściły się w granicach podawanych zwyczajowo w literaturze (0,70-0,95).

Tabela 17.8. Zestawienie wyników badań zawartości SO_2 na obiektach rzeczywistych z wynikami modelowania

Paliwo	Zmierzona zawartość SO_2	Obliczona zawartość SO_2	λ	$C_{S \rightarrow \text{SO}_2}$
	mg/m^3 , 6 % O_2	mg/m^3 , 6 % O_2	–	–
Kocioł 5 MW				
Węgiel kamienny M1, 100 %	757,09	758,02	1,55	0,85
Węgiel kamienny M1 71,3 % + Pelet agro PA2 28,7 %	572,43	572,18	1,55	0,79
Pelet agro PA2, 100 %	–	256,84	1,55	0,82
Kocioł 25 MW				
Węgiel kamienny M2, 100 %	1265,29	1264,02	1,40	0,84
Węgiel kamienny M2 84,9 % + zrębka ZR2 15,1 %	1128,74	1133,00	1,40	0,82
Zrębka ZR2, 100 %	–	89,29	1,40	0,83

Zgodnie z obliczeniami modelowymi, dla parametrów przyjętych dla kotła 5 MW ($\lambda = 1,55$ i $C_{S \rightarrow \text{SO}_2} = 0,82$) teoretyczna zawartość pierwiastkowej siarki w węglu kamiennym, która umożliwiłaby utrzymanie standardów emisyjnych wynosi 0,48 % mas. dla uzyskania $1100 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ oraz 0,66 % mas. dla uzyskania $1500 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$. Z kolei dla parametrów kotła 25 MW ($\lambda = 1,40$ i $C_{S \rightarrow \text{SO}_2} = 0,83$) w celu uzyskania poziomu emisji SO_2 poniżej 1100 mg/m^3 należałoby zastosować węgiel o zawartości siarki 0,51 % mas., natomiast dla uzyskania emisji poniżej $1500 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ – węgiel o maksymalnej zawartości siarki poniżej 0,70 % mas. Na rysunku 17.5a-17.5d przedstawiono wybrane wyniki obliczeń zawartości siarki dla różnych kombinacji paliw dla kotła 5 MW, natomiast wyniki symulacji dla kotła 25 MW zaprezentowano na rysunku 17.6a-17.6d.



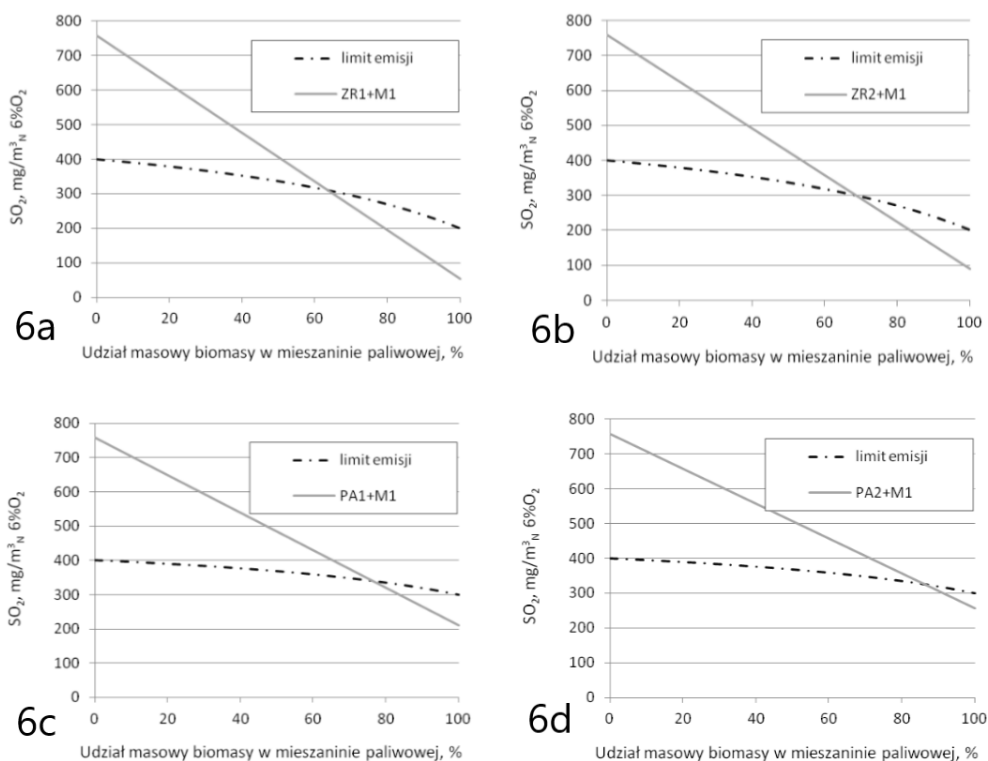
Rysunek 17.5. Wyniki obliczeń zawartości SO₂ w porównaniu do limitu emisyjnego podczas współspalania węgla z biomasa w kotle 5 MW

Zgodnie z danymi zawartymi w tabeli 17.4, kocioł o mocy nominalnej równej 5 MW opalany węglem kamiennym i będący źródłem istniejącym, dla którego pierwsze pozwolenie na budowę wydano po dniu 30 czerwca 1987 roku, będzie mógł do końca 2029 roku korzystać z limitu emisji 1500 mg SO₂/m³, po czym zacznie go obowiązywać standard emisji 1100 mg SO₂/m³. W przypadku spalania dwupaliwowego limit emisji dla biomasy w tym kotle wynosić będzie 400 mg SO₂/m³ do końca 2029 roku, a od 2030 roku – 200 mg SO₂/m³. Symulacje przedstawione na rysunku 17.5a i 17.5b odnoszą się do limitu emisji 1500 mg SO₂/m³ dla węgla i 400 mg SO₂/m³ dla biomasy, natomiast na rysunku 17.5c i 17.5d – do limitu emisji 1100 mg dla węgla i 200 mg dla biomasy (300 mg dla peletu ze słomy – tabela 17.6). Współspalanie zrębki ZR1 z hipotetycznym węglem kamiennym o zawartości pierwiastkowej siarki 0,8 % mas. umożliwiło spełnienie wymagań emisyjnych już przy zawartości 26 % biomasy w mieszaninie paliwowej (rys. 17.5a). Z kolei współspalanie zawierające znacznie więcej siarki niż zrębka peletu PA2 z węglem kamiennym o zawartości siarki 1,0 % mas. wymagałoby zastosowania w celu spełnienia standardu emisyjnego co najmniej 61 % udziału masowego peletu w mieszaninie z węglem. Kolejne dwie symulacje dotyczyły zastosowania w kotle o mocy 5 MW standardu emisyjnego 1100 mg SO₂/m³ dla węgla. Jak można zauważyć na rysunku 17.5c, współspalanie zrębki leśnej ZR1 zawierającej znikome ilości siarki z miałem M2 (0,62 % mas. S) wymaga jedynie 22 % udziału biomasy w celu spełnienia standardu emisyjnego.

Z kolei przy współspalaniu peletu agro PA2 z tym samym miałem M2 spełnienie limitu emisyjnego następuje przy co najmniej 29 % udziale peletu.

Należałoby wyjaśnić, że na rysunkach 17.5 i 17.6 zastosowano skalę osi poziomej opartą o powszechnie stosowany w praktyce udział masowy współspalanych paliw. Ponieważ obliczanie limitu emisyjnego następuje na podstawie udziału energetycznego, jego przebieg na rysunkach przedstawia linia krzywa.

W przypadku istniejącego kotła o mocy nominalnej 25 MW standard emisyjny dwutlenku siarki dla spalania węgla kamiennego wynosi do końca 2024 roku $1500 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ (względnie $1300 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$, o ile pierwsze pozwolenie na budowę wydano po dniu 30 czerwca 1987 roku lub kocioł został oddany do użytkowania po dniu 27 listopada 2003 roku). Począwszy od 2025 roku limit emisyjny dla spalania węgla kamiennego wyniesie $400 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ (tabela 17.4). Jednocześnie standard emisyjny dla biomasy (w tym samym kotle 25 MW) wynosić będzie $400 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ do końca 2024 roku, a następnie $200 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ ($300 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ dla słomy – tabela 17.6).



Rysunek 17.6. Wyniki obliczeń zawartości SO_2 w porównaniu do limitu emisyjnego podczas współspalania węgla z biomasą w kotle 25 MW

Modelowanie zawartości dwutlenku siarki dla kotła o mocy nominalnej 25 MW przeprowadzono według standardu dla spalania węgla wynoszącego $400 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$. Dla biomasy było to $200 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ dla zrębki i $300 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ dla peletu ze słomy.

Jak można zauważyć analizując rysunku 17.6a i 17.6b, nawet przy wykorzystaniu zrębki o niskiej zawartości siarki oraz dysponując węglem o zasiarczeniu 0,31 % mas., uzyskanie emisji porównywalnej ze standardem wymaga współspalania co najmniej 63 % (rys. 17.6a) oraz 69 % (rys. 17.6b) udziałów zrębki w mieszaninie paliwowej. Jeszcze trudniejsze jest osiągnięcie standardu emisyjnego przy współspalania peletu agro. Pomimo nieco wyższego limitu emisji SO_2 dla słomy, pelety ze słomy cechują się wyższą zawartością siarki niż zrębka. W rezultacie przy współspalaniu z węglem dopiero doprowadzenie do współspalania masowo 77 % peletu PA1 i 87 % peletu PA2 zapewniłoby możliwość uzyskania pożądanej zawartości dwutlenku siarki w gazach spalinowych (rys. 17.6c i 17.6d).

Podsumowanie

Możliwość wykorzystania biomasy w zastępstwie węgla jest obecnie aktualnym tematem analiz prowadzonych w ciepłownictwie. Najważniejszym argumentem za jej wykorzystaniem jest możliwość ograniczenia kosztów związanych z uprawnieniami do emisji CO_2 , chociaż istnieją też inne przesłanki przemawiające za zwiększaniem zużycia biomasy w ciepłownictwie. W punkcie 1 pracy analizowano koszt jednostkowy biomasy w porównaniu do węgla po skorygowaniu ceny węgla o konieczne do zakupu uprawnienia do emisji. Biomasa może być paliwem tańszym od węgla, jeśli przedsiębiorstwo ciepłownicze nie posiada darmowych uprawnień do emisji. W pozostałych scenariuszach biomasa może okazać się nieco droższa od węgla, wciąż jednak tańsza od innych paliw. W punkcie drugim przedstawiono wyniki badań możliwości spełnienia istniejących standardów emisyjnych dwutlenku siarki dzięki współspalaniu biomasy. Wyniki modelowania zawartości SO_2 odniesiono do zmieniających się standardów emisyjnych. W stosunkowo korzystnej sytuacji znajdują się kotły ciepłownicze o mocy w przedziale 5 MW – 20 MW, ponieważ dla obowiązującego do końca bieżącego roku limitu emisji SO_2 wynoszącego $1500 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ istnieje możliwość uzyskania go przy współspalaniu węgla o standardowej zawartości siarki (0,8 % mas.) przy akceptowalnym technicznie udziale biomasy w mieszaninie paliwowej. Również spełnienie standardu $1100 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ będzie możliwe. W dużo gorszej sytuacji znajdują się kotły o mocy powyżej 20 MW, które od przyszłego roku powinny spełniać standard o wartości $400 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ dla spalania węgla kamiennego. W tym przypadku trzeba by dysponować węglem o zawartości siarki rzędu 0,3 % mas. Jednak możliwości rozwiązania problemu odsiarczania w ten sposób są raczej iluzoryczne. Z kolei zastosowanie kotła wyłącznie na biomasę spełni wymagania emisyjne dla każdego z analizowanych paliw biomasowych.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola).
2. Gradziuk, P., Gradziuk, B., Trocewicz, A., Jendrzewski, B. (2020), Potential of straw for energy purposes in Poland – Forecasts based on trend and causal models, *Energies*, 13(19).
3. Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Ogólne wytyczne do metodyki przydziału uprawnień, Warszawa 2024.
4. Joachimiak, M. (2024), Analiza możliwości energetycznego wykorzystania biomasy, Praca magisterska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa.
5. Olszyńska, I. (2019), Biomass in the fuel mix of the Polish energy and heating sector, *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal*, 22(3), 99-118.
6. Pronobis, M., Kalisz, S., Majcher, J., Wasylów, J., Sołtys, J. (2020), Możliwości zastosowania biomasy w ciepłownictwie ze szczególnym podkreśleniem biomasy AGRO jako paliwa zastępującego węgiel z uwzględnieniem aspektów ekonomicznych i technicznych, *Instal*, 3, 17-25.
7. Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 24 września 2020 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów, *Dz.U.* 2020 poz. 1860.
8. Urząd Regulacji Energetyki (2020), *Energetyka ciepła w liczbach*, Warszawa 2022.
9. www.investing.pl (dostęp: 15.05.2024).
10. www.kobize.pl (dostęp: 15.05.2024).
11. www.magazynbiomasa.pl (dostęp: 16.05.2024).
12. www.nbp.pl (dostęp: 16.05.2024).
13. www.pse.pl (dostęp: 15.05.2024).
14. Załącznik do uchwały nr 22/2021 Rady Ministrów z dnia 2 lutego 2021 r., *Polityka energetyczna Polski do 2040 r.*, Ministerstwo Klimatu i Środowiska, Warszawa 2021.

Prospects for the use of biomass in district heating

Abstract: The chapter presents selected aspects of using solid biomass as fuel for existing or modernized heating boilers. In the first part, the profitability, which is the most frequently discussed aspect of biomass utilization in heating, is addressed in the context of the costs of CO₂ emission allowances. Based on economic data from the years 2021-2024, an analysis of the profitability of using biomass compared to hard coal was conducted. In the subsequent part of the work, the second potential benefit of using biomass is analyzed, which is the ability to meet carbon dioxide emission standards by co-firing biomass with low-sulfur coals. To determine the proportions in which the combustion of biomass and coal will enable compliance with emission requirements, a model based on the stoichiometric equations of the combustion process was developed. The model was then calibrated using actual emission data obtained during the combustion of coal and its co-firing with biomass in heating boilers with capacities of 5 MW and 25 MW. Subsequently, for the actual biomass fuels used in the studies, theoretical calculations were performed to assess the possibility of meeting the assumed sulfur dioxide emission limits.

Keywords: biomass, district heating, co-combustion, sulfur dioxide, emission standards

Rozdział 18

Innowacyjne rozwiązania wytwarzania i wykorzystania biowęgla w inżynierii środowiska

Ewa SIEDLECKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
ewa.siedlecka@pcz.pl

Streszczenie: Biowęgiel jako bogate źródło węgla zyskuje coraz większą popularność w różnych gałęziach przemysłu, umożliwiając skuteczne łagodzenie problemów środowiskowych. W rozdziale skupiono się na przeglądzie najnowszej literatury dotyczącej wytwarzania i zastosowania biowęgla w nowoczesnych osiągnięciach technologicznych. Ponadto w pracy przedstawiono najbardziej obiecujące cechy oraz metody stosowane w celu poprawy właściwości biowęgla, a tym samym jego efektywności, co w obliczu rosnącego zanieczyszczenia środowiska i problemów przy jego oczyszczaniu staje się kluczowym aspektem w realizacji celów zrównoważonego rozwoju.

Słowa kluczowe: biomasa, biowęgiel, bioenergia, modyfikacja biowęgla, piroliza, usuwanie zanieczyszczeń

Wprowadzenie

Szybka urbanizacja i rozwój gospodarczy na świecie związane są ze znacznym wzrostem wytwarzanych odpadów. Większość z nich, nieodpowiednio zagospodarowana, wpływa negatywnie na środowisko oraz na zdrowie ludzi. Wytwarzanie biowęgla z pozostałości rolnych, zwierzęcych, odpadów wodnych i organicznych odpadów komunalnych minimalizuje problem składowania i niekontrolowanej emisji gazów cieplarnianych, gdyż rozkładająca się biomasa emituje do atmosfery duże ilości metanu i dwutlenku węgla.

Biowęgiel to drobnoziarnisty, porowaty materiał bogaty w węgiel, wytwarzany w wyniku termicznego rozkładu biomasy z odpadów roślinnych lub zwierzęcych w warunkach beztlenowych lub z ograniczoną zawartością tlenu (Daful, Chandraratne, 2020). Według International Biochar Initiative (IBI 2022) biowęgiel to „materiał stały otrzymywany w wyniku termochemicznej konwersji biomasy w środowisku o ograniczonej zawartości tlenu”. W ostatnich latach materiał ten zyskał duże znaczenie ze względu na możliwość wszechstronnego zastosowania w rolnictwie, przemyśle, rekultywacji środowiska i bioenergetyce. Inne nazwy biowęgla to: biokarbon, agrokarbon, agrokarbonat, karbonizat czy biokarbonizat.

Biowęgiel wykazuje szeroki zakres właściwości fizykochemicznych, co znacząco wpływa na jego potencjalne wykorzystanie (Amalina i in., 2022). Głównymi czynnikami wpływającymi na właściwości biowęgla są surowce wykorzystane do jego produkcji oraz proces wytwarzania.

Najbardziej powszechną metodą wykorzystania biowęgla jest oczyszczanie ścieków w celu eliminacji organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń, barwników i pigmentów (Nidheesh i in., 2021; Oliveira i in., 2017; Sakhiya i in., 2020). Biowęgiel wykorzystuje się również do poprawy jakości gleby na obszarach rolniczych, co w efekcie prowadzi do spowolnienia tempa rozkładu i uwalniania składników odżywczych z gleby, poprawiając jej jakość (Daful, Chandraratne, 2020; Werner i in., 2018). Włączenie biowęgla do gleby znacząco poprawia ciągłą sekwestrację węgla. Biowęgiel jako dodatek do gleby został uznany za przyjazną dla środowiska technikę łagodzenia zmian klimatycznych poprzez integrację węgla z glebą i redukcję emisji N_2O i CH_4 do atmosfery (Amalina i in., 2023).

Biomasa to potencjalne źródło energii odnawialnej oraz materiałów i substancji chemicznych (Opia i in., 2021). Głównym jej źródłem są materiały z drewna i innych pozostałości organicznych, jak również organiczne odpady stałe i odchody zwierzęce (Akdeniz, 2019). Do biomasy zaliczane są więc pozostałości rolnicze i leśne, biomasa glonów, obornik, osad czynny, rośliny energetyczne i poferment. Biomase można przekształcić w produkty o wysokiej wartości za pomocą procesów fizycznych, termochemicznych i biochemicznych. Do produkcji biowęgla stosuje się najczęściej procesy konwersji termochemicznej, takie jak piroliza, zgazowanie, toryfikacja i karbonizacja hydrotermalna biomasy (HTC) (Nidheesh i in., 2021).

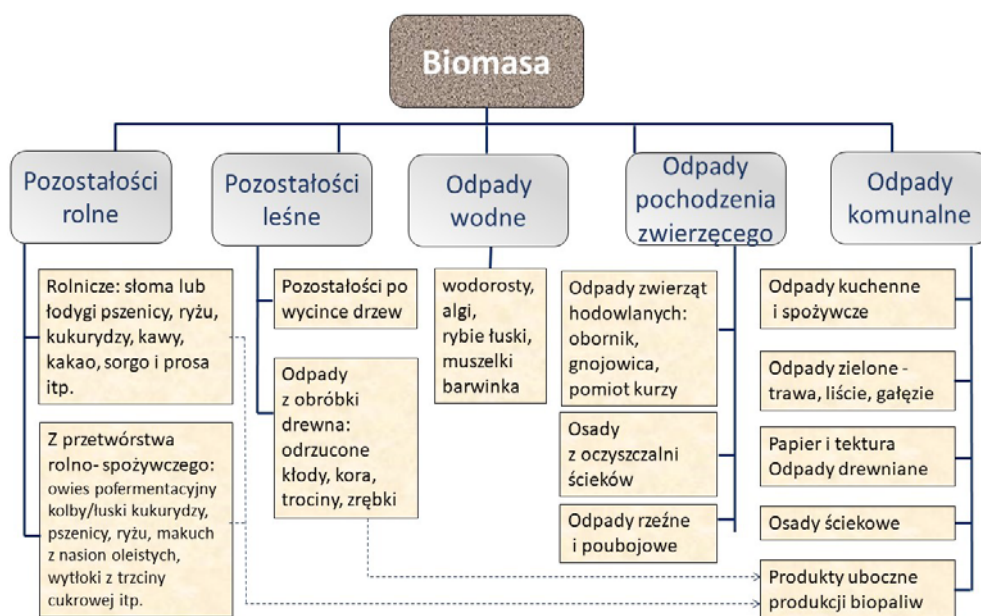
Biowęgiel charakteryzuje się różnymi właściwościami fizykochemicznymi i mechanicznymi, które zależą od warunków prowadzenia procesu termochemicznej konwersji oraz od użytego surowca (Jafri i in., 2018; Kazemi i in., 2020). Wybór odpowiedniego surowca związany jest zwykle z jego dostępnością na obszarach, gdzie prawdopodobnie będzie produkowany biowęgiel. Wynika to z mniejszych kosztów transportu, co jednocześnie zmniejsza ślad węglowy w produkcji biowęgla. Produkcja biowęgla zależy między innymi od rodzaju biomasy, zawartości wilgoci, wielkości cząstek oraz warunków reakcji (Daful, 2020), otoczenia (rodzaj gazu nośnego, natężenie przepływu gazu nośnego) (Leng i in., 2021) i innych czynników, np. katalizator, typ reaktora (Sakhiya i in., 2020).

Obecnie istnieje duże zainteresowanie metodami wytwarzania i sposobami wykorzystania biowęgla z biomasy w różnych obszarach inżynierii środowiska. Celem niniejszego rozdziału było omówienie kluczowych zagadnień związanych z biowęgłem, jego nowatorskimi aspektami inżynieryjnymi i potencjalnymi zastosowaniami. Przedstawiono specyficzne właściwości fizyczne i chemiczne biowęgla oraz omówiono stosowane i innowacyjne metody jego modyfikacji oraz ich wpływ na właściwości produktu. Zaprezentowano możliwe surowce do produkcji biowęgla oraz procesy jego wytwarzania, szczególnie pirolizę, zgazowanie, toryfikację

i karbonizację hydrotermalną. Omówiono najnowsze kierunki badań dotyczące zastosowania biowęgla oraz wskazano kilka najważniejszych zastosowań w przemyśle i środowisku.

18.1. Surowce stosowane w produkcji biowęgla

Do produkcji biowęgla wykorzystywane mogą być różne rodzaje biomasy. Wyróżnić można dwie grupy substratów: biomasę pierwotną na cele bioenergetyczne i do produkcji biowęgla (drewno, słoma, rośliny energetyczne) oraz biomasę odpadową. Biomasa odpadowa jest akceptowanym surowcem do produkcji biowęgla, co jest uzasadnione z uwagi na czynniki ekonomiczne oraz brak konkurencji upraw roślin energetycznych z uprawami roślin żywnościowych (Bedia i in., 2018). Najczęściej wykorzystywane surowce odpadowe do produkcji biowęgla przedstawiono na rysunku 18.1.



Rysunek 18.1. Aktualne i potencjalne surowce do produkcji biowęgla (opracowanie własne)

Ze względu na skład biomasę można podzielić na lignocelulozową i nielignocelulozową. Biomasa lignocelulozowa zbudowana jest z hemicelulozy, celulozy i ligniny w różnych proporcjach, w zależności od surowca. Jej struktura jest sztywna i odporna na odkształcenia, ponieważ związki celulozy, hemicelulozy i ligniny są ze sobą silnie powiązane. Dobór odpowiedniej biomasy stanowi podstawę uzyskania

dobrej jakości biowęgla (Nadarajah i in., 2024). Biomasa nielignocelulozowa nie zawiera ligniny i celulozy, zalicza się do niej między innymi osady ściekowe, odpady zwierzęce, algi, futro i szkielety, które ze względu na wyższą zawartość metali ciężkich oraz azotu, fosforu i siarki stwarzają większe zagrożenie ekologiczne dla środowiska niż biomasa lignocelulozowa (Grobelak i in., 2019; Senthil, Lee, 2020). Warto jednak zauważyć, że synteza biowęgla z biomasy nielignocelulozowej jest opłacalna, ponieważ takie surowce jak osady ściekowe czy odpady zwierzęce nie mają wartości ekonomicznej. Przy odpowiednim doborze surowców do produkcji biowęgla zapewnione będzie utrzymanie naturalnej równowagi ekologicznej przy oczekiwanej wydajności produktu.

18.2. Metody produkcji biowęgla

Nowoczesne metody unieszkodliwiania odpadów, zaliczane do procesów termochemicznego przetwarzania odpadów, takie jak: piroliza, zgazowanie, karbonizacja hydrotermalna i toryfikacja, wyróżniają się, w odniesieniu do innych znanych metod, np. fermentacji beztlenowej lub tlenowej, wytwarzaniem większej ilości produktów o wartości dodanej, mających różnorodne zastosowania przemysłowe (Brown, 2021).

Tabela 18.1. Techniki konwersji termochemicznej i ich parametry eksploatacyjne z uwzględnieniem udziału wytwarzanego biowęgla, biooleju i gazu syntezowego (opracowanie na podstawie Amalina i in., 2022)

Metoda	Temperatura °C	Czas przebywania w reaktorze s, min, h	Wydajność biowęgla %	Wydajność biooleju %	Wydajność gazu syntezowego %	Literatura
Powolna piroliza	300-750	5-30 min	25-35	30	35	Pahnla i in., 2023
Szybka piroliza	400-800	< 5 s	20	50	30	
Błyskawiczna piroliza	800-1000	< 0,5 s	12	75	13	
Karbonizacja hydrotermalna (HTC)	180-300	5-240 min	50-80	5-20	2-5	Xu i in., 2022; Brown i in., 2020
Karbonizacja mikrofalowa	180-220	20-60 min	50-60	–	–	Nizamuddin i in., 2019
Zgazowanie	750-900	10-20 s	10	5	85	Yaashikaa i in., 2020
Toryfikacja	200-300	15-60 min	60-80	20	20-40	Daful i in., 2018

Konwersja termochemiczna biomasy jest najczęściej stosowaną metodą produkcji biowęgla i stanowi perspektywiczne podejście, mające na celu zrównoważone odzyskiwanie zasobów oraz promowanie gospodarki o obiegu zamkniętym. Biowęgiel otrzymany poprzez konwersję termochemiczną biomasy charakteryzuje się unikalnymi cechami, takimi jak: mikroporowatość, zdolność wymiany jonowej, duża powierzchnia właściwa i duża zdolność adsorpcyjna (Kulkarni i in., 2024). Produktami konwersji termochemicznej biomasy jest biowęgiel, bioolej i gaz syntezowy. W celu osiągnięcia optymalnej wydajności biowęgla należy dokonać odpowiedniego wyboru metody konwersji termochemicznej, co w dużym stopniu uzależnione jest od rodzaju biomasy. Dodatkowo parametry operacyjne, zwłaszcza szybkość ogrzewania, temperatura, czas procesu itp., powinny być zoptymalizowane (Gale i in., 2021). Podstawowe parametry poszczególnych metod konwersji termochemicznej biomasy i wydajność powstających produktów przedstawiono w tabeli 18.1.

18.2.1. Piroliza biomasy

Piroliza to degradacja termiczna biomasy w środowisku beztlenowym, w wyniku której otrzymuje się stały produkt bogaty w węgiel, olej pirolityczny i gaz pirolityczny (Racek i in., 2020). Na jakość i ilość wytwarzanej stałej frakcji węglowej wpływa wiele czynników, takich jak: szybkość ogrzewania, czas przebywania surowca w reaktorze, temperatura pirolityczna i wielkość cząstek surowca, gdzie temperatura jest najważniejszym czynnikiem (Agar i in., 2018; Halalsheh i in., 2024).

W zależności od wymienionych wyżej czynników wyróżnia się pirolizę powolną, szybką i błyskawiczną. Do produkcji biooleju stosuje się pirolizę błyskawiczną ze względu na krótki czas przebywania surowca w reaktorze, wynoszący $< 0,5$ s i wysoką wydajność biooleju $\sim 75\%$. Do produkcji biowęgla powszechnie stosuje się powolną pirolizę, której produktami ubocznymi są bioolej i gaz syntezowy. Powolna piroliza zazwyczaj generuje $25\% - 35\%$ biowęgla. Niskie temperatury robocze i wolne szybkości ogrzewania sprzyjają wysokiej wydajności substancji stałych w procesie powolnej pirolizy (tab. 18.1).

Tymczasem badania naukowe donoszą, że optymalnymi warunkami powstawania biowęgla w procesie pirolizy osadów ściekowych jest temperatura 750°C i 2-godzinny czas prowadzenia procesu. Uzysk biowęgla dla podanych warunków to 50% wag. oraz pozostałych biopaliw 50% wag. Zgodnie z zaleceniami International Biochar Initiative (IBI) temperaturę 750°C i czas procesu wynoszący 2 godziny uznaje się za odpowiednie do wytworzenia biowęgla stabilnego dla środowiska (Halalsheh i in., 2024). Inne badania dowodzą, że optymalną temperaturą wytwarzania biowęgla z komunalnych osadów ściekowych jest 550°C oraz wilgotność osadów 15% . W tych warunkach uzysk biowęgla wyniósł około 52% wag., podczas gdy uzysk pozostałych biopaliw około 48% wag. (Trabelsi i in., 2021).

Alternatywnymi metodami procesu pirolizy są: piroliza wspomagana mikrofalami, piroliza słoneczna, piroliza próżniowa i piroliza plazmowa.

W przypadku pirolizy wspomaganej mikrofalami nie ma potrzeby suszenia biomasy przed procesem, ponieważ woda jest dobrym materiałem absorpcyjnym i dlatego jest potrzebna do skutecznego przeprowadzenia pirolizy (Ingle i in., 2016). Wadą pirolizy wspomaganej mikrofalami jest to, że trudno jest określić dokładną temperaturę biomasy w reaktorze i trudno jest przenieść ją ze skali laboratoryjnej do przemysłowej (Luque i in., 2012). Według doniesień literaturowych w procesie pirolizy mikrofalowej powstaje więcej biowęgla przy tej samej wydajności oleju pirolitycznego w porównaniu z pirolizą konwencjonalną. Z tego powodu zawartość gazu pirolitycznego zmniejsza się w porównaniu z konwencjonalną pirolizą (Wu i in., 2014). Efekt zwiększenia mocy mikrofal jest podobny do efektu zwiększenia temperatury w pirolizie konwencjonalnej. Stosowanie wyższej mocy mikrofal prowadzi do zmniejszenia uzysku biowęgla (Wallace i in., 2019).

Podstawowa zasada pirolizy słonecznej polega na wykorzystaniu promieniowania słonecznego do ogrzewania reaktora, a piroliza zachodzi w obojętnym środowisku (Rahman i in., 2021). Na obecną chwilę nie ma wystarczającej liczby badań dotyczących wytwarzania biowęgla i innych produktów konwersji termochemicznej. Większość konfiguracji reaktorów wykorzystuje wysokie szybkości ogrzewania i trudno sobie wyobrazić, że technologia ta stanie się popularna w przypadku produkcji głównie biowęgla (Pahnila i in., 2023).

Piroliza plazmowa stanowi formę pirolizy błyskawicznej i jest stosowana do pirolizy materiału na bazie węgla. Piroliza plazmowa daje stosunkowo wysoką wydajność gazu pirolitycznego i niską wydajność produkcji biowęgla. Wady związane ze stosowaniem pirolizy plazmowej dotyczą reaktora, który charakteryzuje się dużym zużyciem energii, a straty ciepła podczas pirolizy powodują zmniejszenie ogólnej wydajności procesu (Soria-Verdugo, 2019). Piroliza próżniowa, podobnie jak piroliza plazmowa, nie jest odpowiednią metodą wytwarzania biowęgla, ponieważ głównym produktem jest gaz pirolityczny. Dodatkowo niewielka liczba badań koncentruje się na właściwościach wytwarzanego w ten sposób biowęgla, dlatego technologia ta wymaga przeprowadzenia dalszych badań (Pahnila i in., 2023).

18.2.2. Zgazowanie

Proces zgazowania biomasy charakteryzuje się wyższą temperaturą reakcji w porównaniu z temperaturą procesu pirolizy. Częściowy rozkład biomasy zachodzi w temperaturach 700 °C - 950 °C i czasie przebywania substratu w reaktorze 10 s - 20 s. Głównymi produktami zgazowania biomasy są gaz syntezowy i biowęgiel. Uzysk biowęgla dla typowych warunków procesu jest niewielki i wynosi średnio 10 %, a gazu syntezowego 85 % (Yaashikaa i in., 2020). Przeprowadzone badania symulacyjne gazyfikacji osadów ściekowych w temperaturze 850 °C wykazały wyższy uzysk biowęgla wynoszący 28,11 % i niższy uzysk gazu syntezowego 56 % w porównaniu z uzyskami otrzymanymi dla zgazowania biomasy w temperaturach 750 °C - 900 °C (Ronda i in., 2023). Z technicznego punktu widzenia proces

zgazowania nie nadaje się do wytwarzania biowęgla, ponieważ większość materiałów biomasowych poddanych tego rodzaju konwersji termochemicznej przekształca się w gaz syntezowy i popiół (Nadarajah i in., 2024).

18.2.3. Toryfikacja

Wśród proponowanych technologii w ciągu ostatnich dwóch dekad zauważalne zainteresowanie budzi toryfikacja. Jest to łagodna obróbka termiczna przeprowadzana w temperaturach od 200 °C do 300 °C i czasie przebywania surowca w reaktorze od kilku minut do 1 godziny, w atmosferze obojętnej i pod ciśnieniem atmosferycznym (Barontini i in., 2021). Wybór konkretnej wartości tych dwóch kluczowych parametrów dla różnych rodzajów biomasy jest niezbędny do opracowania opłacalnego przetwarzania biomasy. W literaturze proces toryfikacji określa się również jako „prażenie”, „powolną i łagodną pirolizę” i „suszenie w wysokiej temperaturze”.

W porównaniu z biomasą niepoddaną obróbce termicznej produkt toryfikowany charakteryzuje się obniżoną zawartością wilgoci, niższym stosunkiem O/C i H/C, wyższą gęstością energii, lepszą rozdrabniałnością i homogenicznością, zwiększonym charakterem hydrofobowym oraz zmniejszonym ryzykiem degradacji biologicznej i samozapłonu (Barskov i in., 2019; Cahyanti i in., 2020; Niu i in., 2019).

Do niedawna proces toryfikacji stosowano do obróbki biomasy lignocelulozowej. Obecnie na skalę komercyjną do toryfikacji wykorzystuje się zrębki i pelety drzewne, korę drzew, pozostałości poźniwne (słoma, łupiny orzechów i łuski ryżu), proso różgowe, odpady organiczne, w tym ziarno gorzelnicze, wytloki z przemysłu trzciny cukrowej, odpady z tłoczni oliwek, ściółkę drobiową, obornik bydła mlecznego i osad papierniczy (Sohi i in., 2009). Według doniesień literaturowych możliwa jest termiczna transformacja biomasy nielignocelulozowej w postaci osadów ściekowych poprzez toryfikację w produkt (paliwo) o wysokiej zawartości węgla. Toryfikacja osadów w niskiej temperaturze (< 240 °C) może być przydatna do dalszej stabilizacji osadów ściekowych (o dużej zawartości popiołu) i odzysku energii z powstałego biowęgla (Pulka i in., 2019).

18.2.4. Karbonizacja hydrotermalna (HTC)

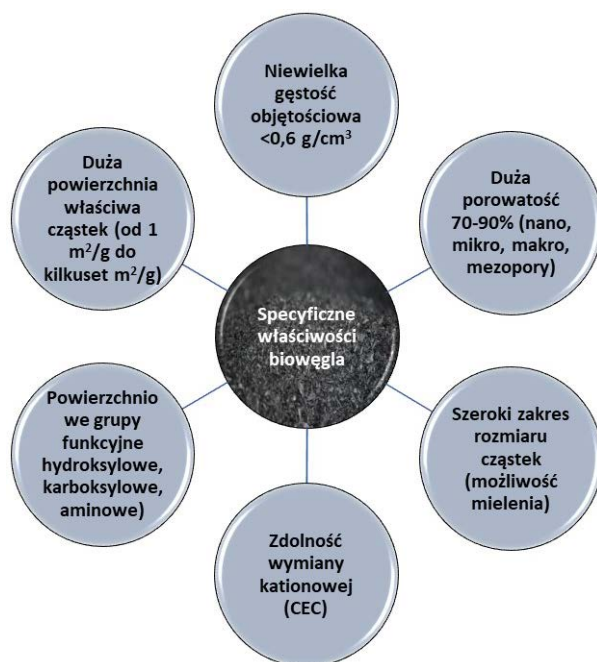
Wśród metod termochemicznej konwersji biomasy korzystna pod względem ekonomicznym jest technologia karbonizacji hydrotermalnej (HTC), ponieważ można ją prowadzić w temperaturach od 180 °C do 300 °C (Gale i in., 2021). Podobnie jak inne metody konwersji termochemicznej HTC prowadzi do wytworzenia produktu stałego zawierającego węgiel, który w tym procesie znany jest jako hydrowęgiel. Hydrowęgiel to termin używany do określenia produktu powstałego w procesie hydrotermalnym w celu odróżnienia go od efektu uzyskiwanego metodami suchymi, takimi jak piroliza i zgazowanie (Liu i in., 2021). W trakcie procesu HTC biomasa jest rozpuszczana w wodzie i umieszczana w zamkniętym reaktorze.

HTC stanowi alternatywę dla powolnej pirolizy osadów ściekowych. Wydajność produkcji hydrowęgla w procesie HTC to 45 % - 75 % w temperaturze 175 °C - 295 °C i czasie prowadzenia procesu 5 min - 240 min (Xu i in., 2022).

Pośród technologii karbonizacji hydrotermalnej znane są również: upłynnianie hydrotermalne i zgazowanie hydrotermalne. Głównym produktem upłynniania hydrotermalnego jest bioolej wytwarzany w temperaturze 250 °C - 400 °C. W przypadku zgazowania hydrotermalnego powstaje gaz syntezowy, składający się z tlenku węgla, ditlenku węgla, metanu i metylenu w temperaturze > 400 °C (Wei i in., 2019).

18.3. Specyficzne właściwości biowęgla

Wytwarzanie zarówno biowęgla, jak i hydrowęgla jest rozwijającym się sektorem w dziedzinie inżynierii środowiska. Każda z omówionych w rozdziale metod konwersji termochemicznej biomasy charakteryzuje się określonymi parametrami procesu, co z kolei wpływa na strukturę i właściwości wytworzonego biowęgla. Na rysunku 18.2 przedstawiono specyficzne właściwości biowęgla, z których najważniejsze to porowatość i pole powierzchni właściwej (Jeyasubramanian i in., 2021).



Rysunek 18.2. Specyficzne właściwości biowęgla (opracowanie własne)

Rozwinięta powierzchnia właściwa biowęgla wynosi od 1 m²/g aż do kilkuset m²/g (Tomczyk i in., 2020). Dodatkowo często biowęgiel charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą z siecią rozmieszczonych porów, w tym makroporów (> 50 nm),

mezoporów (250 nm), mikroporów (< 2 nm) i nanoporów ($< 0,9$ nm) (Mukherjee i in., 2011; Li i in., 2017). Biowęgiel o dużej objętości porów i dużej powierzchni wykazuje wysokie powinowactwo do jonów metali (Kumar i in., 2011). Wykazano, że wraz ze wzrostem temperatury rośnie porowatość i wielkość cząstek biowęglu. Mniejsze cząstki mają większą powierzchnię właściwą i większą pojemność wymiany kationowej CEC (Weber, Quicker, 2018). Zaobserwowano również, że wraz ze wzrostem temperatury pirolizy zmniejsza się zawartość grup funkcyjnych (karboksylowych, aminowych i hydroksylowych), zmieniając w ten sposób skuteczność adsorpcji biowęglu.

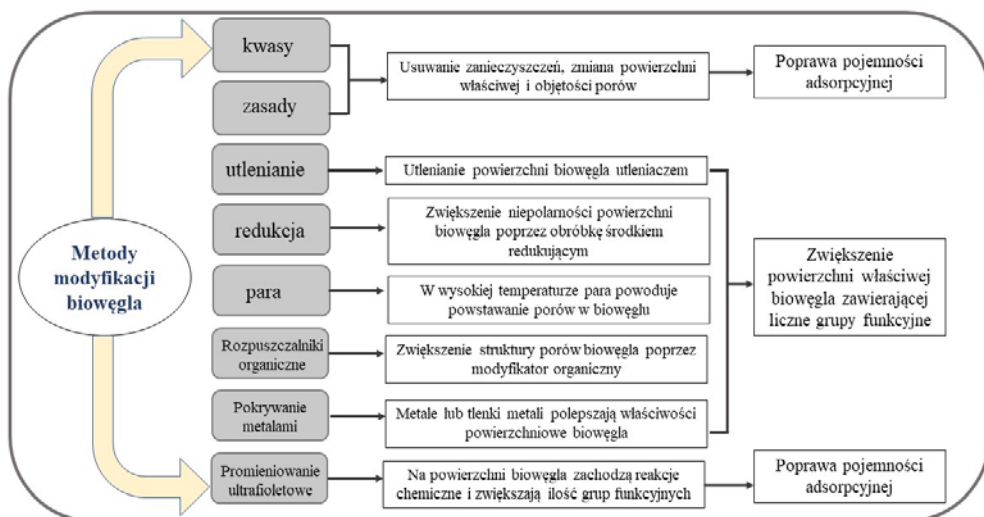
Dowodzono, że wartość pH oczyszczanego roztworu wpływa na adsorpcję określonych zanieczyszczeń. Przeprowadzone badania adsorpcji jonów metali miedzi, cynku i ołowiu na biowęglu pochodzącym ze słomy kukurydzianej i twardego drewna wykazały, że wzrost pH z 2,0 do 5,0 zwiększa zdolność adsorpcyjną kationów metali, natomiast przy pH powyżej 5,0 zdolność adsorpcyjna spada z powodu tworzenia się kompleksów wodorotlenkowych (Chen i in., 2011). Za sorpcję metali z wody odpowiedzialne są także składniki mineralne obecne w biowęglu, m.in. potas, wapń, magnez, fosfor. Wykazano, że biowęgiel wytworzony na drodze pirolizy w temperaturze 400°C przez 2 godziny z odpadów takich jak: ściółka bawełniana, ściółka drobiowa, trawa miskanta i proso różgowe różni się zawartością minerałów. Najwyższą zawartość minerałów zaobserwowano dla biowęglu ze ściółki drobiowej (Evans i in., 2017).

18.4. Modyfikacja biowęglu

Na wydajność i właściwości funkcjonalne biowęglu wpływają warunki przetwarzania i charakterystyka surowca. Dlatego procesy konwersji termochemicznej należy aktywować poprzez pewne modyfikacje. Dostępnych jest wiele metod modyfikacji, które mają na celu zwiększenie pola powierzchni, porowatości i grup funkcyjnych biowęglu wytwarzanego w drodze wstępnej obróbki termicznej. Do aktywacji biowęglu i zwiększenia jego wydajności najczęściej stosowane są modyfikacje za pomocą środków chemicznych lub czynników fizycznych, obróbka sorbentami mineralnymi i modyfikacje magnetyczne (Pan i in., 2022). Na rysunku 18.3 przedstawiono podsumowanie metod modyfikacji i ich wpływ na właściwości biowęglu.

Aktywacja fizyczna biowęglu polega na obróbce parą wodną lub dwutlenkiem węgla w temperaturach 500°C - 1000°C . Woda jest cząsteczką mniejszą niż dwutlenek węgla, co sprzyja jej przenikaniu do porów biowęglu, poprawiając jego właściwości morfologiczne, takie jak powierzchnia i porowatość (Panwar, Pawar, 2020). Nowatorskie metody fizykochemicznej aktywacji biowęglu mogą opierać się na jego modyfikacji z użyciem innych materiałów, np. kompozyty na bazie biowęglu można wytwarzać poprzez impregnację lub powlekanie ich powierzchni tlenkami metali,

glinkami, strukturami węglowymi (np. tlenkiem grafenu lub nanorurkami węglowymi), złożonymi związkami organicznymi, np. chitozan (Chu i in., 2019).



Rysunek 18.3. Rodzaje modyfikacji biowęgla i ich wpływ na jego właściwości (opracowanie własne)

Najbardziej typową drogą modyfikacji grup funkcyjnych na powierzchni biowęgla jest aktywacja chemiczna, która polega na dodaniu środka chemicznego do jego struktury. W tym procesie surowiec (tj. biomasa) jest impregnowany środkiem chemicznym, a mieszanina jest następnie poddawana obróbce termicznej (Sajjadi i in., 2019). Najczęściej stosowanymi aktywatorami są zasady (wodorotlenek potasu, wodorotlenek sodu, chlorek cynku) i kwasy (cytrynowy, azotowy, siarkowy, fosforowy) (Bushra, Remia, 2024). Zastosowanie mocnych kwasów do utleniania powierzchniowego biowęgla wpływa na poprawę jego kwasowości powierzchniowej i porowatą strukturę (Rajapaksha i in., 2016). Modyfikacja powierzchniowych grup funkcyjnych biowęgla następuje także poprzez utlenianie z użyciem nadtlenu wodoru, nadmanganianu potasu, nadsiarczanu amonu i ozonu (Wang, Wang, 2019). W tabeli 18.2 przedstawiono właściwości biowęgla modyfikowanych wybranymi aktywatorami.

Zgodnie z tabelą 18.2 powierzchnia i objętość porów zwiększają się wraz z temperaturą modyfikacji. Modyfikację chemiczną powierzchniowych grup funkcyjnych obecnych w biowęglu przeprowadza się również w celu dopasowania go do konkretnego procesu rekultywacji środowiska. Kwasowe grupy funkcyjne, takie jak: grupy karboksylowe, laktonowe i fenolowe, można modyfikować poprzez chemiczne utlenianie za pomocą kwasu azotowego, kwasu fosforowego oraz nadmanganianu potasu. Zdolność sorpcyjną różnych biowęgla modyfikowanych różnymi środkami chemicznymi przedstawiono w tabeli 18.3.

Tabela 18.2. Wpływ modyfikacji wybranych biowęgla na porowatość i powierzchnię właściwą (opracowanie własne na podstawie Nadarajah i in., 2024)

Modyfikacja biowęgla	Surowiec	Temperatura °C	Powierzchnia m ² /g	Objętość porów cm ³ /g
magnetyczna	szlam z przemysłu papierniczego	700 (bez modyfikacji)	67,0	0,083
		700 (po modyfikacji)	101,2	0,079
magnetyczna	skórka pomarańczy	400 (bez modyfikacji)	28,1	0,041
		400 (po modyfikacji)	23,4	0,042
aktywacja parą	odpady herbaty	300 (bez modyfikacji)	2,3	0,006
		300 (po modyfikacji)	1,5	0,004
aktywacja parą	odpady herbaty	700 (bez modyfikacji)	342,2	0,22
		700 (po modyfikacji)	576,1	0,109
H ₂ O ₂	łupiny orzechów	300 (bez modyfikacji)	96,9	–
		300 (po modyfikacji)	114,4	–
KOH	łuski ryżowe	450-500 (bez modyfikacji)	34,4	0,028
		450-500 (po modyfikacji)	117,8	0,073
metylowa	łuski ryżowe	450 (bez modyfikacji)	51,9	0,031
		450 (po modyfikacji)	66,0	0,051

Tabela 18.3. Porównanie zdolność adsorpcyjnej biowęgla modyfikowanych chemicznie (opracowanie własne na podstawie Nadarajah i in., 2024)

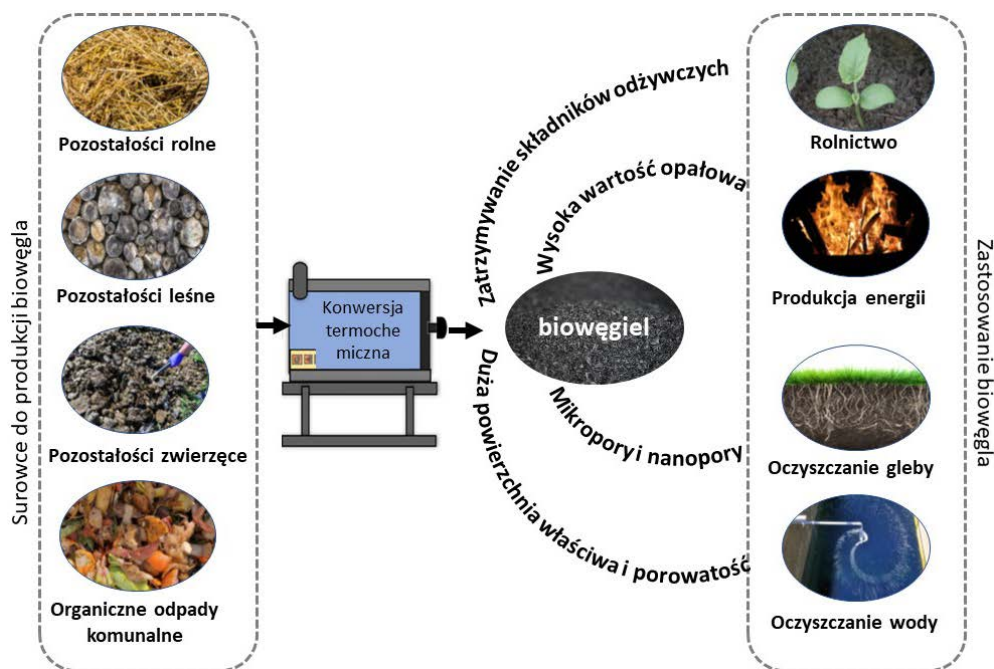
Metoda modyfikacji	Związek sorbowany przez biowęgiel	Pojemność sorpcyjna	Wpływ modyfikacji
Kwas siarkowy + Kwas szczawiowy	Sulfametazyna	155,1 mg/kg	Zwiększona porowatość
Kwas siarkowy Wodorotlenek potasu	Tetracyklina	23,26 mg/g 58,82 mg/g	Zwiększona porowatość, zawartość C i O
Wodorotlenek potasu	Cu ²⁺ Cd ²⁺	31 mg/g 34 mg/g	Zwiększona sorpcja 20-krotnie
Wodorotlenek potasu	As ⁵⁺	30,98 mg/g	Zwiększona sorpcja
Nadtlenek wodoru	Hg	1470,5-1347,9 µg/g	Zwiększona sorpcja
Utlenianie nadtlenkiem wodoru	Pb ⁺	28,82 mg/g	Zwiększona sorpcja 20-krotnie

18.5. Zastosowanie biowęgla

Biowęgiel ma szeroki zakres potencjalnych zastosowań ze względu na swoje wielofunkcyjne możliwości. Wytwarzany jest różnymi metodami, jednakże każda metoda przetwarzania biomasy pozwala uzyskać biowęgiel o specyficznych właściwościach, które determinują sposób jego wykorzystania. Dodatkowo stosuje się

różne metody modyfikacji biowęgla w celu poprawy jego właściwości (Nadarajah i in., 2024). Na rysunku 18.4 przedstawiono możliwości zastosowania biowęgla wraz z odpowiednimi cechami funkcjonalnymi.

Zastosowanie biowęgla w celu poprawy jakości gleby wpływa korzystnie na wzrost populacji pożytecznych organizmów glebowych oraz zwiększa napowietrzenie gleby. Skutkuje to polepszeniem jakości i ilości plonów, jednocześnie powoduje rozwój ryzosfery (Hussain i in., 2018). Dane literaturowe podają, że świeżo wyprodukowany biowęgiel ma charakter hydrofobowy i zawiera bardzo małą liczbę grup funkcyjnych na powierzchni. Jednakże wystawiony na działanie gleby staje się hydrofilowy z dużą liczbą grup funkcyjnych w wyniku utleniania przez tlen glebowy. Grupy funkcyjne wpływają korzystnie na zdolność wymiany kationów, zdolność zatrzymywania składników odżywczych i zdolność zatrzymywania wody, które z kolei decydują o wielkości plonów (Bolan i in., 2022). W literaturze znajduje się niewiele informacji na temat zastosowania biowęgla wytwarzanych za pomocą HTC do ulepszania gleby. Dlatego też należy zwrócić szczególną uwagę na aplikowanie biowęgla/hydrowęgla do gleby w obecności metali ciężkich, ponieważ takie zastosowania mogą przerwać istniejące łańcuchy pokarmowe. Niewątpliwie potrzebne są dalsze badania w kierunku wpływu biowęgla lub hydrowęgla na właściwości gleby i dynamikę mikrobiologiczną (Nadarajah i in., 2024).



Rysunek 18.4. Sposoby wykorzystania biowęgla (opracowanie własne)

Biowęgiel charakteryzuje się podobnymi właściwościami funkcjonalnymi jak węgiel aktywny, który powszechnie stosuje się jako sorbent do usuwania zanieczysz-

czeń ze środowiska. W szczególności obecność grup funkcyjnych: karbonylowych, hydroksylowych i fenolowych może być użyteczna do usuwania zanieczyszczeń środowiskowych. Wielofunkcyjne działanie biowęgla wpływa na jego potencjał jako skutecznego sorbentu środowiskowego dla zanieczyszczeń występujących w glebie i wodzie.

W literaturze powszechne są opracowania dotyczące zastosowania biowęgla do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody: barwników, fenoli, wielopierścieniowych związków aromatycznych i antybiotyków, jak również zanieczyszczeń nieorganicznych. Wiele barwników tekstylnych jest odpornych na rozkład pod wpływem światła i środków utleniających. Badania naukowe wykazały korzystne działanie biowęgla z łusek ryżowych do adsorpcji zieleni malachitowej (Leng i in., 2015) czy biowęgla ze słomy rzepaku, słomy z orzeszków ziemnych, słomy sojowej i łusek ryżowych do usunięcia fioletu metylowego (Xu i in., 2011). Z kolei do adsorpcji naftalenu i 1-naftolu wykorzystano biowęgiel ze skórki pomarańczowej, powstający w procesie powolnej pirolizy w temperaturze od 150 °C do 700 °C (Chen i in., 2011).

Biowęgiel jest często stosowany do adsorbowania jonów metali, takich jak: Cr, Cu, Pb, Cd, Hg, Fe, Zn i As. Przykładowo do usuwania jonów Cu^{2+} wykorzystano biowęgiel z łusek ryżowych, wyłoków z oliwek, odpadów pomarańczowych i kompostu (Mohan i in., 2014). Biowęgiel z pozostałości mięszu trzciny cukrowej wytworzony podczas powolnej pirolizy w temperaturze 500 °C wykazał maksymalną adsorpcję jonów Cr^{3+} obecnych w wodzie (Yang i in., 2013).

W przypadku zastosowania biowęgla do usuwania niektórych zanieczyszczeń organicznych w glebie należy poprawić jego właściwości funkcjonalne ze względu na możliwość zatykania porów w biowęglu, co z kolei wpływa na jego zdolności sorpcyjne. W literaturze znajduje się niewiele badań dotyczących wykorzystania biowęgla do usuwania zanieczyszczeń organicznych z gleby.

Biowęgiel zbadano również pod kątem oczyszczania gleby ze związków nieorganicznych, w szczególności metali. Dowiedziono, że wywiera on wyraźny wpływ na ruchliwość metali w glebie. Zastosowanie biowęgla pochodzącego z twardego drewna do gleby zanieczyszczonej metalami: Pb, Cu, Cd i Zn spowodowało mobilizację Cu i jednocześnie, w badanej glebie, unieruchomienie Cd i Zn (Lu i in., 2014).

Temperatura pirolizy podczas produkcji biowęgla ma silny wpływ na mobilność metali ciężkich w glebie. Wykazano, że biowęgiel wytwarzany w niskiej temperaturze sprzyja unieruchomieniu ołowiu (Igalavithana i in., 2017). Dodatkowo dowiedziono, że duży wpływ na ruchliwość metali ma pH gleby. Zastosowanie biowęgla w glebie zanieczyszczonej chromem wpłynęło na zminimalizowanie negatywnych skutków ze względu na wysoką reaktywność biowęgla z wieloma grupami funkcyjnymi (Choppala i in., 2012).

Materiały wytworzone z biomasy, między innymi biowęgiel, cieszą się coraz większym zainteresowaniem w dziedzinie bioenergii ze względu na prosty sposób syntezy, dużą powierzchnię właściwą, porowatość i dostępność grup funkcyjnych ułatwiających modyfikację. Jedną z możliwości zastosowania biowęgla do produkcji

bioelektryczności są mikrobiologiczne ogniwa paliwowe MFC. To urządzenie składające się z komór anodowych i katodowych oddzielonych membraną do wymiany protonów, które wykorzystuje mikroorganizmy jako katalizator do zamiany energii chemicznej na energię elektryczną. Wykorzystanie biowęgla do produkcji elektrod w MFC jest korzystne pod względem ekonomicznym. Elektrody na bazie biowęgla są niedrogie w porównaniu z innymi elektrodami dostępnymi na rynku (Bhatia i in., 2021; Chakraborty i in., 2020).

Inną możliwością wykorzystania biowęgla jest zastosowanie go jako katalizatora w produkcji biodiesla i wodoru. Biodiesel produkowany jest w procesie transestryfikacji olejów otrzymywanych z różnych surowców (olejów roślinnych, odpadowych tłuszczów zwierzęcych itp.). Zasadniczą rolę w transestryfikacji olejów alkoholami odgrywają katalizatory. Biowęgiel jest rodzajem heterogenicznego katalizatora, który katalizuje reakcje transestryfikacji i estryfikacji (Bhatia i in., 2021).

Podsumowanie

Biowęgiel jako produkt o wysokiej wartości dla środowiska charakteryzuje się niskim kosztem produkcji i nadaje się do oczyszczania ścieków oraz rekultywacji gleby. Posiada znaczną zdolność adsorpcji metali ciężkich i innych zanieczyszczeń przemysłowych. Kluczowe znaczenie w uzyskaniu pożądanych właściwości fizykochemicznych biowęgla mają procesy syntezy, aktywacji, modyfikacji i obróbki termochemicznej biomasy. Wszystkie te procesy mogą zmienić strukturę materiału, a tym samym skuteczność usuwania zanieczyszczeń. Właściwości fizykochemiczne, molekularne i strukturalne biowęgla można poprawić także poprzez dodanie domieszek, dodatków lub kompozytów.

Szeroko stosowaną techniką produkcji biowęgla jest proces pirolizy. Metoda ta zapewnia wysoką wydajność produkcji biowęgla w zakresie temperatur 500 °C - 800 °C. Z drugiej strony HTC jest również ciekawą metodą syntezy biowęgla, ponieważ ma wiele zalet w porównaniu z innymi. Jedną z nich jest niska temperatura robocza 180 °C - 300 °C, kolejną jest brak konieczności kontrolowania atmosfery obojętnej podczas karbonizacji, natomiast powstawanie grup funkcyjnych na powierzchni biowęgla można kontrolować poprzez zmianę warunków pracy.

Powszechnie biowęgiel wykorzystuje się do wzbogacania gleb, bioremediacji oraz oczyszczania ścieków rolniczych i przemysłowych. Postęp w różnych technologiach związanych z produkcją i charakterystyką biowęgla otworzył nowe możliwości w innych obszarach, takich jak energia odnawialna (mikrobiologiczne ogniwa paliwowe, katalizator w transestryfikacji i produkcji wodoru), sekwestracja dwutlenku węgla, oczyszczanie wody i powietrza, kosmetyki itp. Pomimo wielu zalet zastosowanie biowęgla może generować długoterminowe wady, szczególnie dla zdrowia gleby i ekosystemów. Związane jest to między innymi z zagospodarowaniem zużytego biowęgla zawierającego zaadsorbowane zanieczyszczenia. Zużyty

biowęgiel musi zostać poddany obróbce lub spaleniu, generując w ten sposób dużą ilość gazów, które wpływają negatywnie na środowisko. Dodatkowo w niektórych przypadkach wydajność biowęglu jest niższa niż innych typów adsorbentów, takich jak zeolity czy hydrożele, które mogą być tańsze niż materiały węglowe. Biowęgiel to materiał węglowy, który jako dodatek do gleby może mieć wpływ na faunę i florę gleby. Związane jest to z obiegiem składników odżywczych i procesami rozkładu. Wysokie stężenia biowęglu mogą hamować rozwój określonych zbiorowisk drobnoustrojów i faworyzować inne, powodując znaczne zmiany w różnorodności drobnoustrojów i ich funkcjonowaniu w glebie. Ponadto biowęgiel może wpływać na dynamikę składników odżywczych i ich interakcje w glebie. Jego obecność zapewnia porowatą powierzchnię do adsorpcji i unieruchomienia składników odżywczych, czyniąc je mniej dostępnymi dla roślin. Poza tym biowęgiel może wchodzić w interakcje z pestycydami i nawozami, zmieniając ich biodostępność i potencjalny wpływ na środowisko. Należy zwracać uwagę na rodzaj i ilość stosowanego biowęglu użytego do rekultywacji gleby i nie zmieniać w sposób znaczący jego właściwości fizykochemicznych.

Konieczne jest jednak ciągle opracowywanie strategii maksymalizujących zdolność adsorpcji i stabilność biowęglu. Procesy modyfikacji i aktywacji uznano za obiecujące alternatywy, poprawiające właściwości fizykochemiczne i strukturalne biowęglu, a tym samym jego skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń z gleby i zbiorników wodnych. Większość obecnych badań naukowych nad biowęglem i jego zastosowaniami przeprowadzono w skali laboratoryjnej, ponieważ przed zastosowaniem biowęglu na skalę przemysłową należy przeprowadzić próby i badania na małą skalę. Biowęgiel jest obiecującą alternatywą w zakresie łagodzenia problemów środowiskowych, ponieważ poprawia jakość wody i gleby, umożliwia wykorzystanie odpadów biomasy, spełniając w ten sposób cel gospodarki o obiegu zamkniętym.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Agar, D.A., Kwapinska, M., Leahy, J.J. (2018), Pyrolysis of wastewater sludge and composted organic fines from municipal solid waste: laboratory reactor characterisation and product distribution, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25, 35874-35882, DOI: 10.1007/s11356-018-1463-y.
2. Akdeniz, N. (2019), A systematic review of biochar use in animal waste composting, *Waste Manage.*, 88, 291-300.
3. Amalina, F., Syukor, A., Razak, A., Krishnan, S., Zularisam, A.W., Nasrullah, M. (2022), A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review, *Clean. Mater.*, 3, 100045, DOI: 10.1016/j.clema.2022.100045.

4. Amalina, F., Krishnan, S., Zularisam, A.W., Nasrullah, M. (2023), Recent advancement and applications of biochar technology as a multifunctional component towards sustainable environment, *Environ. Develop.*, 46, 100819.
5. Barontini, F., Biagini, E., Tognotti, L. (2021), Influence of torrefaction on biomass devolatilization, *ACS Omega*, 6(31), 20264-20278.
6. Barskov, S., Zappi, M., Buchireddy, P., Dufreche, S., Guillory, J., Gang, D., Sharp, R. (2019), Torrefaction of biomass: A review of production methods for biocoal from cultured and waste lignocellulosic feedstocks, *Renew. Ener.*, 142, 624-642.
7. Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodríguez, J.J., Belver, C. (2018), A review on the synthesis and characterization of biomass-derived carbons for adsorption of emerging contaminants from water, *J. Carbon Res.*, 4, 63, DOI: 10.3390/c4040063.
8. Bhatia, S.K., Palai, A.K., Kumar, A., Bhatia, R.K., Patel, A.K., Thakur, V.K., Yang, Y.H. (2021), Trends in renewable energy production employing biomass-based biochar, *Bioresour. Technol.*, 340, 125644.
9. Bolan, N., Hoang, S.A., Beiyua, J., Gupta, S., Hou, D., Karakoti, A., Van Zwieten, L. (2022), Multifunctional applications of biochar beyond carbon storage, *Inter. Mater. Rev.*, 67(2), 150-200.
10. Brown, A.E., Adams, J.M., Grasham, O.R., Camargo-Valero, M.A., Ross, A.B. (2020), An assessment of different integration strategies of hydrothermal carbonisation and anaerobic digestion of water hyacinth, *Energies*, 13(22), 5983.
11. Brown, R.C. (2021), The role of pyrolysis and gasification in a carbon negative economy, *Processes*, 9, 882, DOI: 10.3390/pr9050882.
12. Bushra, B., Remya, N. (2024), Biochar from pyrolysis of rice husk biomass – characteristics, modification and environmental application, *Biomass Conver. Bioref.*, 14(5), 5759-5770.
13. Cahyanti, M.N., Doddapaneni, T.R.K.C., Kikas, T. (2020), Biomass torrefaction: An overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements, *Bioresour. Technol.*, 301, 122737.
14. Chakraborty, I., Sathe, S.M., Dubey, B.K., Ghangrekar, M.M. (2020), Waste-derived biochar: Applications and future perspective in microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 312, 123587.
15. Chen, B., Chen, Z., Lv, S. (2011), A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate, *Bioresour. Technol.*, 102(2), 716-723.
16. Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G. (2011), Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, 102(19), 8877-8884.
17. Choppala, G.K., Bolan, N.S., Megharaj, M., Chen, Z., Naidu, R. (2012), The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils, *J. Environ. Quality*, 41(4), 1175-1184.
18. Chu, Y., Khan, M.A., Zhu, S., Xia, M., Lei, W., Wang, F., Xu, Y. (2019), Microstructural modification of organo-montmorillonite with Gemini surfactant containing four ammonium cations: molecular dynamics (MD) simulations and adsorption capacity for copper ions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 94(11), 3585-3594.
19. Diful, A.G., Chandraratne, M.R. (2020), Biochar production from biomass wastederived material. W: S. Hashmi, I.A. Choudhury (Eds), *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, Elsevier, 4, 370-378, DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11249-4.
20. Evans, M.R., Jackson, B.E., Popp, M., Sadaka, S. (2017), Chemical properties of biochar materials manufactured from agricultural products common to the Southeast United States, *Horttechnology*, 27(1), 16-23.

21. Gale, M., Nguyen, T., Moreno, M., Gilliard-AbdulAziz, K.L. (2021), Physiochemical properties of biochar and activated carbon from biomass residue: influence of process conditions to adsorbent properties, *ACS Omega*, 6(15), 10224-10233, DOI: 10.1021/acsomega.1c00530.
22. Grobelak, A., Czerwińska, K., Murtaś, A. (2019), General considerations on sludge disposal, industrial and municipal sludge, *Ind. Municipal Sludge*, 135-153, DOI: 10.1016/B978-0-12-815907-1.00007-6.
23. Halalsheh, M.M., Shatanawi, M., Shawabkeh, K., Kassab, R., Jasim, G.R., Adawi, H., Ababneh, M., Abdullah, S., Ghantous, A., Balah, N., Momani, N. (2024), Impact of temperature and residence time on sewage sludge pyrolysis for combined carbon sequestration and energy production, *Heliyon* 10, e28030.
24. Hussain, F., Hussain, I., Khan, A.H.A., Muhammad, Y.S., Iqbal, M., Soja, G., Yousaf, S. (2018), Combined application of biochar, compost, and bacterial consortia with Italian ryegrass enhanced phytoremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil, *Environ. Exper. Botany*, 153, 80-88.
25. IBI, International Biochar Initiative (2022), <https://biochar-international.org/resources/biochar-classification-tool/ibi-biochar-classification-tool-main-page/> (dostęp: 20.05.2024).
26. Igalavithana, A.D., Lee, S.E., Lee, Y.H., Tsang, D.C., Rinklebe, J., Kwon, E.E., Ok, Y.S. (2017), Heavy metal immobilization and microbial community abundance by vegetable waste and pine cone biochar of agricultural soils, *Chemosphere*, 174, 593-603.
27. Ingole, P.M., Ranveer, A.C., Deshmukh, S.M., Deshmukh, S.K. (2016), Microwave assisted pyrolysis of biomass: A review, *Int. J. Adv. Technol. Eng. Sci.*, 4(6), 78-84.
28. Jafri, N., Wong, W.Y., Doshi, V., Yoon, L.W., Cheah, K.H. (2018), A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells, *Proc. Saf. Environ. Protect.*, 118, 152-166.
29. Jeyasubramanian, K., Thangagiri, B., Sakthivel, A., Raja, J.D., Seenivasan, S., Vallinayagam, P., Rathika, B. (2021), A complete review on biochar: Production, property, multifaceted applications, interaction mechanism and computational approach, *Fuel*, 292, 120243.
30. Kazemi, H., Panahi, S., Dehghani, M., Sik, Y., Nizami, A., Khoshnevisan, B., Shiung, S. (2020), A comprehensive review of engineered biochar: Production, characteristics, and environmental applications, *J. Clean. Prod.*, 270, 122462, DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122462.
31. Kulkarni, S.S., Mayilswamy, N., Sidharth S. i in. (2024), Sustainable wastewater management via biochar derived from industrial sewage sludge, *Circ. Econ. Sust.* 4, 163-200, DOI: 10.1007/s43615-023-00273-2.
32. Kumar, S., Loganathan, V.A., Gupta, R.B., Barnett, M.O. (2011), An assessment of U (VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization, *J. Environ. Manage.*, 92(10), 2504-2512.
33. Leng, L., Yuan, X., Zeng, G., Shao, J., Chen, X., Wu, Z., Peng, X. (2015), Surface characterization of rice husk bio-char produced by liquefaction and application for cationic dye (Malachite green) adsorption, *Fuel*, 155, 77-85.
34. Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W., Huang, H. (2021), An overview on engineering the surface area and porosity of biochar, *Sci. Total Environ.*, 763, 144204, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144204.
35. Li, H., Dong, X., da Silva, E.B., de Oliveira, L.M., Chen, Y., Ma, L.Q. (2017), Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications, *Chemosphere*, 178, 466-478.
36. Liu, Z., Wang, Z., Chen, H., Cai, T., Liu, Z. (2021), Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: A critical review, *Environ. Pollut.*, 268, 115910.

37. Lu, K., Yang, X., Shen, J., Robinson, B., Huang, H., Liu, D., Wang, H. (2014), Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*, *Agricul., Ecosys. Environ.*, 191, 124-132.
38. Luque, R., Menendez, J.A., Arenillas, A., Cot, J. (2012), Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward?, *En. Environ. Sci.*, 5(2), 5481-5488.
39. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, Jr C.U. (2014), Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – a critical review, *Bioresour. Technol.*, 160, 191-202.
40. Mukherjee, A., Zimmerman, A.R., Harris, W. (2011), Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars, *Geoderma*, 163(3-4), 247-255.
41. Nadarajah, K., Asharp, T., Jeganathan, Y. (2024), Biochar from waste biomass, its fundamentals, engineering aspects, and potential applications: An overview, *Water. Sci. Technol.*, 89(5), DOI: 10.2166/wst.2024.051.
42. Nidheesh, P.V., Gopinath, A., Ranjith, N., Praveen Akre, A., Sreedharan, V., Suresh Kumar, M. (2021), Potential role of biochar in advanced oxidation processes: A sustainable approach, *Chem. Eng. J.* 405, 126582, DOI: 10.1016/j.cej.2020.126582.
43. Niu, Y., Lv, Y., Lei, Y., Liu, S., Liang, Y., Wang, D. (2019), Biomass torrefaction: properties, applications, challenges, and economy, *Renew. Sustain. Ener. Rev.*, 115, 109395.
44. Nizamuddin, S., Qureshi, S.S., Baloch, H.A., Siddiqui, M.T.H., Takkalkar, P., Mubarak, N.M., Dumbre, D.K., Griffin, G.J., Madapusi, S., Tanksale, A. (2019), Microwave hydrothermal carbonization of rice straw: Optimization of process parameters and upgrading of chemical, fuel, structural and thermal properties, *Materials*, 12, 403, DOI: 10.3390/ma12030403.
45. Oliveira, F.R., Patel, A.K., Jaisi, D.P., Adhikari, S., Lu, H., Khanal, S.K. (2017), Environmental application of biochar: Current status and perspectives, *Bioresour. Technol.* 246, 110-122.
46. Opia, A.C., Hamid, M.K.B.A., Syahrullail, S., Abd Rahim, A.B., Johnson, C.A. (2021), Biomass as a potential source of sustainable fuel, chemical and tribological materials – Overview, *Mater. Today: Proceedings*, 39, 922-928.
47. Pahnla, M., Koskela, A., Sulasalmi, P., Fabritius, T. (2023), A review of pyrolysis technologies and the effect of process parameters on biocarbon properties, *Energies*, 16(19), 6936, DOI: 10.3390/en16196936.
48. Pan, L., Mao, L., Zhang, H., Wang, P., Wu, C., Xie, J., Yu, B., Sial, M.U., Zhang, L., Zhang, Y. i in. (2022), Modified biochar as a more promising amendment agent for remediation of pesticide-contaminated soils: Modification methods, mechanisms, applications, and future perspectives, *Appl. Sci.*, 12(22), 11544, DOI: 10.3390/app122211544.
49. Panwar, N.L., Pawar, A. (2020), Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: A review, *Biomass Convers. Bioref.*, 1-23.
50. Pulka, J., Manczarski, P., Koziel, J.A., Białowiec, A. (2019), Torrefaction of Sewage Sludge: Kinetics and Fuel Properties of Biochars, *Energies*, 12, 565, DOI: 10.3390/en12030565.
51. Racek, J., Sevcik, J., Chorazy, T., Kucerik, J., Hlavinec, P. (2020), Biochar – Recovery material from pyrolysis of sewage sludge: A review, *Waste Biomass Valor* 11, 3677-3709, DOI: 10.1007/s12649-019-00679-w.
52. Rahman, M.A., Parvej, A.M., Aziz, M.A. (2021), Concentrating technologies with reactor integration and effect of process variables on solar assisted pyrolysis: A critical review, *Thermal Sci. Eng. Progress*, 25, 100957.
53. Rajapaksha, A.U., Chen, S.S., Tsang, D.C., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., Ok, Y.S. (2016), Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification, *Chemosphere*, 148, 276-291.

54. Ronda, A., Haro, P., Gomez Barea, A. (2023), Sustainability assessment of alternative waste-to-energy technologies for the management of sewage sludge, *Waste Manage.*, 159, 52-62.
55. Sajjadi, B., Chen, W.Y., Egiebor, N.O. (2019), A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications, *Rev. Chem. Eng.*, 35(6), 735-776.
56. Sakhiya, A.K., Anand, A., Kaushal, P. (2020), Production, activation, and applications of biochar in recent times, *Biochar*, 2, 253-285, DOI: 10.1007/s42773-020-00047-1.
57. Senthil, C., Lee, C.W. (2020), Biomass-derived biochar materials as sustainable energy sources for electrochemical energy storage devices, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 137, 110464, DOI: 10.1016/j.rser.2020.110464.
58. Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., Bol, R. (2009), Biochar, climate change and soil: A review to guide future research, *CSIRO Land and Water Science Report*, 5, 09, 17-31.
59. Soria-Verdugo, A. (2019), Pyrolysis of sludge and biomass residues, *Wastewater Treatment Residues as Resources for Biorefinery Products and Biofuels*, 155-181, DOI: 10.1016/B978-0-12-816204-0.00008-4.
60. Tomczyk, A., Sokołowska, Z., Boguta, P. (2020), Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 19, 191-215, DOI: 10.1007/s11157-020-09523-3.
61. Trabelsi, A.B.H., Zaafouri, K., Friaa, A., Abidi, S., Naoui, S., Jamaaoui, F. (2021), Municipal sewage sludge energetic conversion as a tool for environmental sustainability: production of innovative biofuels and biochar, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28, 9777-9791, DOI: 10.1007/s11356-020-11400-z.
62. Wallace, C.A., Afzal, M.T., Saha, G.C. (2019), Effect of feedstock and microwave pyrolysis temperature on physio-chemical and nano-scale mechanical properties of biochar, *Bioresour. Bioprocess.*, 6(1), 1-11.
63. Wang, J., Wang, S. (2019), Preparation, modification and environmental application of biochar: A review, *J. Clean. Prod.*, 227, 1002-1022.
64. Weber, K., Quicker, P. (2018), Properties of biochar, *Fuel*, 217, 240-261.
65. Wei, J., Liu, Y., Li, J., Zhu, Y., Yu, H., Peng, Y. (2019), Adsorption and co-adsorption of tetracycline and doxycycline by one-step synthesized iron loaded sludge biochar, *Chemosphere*, 236, 124254.
66. Werner, S., Katzl, K., Wichern, M., Buerkert, A., Steiner, C., Marschner, B. (2018), Agromonic benefits of biochar as a soil amendment after its use as waste water filtration medium, *Environ. Pollut.*, 233, 561-568, DOI: 10.1016/j.envpol.2017.10.048.
67. Wu, C., Budarin, V.L., Gronnow, M.J., De Bruyn, M., Onwudili, J.A., Clark, J.H., Williams, P.T. (2014), Conventional and microwave-assisted pyrolysis of biomass under different heating rates, *J. Analyt. Appl. Pyrol.*, 107, 276-283.
68. Xu, R.K., Xiao, S.C., Yuan, J.H., Zhao, A.Z. (2011), Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues, *Bioresour. Technol.*, 102(22), 10293-10298.
69. Xu, Z.X., Ma, X.Q., Zhou, J., Duan, P.G., Zhou, W.Y., Ahmad, A., Luque, R. (2022), The influence of key reactions during hydrothermal carbonization of sewage sludge on aqueous phase properties: A review, *J. Analyt. Appl. Pyrol.*, 167, 105678.
70. Yaashikaa, P.R., Kumar, P.S., Varjani, S., Saravanan, A. (2020), A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy, *Biotechnol. Reports*, 28, e00570.
71. Yang, Z.H., Xiong, S., Wang, B., Li Q., Yang, W.C. (2013), Cr(III) adsorption by sugarcane pulp residue and biochar, *J. Cent. South Univ.*, 20, 1319-1325, DOI: 10.1007/s11771-013-1618-4.

Innovative solutions for the production and use of biochar in environmental engineering

Abstract: Biochar, as a rich source of carbon, is becoming increasingly popular in various industries, enabling effective mitigation of environmental problems. The chapter focuses on a review of the latest literature on the production and application of biochar in modern technological developments. In addition, the paper presents the most promising features and methods used to improve the properties of biochar, and thus its efficiency, which, in view of the increasing environmental pollution and problems with its purification, is becoming key in achieving sustainable development goals.

Keywords: biomass, biochar, bioenergy, biochar modification, pollution removal, pyrolysis

Rozdział 19

Wpływ zastosowania elektrowni wiatrowej na koncepcyjny system off-grid

Łukasz TRZCIŃSKI, Michał TURSKI

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
lukasz.trzcinski@pcz.pl

Streszczenie: Dokonano analizy wpływu zastosowania elektrowni wiatrowej na koncepcyjny system off-grid. Koncepcyjny system off-grid zasilający budynek umożliwiał niezależne działanie poprzez wytwarzanie i magazynowanie energii elektrycznej potrzebnej do prawidłowego funkcjonowania. Badanym obiektem był budynek mieszkalny o powierzchni użytkowej 160 m² zamieszkały przez czteroosobową rodzinę. Średniodobowe zużycie energii elektrycznej budynku, bez uwzględnienia potrzeb grzewczych, wynosiło 8,9 kWh/24 h. Do ogrzewania i podgrzewu ciepłej wody użytkowej została zastosowana pompa ciepła, dla której maksymalne dobowe zużycie energii elektrycznej wynosiło 6,1 kWh/24 h. Analizie wpływu elektrowni wiatrowej na system off-grid zostały poddane dwa warianty. Wariant I, będący warunkami odniesienia, zakładał zasilanie systemu wyłącznie przez ogniwa fotowoltaiczne, natomiast wariant II obejmował wykorzystanie zarówno ogniw fotowoltaicznych, jak i elektrowni wiatrowej do produkcji energii elektrycznej. Dzięki zastosowaniu elektrowni wiatrowej w systemie off-grid możliwa była redukcja powierzchni ogniw fotowoltaicznych ze 136,9 m² do 35,15 m². Jednocześnie zmniejszono moc szczytową z 27,38 kWp do 18,18 kWp, jednocześnie zachowując wysoki poziom naładowania magazynu w okresie zimowym.

Słowa kluczowe: magazynowanie energii, elektrownie wiatrowe, system off-grid, ogniwa fotowoltaiczne

Wprowadzenie

System off-grid jest rozwiązaniem energetycznym, które umożliwia zasilenie obiektu w energię elektryczną poza krajową siecią elektroenergetyczną (Mandelli i in., 2016). Niewątpliwą korzyścią płynącą z zastosowania systemu off-grid jest osiągnięcie niezależności energetycznej, co bezpośrednio przyczynia się do zwiększenia poziomu bezpieczeństwa energetycznego (Menconi i in., 2016; Trzcinski, Turski, 2023). Tego rodzaju rozwiązanie umożliwia obiektowi skuteczne zabezpieczenie użytkowników przed przerwami w dostawie energii elektrycznej (Marzecki, 2019).

Najczęściej stosowanym źródłem energii elektrycznej w systemach off-grid są ogniwa fotowoltaiczne. Jest to głównie spowodowane dostępnością promieniowania słonecznego niezależnie od miejsca instalacji. Dodatkowo łatwość zagospodarowania,

instalacji, brak negatywnego oddziaływania na sąsiedztwo oraz zmianę lokalnego krajobrazu przemawia na korzyść stosowania instalacji fotowoltaicznych w systemach off-grid (Sobik, 2019).

W dzisiejszych czasach interesujące są technologie ogniw monokrystalicznych i polikrystalicznych. Obie technologie charakteryzują się wysoką efektywnością wytwarzania energii. Ogniwa monokrystaliczne osiągają sprawność do 22 % (Kopczyńska, Podsiadło, 2017), jednak są zazwyczaj droższe. Ogniwa polikrystaliczne osiągają sprawność na poziomie 15 % - 18 % (Kopczyńska, Podsiadło, 2017). W instalacjach prosumenckich, zazwyczaj o mocy do 10 kWp, sprawność nie jest kluczowym czynnikiem, dlatego stosowanie ogniw o mniejszej sprawności może być uzasadnione ekonomicznie. W przypadku systemów off-grid większa moc wytwórcza jest podyktowana dostosowaniem systemu do najbardziej niekorzystnych okresów pogodowych (Trzeciński, Turski, 2023). Dlatego sprawność ogniw odgrywa ważną rolę pod względem redukcji powierzchni ogniw fotowoltaicznych.

Miejsce montażu ogniw to najczęściej dach budynku, co eliminuje potrzebę budowy dodatkowych obiektów architektonicznych oraz wykorzystuje istniejącą przestrzeń. Warto jednak rozważyć sensowność montażu ogniw na dachu pod względem azymutu płaszczyzny dachu oraz jego nachylenia. W celu osiągnięcia wysokiej sprawności ogniwa fotowoltaiczne należy instalować możliwie najbardziej w kierunku południowym (Planowanie pola ..., 2024). W przypadku dachu płaskiego można rozważyć skierowanie płaszczyzny w kierunkach wschód-zachód. W sytuacji braku możliwości instalacji ogniw na dachu budynku lub gdy powierzchnia zaprojektowanych ogniw przekracza możliwości konstrukcji dachu możliwe jest stosowanie instalacji wolnostojących.

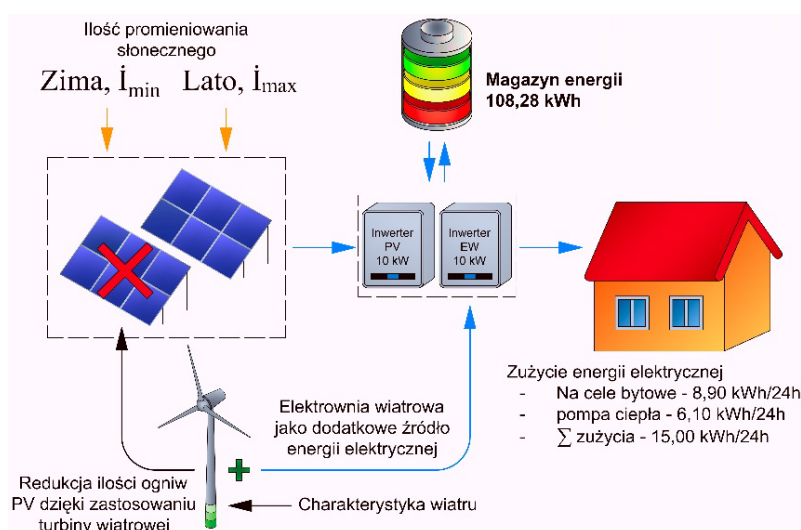
Elektrownie wiatrowe stanowią kolejne źródło energii, które może współpracować z systemem off-grid. Główną zaletą tego połączenia jest możliwość generowania energii przy niewielkim nasłonecznieniu, co pozwala na jej ciągłą produkcję w okresie zimowym, a także po zmroku (Gajewski, Pieńkowski, 2021). Dodatkowo, gdy produkcja energii ze słońca maleje w czasie pochmurnym, zazwyczaj prędkość wiatru wzrasta, co sprawia, że elektrownie wiatrowe mogą bilansować niski uzysk z ogniw PV. Dlatego zastosowanie elektrowni wiatrowej teoretycznie powinno częściowo zrekompensować deficyt energii w okresie zimowym. Może to przełożyć się na ograniczenie ilości zastosowanych ogniw PV, stabilniejsze zasilanie systemu energią elektryczną oraz stabilniejszą charakterystykę naładowania magazynu. Warto zaznaczyć, że dla opłacalności zastosowanych elektrowni wiatrowych prędkość wiatru powinna wynosić co najmniej 4 m/s. W Polsce jednak dni z prędkością wiatru przekraczającą 5,5 m/s stanowią jedynie 15 % roku, podczas gdy w przedziale od 2,0 m/s do 5,5 m/s jest to około 73 % (Ostrowska-Bućko, 2014). Z tego wynika potrzeba wykorzystania elektrowni wiatrowych o wysokiej efektywności przy niskich prędkościach wiatru.

Według informacji zawartych w przeglądzie literatury istnieje możliwość poprawy charakterystyki pracy systemu off-grid dzięki zastosowaniu elektrowni wiatrowej,

jak również redukcji mocy użytych ogniw PV. Dodatkowo zastosowanie systemu off-grid pozwala na osiągnięcie pełnej niezależności energetycznej od krajowej sieci elektroenergetycznej. Dzięki temu możliwe jest rozwiązanie problemów dotyczących cen za energię elektryczną, awarii technicznych sieci oraz uwarunkowań formalno-prawnych z dostawcą energii.

19.1. Koncepcja

Przeprowadzono analizę wpływu zastosowania elektrowni wiatrowej na koncepcyjny system off-grid. W tym przypadku skupiono się na połączeniu profili energetycznych zarówno ogniw PV, jak i elektrowni wiatrowej. Dzięki temu oba źródła uzupełniają się w zakresie produkcji energii elektrycznej, co może przyczynić się do redukcji zastosowanych ogniw PV z zachowaniem stabilnej charakterystyki pracy magazynu energii. Założenia systemu off-grid zasilającego budynek obejmują zdolność do działania w sposób niezależny, poprzez wytwarzanie i przechowywanie energii elektrycznej potrzebnej do jego prawidłowego funkcjonowania. Taki budynek nie jest podłączony do sieci energetycznej i nie korzysta z nieodnawialnych źródeł energii do ogrzewania ani zasilania elektrycznego. Schemat koncepcyjny systemu off-grid przedstawiono na rysunku 19.1.



Rysunek 19.1. Koncepcja zastosowania elektrowni wiatrowej do systemu off-grid
(opracowanie własne)

Jako główne źródło energii służą ogniwa fotowoltaiczne w technologii monokryształicznej. Wybór ten podyktowany jest wysoką sprawnością ogniw, co przekłada się na redukcję powierzchni do zagospodarowania ogniwami. W celu stabilizacji produkowanej energii zastosowano również elektrownię wiatrową. Ma ona za zadanie

niwelować brak produkcji energii przez ogniwa fotowoltaiczne w okresie nocnym, jak również doładowywać magazyn energii w okresie zimowym. W tym okresie notowane są najniższe uzyski promieniowania słonecznego, co przekłada się na niską ilość energii produkowanej z ogniw fotowoltaicznych. Z tego względu przy doborze mocy ogniw należy uwzględnić najbardziej niekorzystne warunki w ciągu roku, czyli okres grudnia. Natomiast ideą magazynowania energii w systemie off-grid było pokrycie zapotrzebowania na energię elektryczną budynku przez co najmniej 7 dni. Taki okres magazynowania określany jest jako średnioterminowy (Cárdenas i in., 2021). Ideą takiego rozwiązania jest stabilizacja pracy instalacji PV, co tym samym przyczyni się do wydłużenia czasu eksploatacji akumulatorów, gdyż ich stan naładowania często będzie oscylował w górnych granicach (<https://www.gramwzielone.pl/magazynowanie-energii/103989/co-decyduje-o-zywotnosci-baterii-litowojonowych>).

Przedmiotem analizy był budynek mieszkalny o powierzchni użytkowej 160 m², jednorodzinny, standardowo zamieszkiwany przez czteroosobową rodzinę, znajdujący się w Częstochowie. Jest on wyposażony w pompę ciepła oraz kolektory słoneczne na potrzeby centralnego ogrzewania i ciepłej wody użytkowej. Budynek składa się z parteru, poddasza użytkowego oraz dwuspadowego dachu o kącie nachylenia 35 stopni. Orientacja jednej z połaci dachu jest skierowana na południe. Wpływa to pozytywnie na zastosowanie instalacji fotowoltaicznej, minimalizując w ten sposób obszar przeznaczony do zabudowy na działce. W budynku wyodrębniono jedno pomieszczenie, w którym zostanie zamontowana instalacja zasilania elektrycznego, obejmująca hybrydowy inwerter fotowoltaiczny, magazyn energii z akumulatorami oraz urządzenia kontrolno-pomiarowe. Pomieszczenie to jest wykonane z niepalnych materiałów, wyposażone w drzwi przeciwpożarowe i odrębną wentylację. Takie warunki mają na celu minimalizację ryzyka pożaru i zapewnienie bezpiecznego funkcjonowania instalacji.

Tabela 19.1. Zużycie energii elektrycznej (opracowanie własne)

Okres rozliczeniowy	Liczba dni w danym okresie rozliczeniowym	Zużycie energii elektrycznej w danym okresie rozliczeniowym, kWh	Średnie dobowe zużycie energii elektrycznej w poszczególnych okresach, kWh/24 h
30.05.2023-24.07.2023	55	483	8,78
25.07.2023-07.09.2023	44	316	7,18
08.09.2023-26.10.2023	48	366	7,63
27.10.2023-29.11.2023	33	348	10,54
30.11.2023-08.01.2024	39	365	9,36
09.01.2024-06.03.2024	57	566	9,93
Średnie dobowe zużycie energii na cele bytowe, kWh/24 h			8,90
Maksymalne dobowe zużycie energii przez pompę ciepła, kWh/24 h			6,10
Suma zużycia, kWh/24 h			15,00

Obiekt analizy został scharakteryzowany poprzez zużycie energii elektrycznej. W tabeli 19.1 przedstawiono dane dotyczące zużycia energii elektrycznej z rzeczywistego obiektu, uwzględniając cykle rozliczeniowe. Dzięki temu określono średnie dobowe zużycie energii elektrycznej na cele bytowe na poziomie 8,9 kWh/24 h. Średnia wartość wynika z uniknięcia konieczności przewymiarowania, a przy tym zapewnienia stabilnej pracy systemu. Dodatkowo obiekt scharakteryzowano pod kątem zużycia energii elektrycznej przez pompę ciepła, która wynosi 6,1 kWh/24 h. Zatem łączne zapotrzebowanie na energię elektryczną przez budynek wyniosło 15,0 kWh/24 h.

19.2. Metodyka

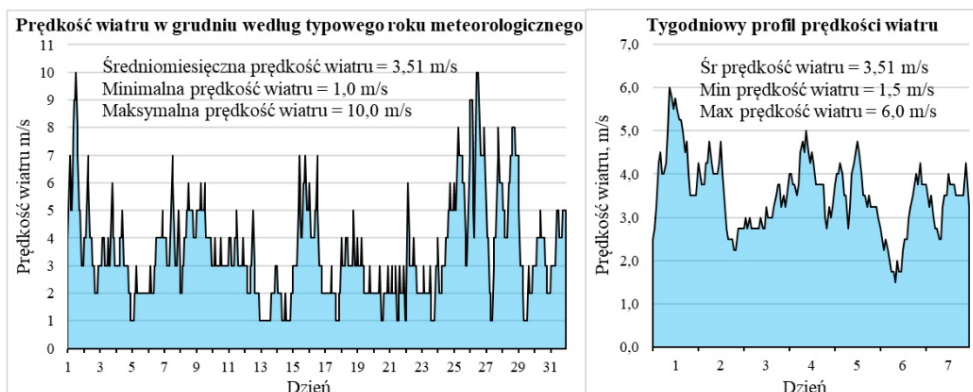
Metodykę doboru systemu off-grid podzielono na dwie zasadnicze części. W pierwszej kolejności określono parametry produkcji energii z elektrowni wiatrowej na podstawie profili prędkości wiatru. W drugiej części przeprowadzono obliczenia związane z doбором ogniw PV oraz pojemnością magazynu energii. W celu przeanalizowania wpływu zastosowania elektrowni wiatrowej na koncepcyjny system off-grid określono dwa warianty. Wariant I, będący warunkami odniesienia, obejmował zaprojektowanie systemu off-grid zasilanego wyłącznie przez ogniwa PV, współpracujące z magazynem energii. Natomiast wariant II obejmował wykorzystanie ogniw PV oraz elektrowni wiatrowej, współpracujących z magazynem energii. Ogniwa PV oraz magazyn energii stanowiły uzupełnienie w pokryciu zapotrzebowania na energię elektryczną budynku.

Przeanalizowano charakterystyki pracy w warunkach najbardziej niekorzystnych pod względem natężenia promieniowania słonecznego. W okresie zimowym jest to niska wartość nasłonecznienia w grudniu, wynosząca 22,4 kWh/(m²·m-c), a w okresie letnim jest to wysoka wartość nasłonecznienia w lipcu, wynosząca 156,2 kWh/(m²·m-c) (Ministerstwo Inwestycji i Rozwoju, 2019).

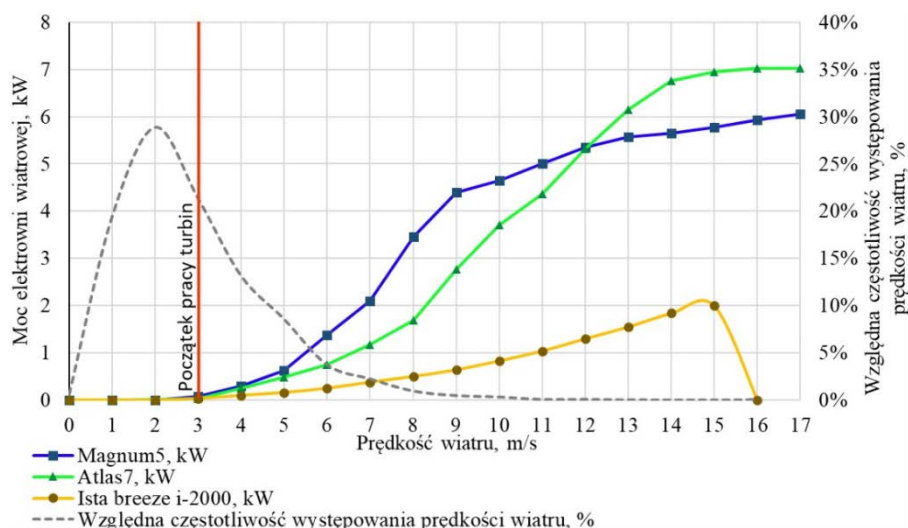
19.3. Elektrownia wiatrowa

Do obliczenia wydajności elektrowni wiatrowej skorzystano z danych do obliczeń energetycznych budynków Ministerstwa Inwestycji i Rozwoju (Ministerstwo Inwestycji i Rozwoju, 2019). Prędkość wiatru dla Częstochowy została określona na podstawie typowego roku meteorologicznego. Na rysunku 19.2 przedstawiono prędkość wiatru w grudniu oraz profil prędkości wiatru w okresie siedmiu dni. Prędkość wiatru w grudniu mieściła się w zakresie od 1 m/s do 10 m/s (3,6-36,0 km/h), przy średniej arytmetycznej 3,51 m/s (12,6 km/h). Zauważalne jest zróżnicowanie dostępności energii wiatru, negatywnie wpływające na stabilną produkcję energii. Niemniej współpraca elektrowni wiatrowej z magazynem energii stanowi duży

potencjał do ulepszenia profili ładowania magazynu. Na podstawie grudniowego profilu opracowano tygodniowy profil prędkości wiatru.



Rysunek 19.2. Profile prędkości wiatru (opracowanie własne na podstawie <https://solarne.info/turbina-wiatrowa-ista-breeze-i-2000-48v-2000w-p-87.html>)

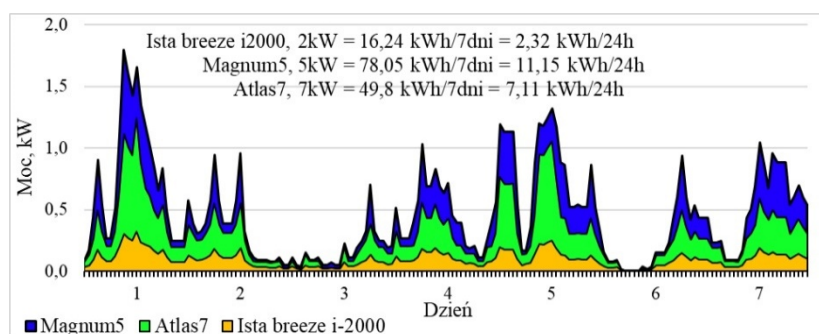


Rysunek 19.3. Zależność krzywych mocy analizowanych elektrowni wiatrowych do względnej częstotliwości prędkości wiatru w grudniu (opracowanie własne na podstawie <https://solarne.info/turbina-wiatrowa-ista-breeze-i-2000-48v-2000w-p-87.html>; <https://tesup.com/pl/produkty/tesup-pozioame-turbiny-wiatrowe-do-domow>; <https://tesup.com/pl/tesup-wertykalne-turbiny-wiatrowe-do-domow>)

Korzystając z danych katalogowych, stworzono wykresy mocy dla trzech wybranych rodzajów elektrowni wiatrowych: „Ista breeze i-2000” (2 kW) (<https://solarne.info/turbina-wiatrowa-ista-breeze-i-2000-48v-2000w-p-87.html>), „Tesup Magnum 5” (5 kW) (<https://tesup.com/pl/produkty/tesup-pozioame-turbiny-wiatrowe-do-domow>), „Tesup

Atlas 7” (7 kW) (<https://tesup.com/pl/tesup-wertykalne-turbiny-wiatrowe-do-domow>), przedstawione na rysunku 19.3. Wybór elektrowni wiatrowej był analizowany pod kątem wydajności, co umożliwiło dostosowanie elementów zasilania systemu off-grid do pracy konkretnej elektrowni wiatrowej. Głównym czynnikiem odpowiadającym za efekt zastosowania konkretnego modelu elektrowni wiatrowej jest krzywa mocy oraz moc nominalna elektrowni wiatrowej. Ponadto opracowano względną częstotliwość występowania prędkości wiatru w grudniu na podstawie typowego roku meteorologicznego.

Dzięki opracowanemu profilowi prędkości wiatru w standardowym tygodniu w grudniu określono profile pracy trzech rodzajów elektrowni wiatrowych. Dzięki zastosowanej analizie pracy elektrowni wiatrowych, przedstawionej na rysunku 19.4, wykazano, że elektrownia wiatrowa „Ista breeze i2000” o mocy 2 kW produkuje średniodobowo 2,32 kWh/24 h energii elektrycznej dziennie. Elektrownia wiatrowa „Magnum 5” o mocy nominalnej 5 kW produkuje 11,15 kWh/24 h, a elektrownia wiatrowa „Atlas 7” o mocy 7 kW jedynie 7,11 kWh/24 h. Z uwagi na wydajność elektrowni wiatrowej została dobrana „Magnum 5”, która posłużyła do dalszej analizy.



Rysunek 19.4. Profile produkcji energii elektrycznej z trzech różnych elektrowni wiatrowych (opracowanie własne na podstawie (<https://solarne.info/turbina-wiatrowa-ista-breeze-i-2000-48v-2000w-p-87.html>; <https://tesup.com/pl/produkty/tesup-poziozne-turbiny-wiatrowe-do-domow>; <https://tesup.com/pl/tesup-wertykalne-turbiny-wiatrowe-do-domow>; www.growatt.pl, 2024)

19.4. Magazyn energii

Do wyznaczenia pojemności magazynu energii zostały wykorzystane dane zużycia energii elektrycznej. Zgodnie z koncepcją czas efektywnego wykorzystania magazynu energii elektrycznej został przyjęty na poziomie 7 dni. Na podstawie zużycia energii elektrycznej obiektu budowlanego wyznaczono zapotrzebowanie na energię elektryczną, uwzględniając sprawność na poziomie 97,4 % (www.growatt.pl, 2024), jaką uzyskują się podczas zamiany rodzaju prądu w inwerterze według równania (19.1). Obliczenie pojemności długoterminowego magazynu energii, którego bezwzględny czas zasilania budynku wynosi 7 dni, obliczono według równania (19.2).

$$Q_d = \frac{P_{Max}}{\eta_{inw}}, \text{ kWh/24 h} \quad (19.1)$$

$$P_{ME} = Q_d \cdot 7 \text{ dni}, \text{ kWh} \quad (19.2)$$

gdzie:

P_{Max} – maksymalne dobowe zużycie energii elektrycznej, kWh/24 h;

η_{inw} – sprawność inwertera, %;

Q_d – wydajność energetyczna systemu PV, pokrywająca dzienne zużycie energii elektrycznej wraz ze stratami na inwerterze, kWh/24 h;

P_{ME} – obliczeniowa pojemność magazynu energii, kWh.

19.5. Instalacja PV

Do wyznaczenia mocy ogniw fotowoltaicznych posłużono się wzorem (19.3) według (Sobik, 2019), wykorzystując obliczoną wartość Q_d oraz współczynniki Z . Wartości współczynników Z_1 , Z_2 i Z_3 zostały dobrane z tabeli 19.2 dla okresu zimowego, przyjmując średnią arytmetyczną z 3 miesięcy (listopad, grudzień, styczeń), która wyniosła odpowiednio $Z_1 = 0,67$, $Z_2 = 1,58$ i $Z_3 = 0,99$. Współczynnik uwzględniający spadki napięcia V wyniósł 0,76 (Sarniak, 2015). Następnie, korzystając z zależności (19.4), określono liczbę ogniw fotowoltaicznych, gdzie jedno ogniwo generuje moc 0,37 kWp (www.saronic.de, 2024). Ten wynik posłużył do określenia całkowitej powierzchni ogniw PV zgodnie z równaniem (19.5), gdzie powierzchnia jednego modułu wynosiła 1,85 m² (www.saronic.de, 2024).

$$P_{PV} = \frac{Q_d}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \cdot V}, \text{ kWp} \quad (19.3)$$

$$X = \frac{P_{PV}}{P_{mod.}}, \text{ szt.} \quad (19.4)$$

$$A_{PV} = X \cdot A_{mod.}, \text{ m}^2 \quad (19.5)$$

gdzie:

Q_d – wydajność energetyczna systemu PV pokrywająca dzienne zużycie energii elektrycznej wraz ze stratami na inwerterze, kWh/24 h;

P_{PV} – moc nominalna systemu PV, kWp;

Z_1 – średnia dzienna liczba godzin słonecznych znormalizowana do standardowych warunków testowych Standard Test Conditions (STC), h/dzień;

Z_2 – współczynnik związany z odchyleniem od płaszczyzny poziomej, –;

Z_3 – współczynnik związany z temperaturą modułu, –;

V – współczynnik uwzględniający spadki napięcia, które zależne są od strat w przewodach i strat związanych z użyciem akumulatora ($V_1 = 0,94$), sprawności przemian energii elektrycznej w energię chemiczną i z powrotem zachodzących w akumulatorach ($V_2 = 0,9$) oraz strat wiążących się z wahaniami napięcia, generowanego podczas zmiennego nasłonecznienia i przy różnej temperaturze modułu ($V_3 = 0,9$);

$P_{mod.}$ – moc pojedynczego ogniwa fotowoltaicznego, kWp;

$A_{mod.}$ – powierzchnia pojedynczego ogniwa fotowoltaicznego, m²;

X – liczba ogniw fotowoltaicznych, szt.

Tabela 19.2. Uśrednione wartości liczbowe współczynników Z_1 , Z_2 , Z_3 w poszczególnych miesiącach na terenie Polski (opracowanie własne na podstawie Sarniak, 2015)

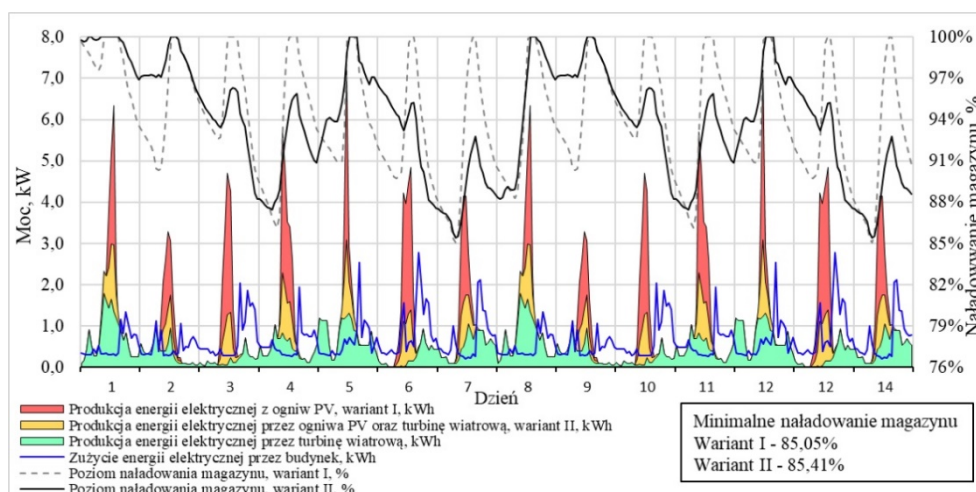
		Miesiąc											
Współczynniki		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Z_1		0,65	1,21	2,26	3,43	4,45	4,87	4,58	4	2,93	1,68	0,87	0,48
Z_2	S	1,57	1,5	1,19	1,05	0,94	0,9	0,91	1	1,18	1,37	1,61	1,55
(45°)	SW/SE	1,48	1,42	1,16	0,95	0,95	0,91	0,92	1	1,16	1,31	1,51	1,46
Z_3		1	1	0,98	0,96	0,93	0,9	0,88	0,88	0,9	0,94	0,97	0,99

19.6. Analiza

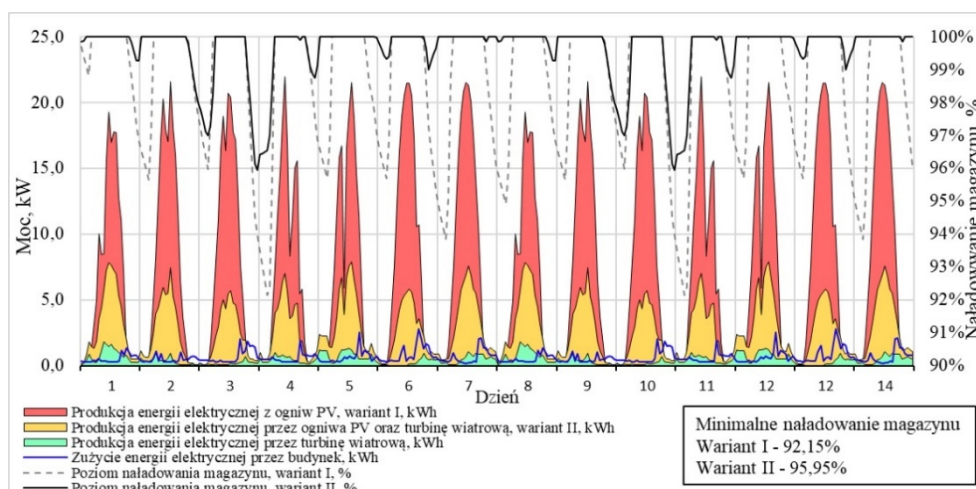
Na rysunku 19.5 przedstawiono profile pracy magazynu energii oraz ilość produkowanej energii dla wariantu I oraz II w czternastodniowym okresie w grudniu. Średniodobowa ilość wyprodukowanej energii w wariantcie I wyniosła 19,82 kWh/24 h, natomiast w wariantcie II 16,24 kWh/24 h, w tym ogniwa PV 5,09 kWh/24 h (udział – 31,34 %), a elektrownia wiatrowa 11,15 kWh/24 h (udział – 68,66 %). Minimalny poziom naładowania magazynu wyniósł dla wariantu I 85,05 % (91,94 kWh), a dla wariantu II 85,41 % (92,33 kWh). W warunkach zimowych przy standardowym nasłonecznieniu instalacja off-grid w obu wariantach spełniała zapotrzebowanie budynku na energię, utrzymując wysoki poziom naładowania magazynu. Należy jednak uwzględnić, że w przypadku wariantu II profil naładowania magazynu jest bardziej nierównomierny od wariantu I, rzadko osiągając pełny stopień naładowania, jednakże nie wpływa to negatywnie na stabilną pracę systemu off-grid.

Na rysunku 19.6 przedstawiono profile pracy magazynu oraz ilość produkowanej energii dla wariantu I oraz II w czternastodniowym okresie w lipcu. Średniodobowa ilość wyprodukowanej energii w wariantcie I wyniosła 176,92 kWh/24 h, natomiast w wariantcie II 67,72 kWh/24 h, w tym ogniwa PV 56,57 kWh/24 h (udział – 83,54 %), a elektrownia wiatrowa 11,15 kWh/24 h (udział – 16,46 %). Minimalny poziom naładowania magazynu wyniósł dla wariantu I 92,15 % (99,61 kWh), a dla wariantu II

95,95 % (103,72 kWh). Profil naładowania magazynu energii w wariancie II stał się bardziej stabilny, dzięki czemu magazyn energii często utrzymywał pełny stopień naładowania.



Rysunek 19.5. Profile naładowania magazynu w grudniu (opracowanie własne)



Rysunek 19.6. Profile naładowania magazynu w lipcu (opracowanie własne)

Z uwagi na dobór systemu na warunki najbardziej niekorzystne w okresie zimowym w lipcu generowana jest nadwyżka energii elektrycznej. Średniodobowa nadwyżka energii elektrycznej w lipcu dla wariantu I wyniosła 161,52 kWh/24 h, a dla wariantu II 52,32 kWh/24 h. Dodatkową zaletą zastosowania wariantu II było ograniczenie generowania nadwyżki energii, której brak zagospodarowania stanowi stratę.

W tabeli 19.3 przedstawiono wyniki obliczeń systemu off-grid z magazynowaniem energii dla dwóch analizowanych wariantów. Dobowa wydajność elektrowni wiatrowej dla wariantu II wynosiła 11,15 kWh/24 h. Wydajność energetyczna systemu off-grid wraz ze stratami na inwerterze dla obu systemów wynosiła 15,40 kWh/24 h. Obliczona pojemność magazynu energii wyniosła 107,80 kWh. Średnie dobowe zużycie energii elektrycznej przez budynek wyniosło 15,00 kWh. Przedstawiono powierzchnię pojedynczego modułu fotowoltaicznego, która według producenta wynosiła 1,85 m². W przypadku wariantu I obliczeniowa powierzchnia PV wyniosła 136,56 m², liczba sztuk modułów PV wyniosła 74 szt., powierzchnia dobranych paneli fotowoltaicznych to 136,9 m², a moc szczytowa analizowanego systemu 27,38 kWp. W przypadku wariantu II obliczeniowa powierzchnia PV wyniosła 35,05 m², liczba sztuk modułów PV wyniosła 19 szt., powierzchnia dobranych paneli fotowoltaicznych to 35,15 m², a moc szczytowa analizowanego systemu 18,18 kWp.

W tabeli 19.4 przedstawiono dobrane moduły magazynu energii. Zostały dobrane dwa rodzaje modułów firmy (www.growatt.pl, 2022), ARK 25.6L o pojemności użytkowej 23,04 kWh w liczbie 4 sztuk, oraz jedna sztuka ARK 17.9L o pojemności 16,12 kWh. Łączna pojemność magazynu wyniosła 108,28 kWh.

Tabela 19.3. Wyniki obliczeń (opracowanie własne na podstawie www.saronic.de, 2024)

Opis	Symbol	Wartość		Jednostka
		Wariant I	Wariant II	
Dobowa wydajność elektrowni wiatrowej	–	–	11,15	kWh/24 h
Wydajność energetyczna systemu off-grid wraz ze stratami	Q_d	15,40		kWh/24 h
Obliczeniowa pojemność magazynu energii	P_{ME}	107,8		kWh
Średnie dobowe zużycie energii elektrycznej	P_{Max}	15,00		kWh/24 h
Powierzchnia pojedynczego modułu PV	A_{mod}	1,85		m ²
Obliczeniowa powierzchnia PV	A_{PV}	136,56	35,05	m ²
Liczba sztuk modułów Saronic 370 W	X	74	19	szt.
Powierzchnia dobranych paneli fotowoltaicznych	A_{PV}	136,90	35,15	m ²
Moc zaprojektowanego układu	–	27,38	18,18	kWp

Tabela 19.4. Magazyn energii elektrycznej (opracowanie własne na podstawie www.growatt.pl, 2024)

Nazwa modułu	Ilość sztuk	Pojemność, kWh	Łączna pojemność
ARK 25.6L	4	23,04	92,16
ARK 17.6L	1	16,12	16,12
Suma			108,28

W tabeli 19.5 przedstawiono dobrane inwertery firmy Growatt służące do zamiany rodzaju prądu oraz zarządzania całym systemem zasilania budynku w energię elektryczną. W przypadku wariantu I zastosowano dwie sztuki modelu SPH 10000TL3 BH-UP o sprawności 97,4%, działające w układzie równoległym. W przypadku wariantu II zastosowano dwie sztuki modelu SPH 5000TL3 BH-UP o sprawności 97,4%. Jeden z inwerterów służy do obsługi ogniw PV, natomiast drugi do obsługi elektrowni wiatrowej.

Tabela 19.5. Inwerter (opracowanie własne na podstawie www.growatt.pl, 2024)

Nazwa modułu	Ilość sztuk	Maksymalna zalecana moc fotowoltaiczna W	Sprawność
Wariant I			
SPH 10000TL3BH-UP	1	15 000	97,4
Wariant II			
SPH 5000TL3BH-UP	1	10 000	97,4

19.7. Wnioski

Przeprowadzona analiza dotycząca wpływu zastosowania elektrowni wiatrowej na koncepcyjny system off-grid potwierdza założoną koncepcję i prowadzi do następujących wniosków:

- Przeprowadzono analizę dwóch wariantów systemów zasilania budynku w energię elektryczną. Wariant pierwszy będący warunkiem odniesienia wykorzystywał wyłącznie ogniwa fotowoltaiczne w produkcji energii elektrycznej. Wariant drugi zakładał ograniczenie mocy ogniw fotowoltaicznych dzięki zastosowaniu elektrowni wiatrowej.
- Przyjęta koncepcja w obu wariantach pozwala na pracę systemu off-grid w czasie co najmniej 7 dni, pokrywając zapotrzebowanie na energię elektryczną budynku.
- W przypadku obu wariantów do prawidłowego funkcjonowania systemu off-grid w czasie 7 dni konieczne było zastosowanie magazynu energii elektrycznej (LiFePO_4) o pojemności 108,28 kWh.
- Dla wariantu II zastosowana została elektrownia wiatrowa „Atlas 5” o maksymalnej mocy 5 kW, której średniodobowa ilość produkowanej energii wynosi 11,15 kWh.
- W prezentowanym rozwiązaniu wykorzystano monokrystaliczne ogniwa fotowoltaiczne, których łączna powierzchnia dla wariantu I wyniosła 136,90 m², co daje łącznie 74 sztuki modułów. W przypadku wariantu II łączna powierzchnia ogniw PV wyniosła zaledwie 35,15 m², co daje łącznie 19 sztuk modułów.

- Jak wynika z zaprezentowanej analizy, dzięki zastosowaniu ogniw PV oraz elektrowni wiatrowej możliwe było zredukowanie powierzchni ogniw fotowoltaicznych o 101,75 m². Przekłada się to na redukcję liczby modułów PV o 55 sztuk.
- Zredukowanie liczby ogniw pozytywnie wpłynęło na zmniejszenie nadwyżki energii elektrycznej w okresie letnim. Średniodobowo nadwyżka energii w lipcu dla wariantu I wyniosła 161,52 kWh/24 h, a dla wariantu II 52,32 kWh/24 h. Należy nadmienić, że brak efektywnego zagospodarowania nadwyżki w okresie letnim stanowi stratę.

Podsumowanie

Na podstawie sformułowanych wniosków można stwierdzić, że zastosowanie elektrowni wiatrowej w systemie off-grid pozytywnie wpływa na poprawę charakterystyki naładowania magazynu energii. Pomimo redukcji ilości ogniw PV o 74,32 % system ten jest w stanie zaspokoić zapotrzebowanie na energię przez budynek o powierzchni użytkowej 160 m² w okresie zimowym przy standardowym nasłonecznieniu.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Cárdenas, B., Swinfen-Styles, L., Rouse, J., Garvey, S.D. (2021), Short-, medium-, and long-duration energy storage in a 100 % renewable electricity grid: A UK case study, *Energies*, 14(24), 8524.
2. Gajewski, P., Pieńkowski, K. (2021), Control of the hybrid renewable energy system with wind turbine, photovoltaic panels and battery energy storage, *Energies*, 14(6), 1595.
3. <https://solarne.info/turbina-wiatrowa-ista-breeze-i-2000-48v-2000w-p-87.html> (dostęp: 2.04.2024).
4. <https://tesup.com/pl/produkty/tesup-pozioime-turbiny-wiatrowe-do-domow> (dostęp: 2.04.2024).
5. <https://tesup.com/pl/tesup-wertykalne-turbiny-wiatrowe-do-domow> (dostęp: 2.04.2024).
6. <https://www.gramwielone.pl/magazynowanie-energii/103989/co-decyduje-o-zywnosci-baterii-litowojonowych> (dostęp: 5.04.2024).
7. Kopczyńska, A., Podsiadło, H. (2017), Wykorzystanie technik druku w produkcji tanich ogniw fotowoltaicznych, *Acta Poligraphica*, 9, 41-49.
8. Mandelli, S., Barbieri, J., Mereu, R., Colombo, E. (2016), Off-grid systems for rural electrification in developing countries: Definitions, classification and a comprehensive literature review, *Renew. Sustain. Eng. Rev.*, 1621-1646.

9. Marzecki, J. (2019), Modernizacja i kierunki rozwoju terenowych sieci niskiego i średniego napięcia, Instytut Elektroenergetyki, Politechnika Warszawska, 2019, DOI: 10.15199/48.2019.02.14.
10. Menconi, M.E., dell'Anna, S., Scarlato, A., Grohmann, D. (2016), Energy sovereignty in Italian inner areas: Off-grid renewable solutions for isolated systems and rural buildings, *Renew. Ener.*, 14-26.
11. Ministerstwo Inwestycji i Rozwoju (2019), Dane do obliczeń energetycznych budynków, <https://www.gov.pl/web/archiwum-inwestycje-rozwoj/dane-do-obliczen-energetycznych-budynkow> (dostęp: 6.04.2024).
12. Ostrowska-Bućko, A. (2014), Zagospodarowanie energii wiatru przy użyciu małych turbin wiatrowych o pionowej osi obrotu, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka.
13. Planowanie pola kolektorów PV, <https://instsani.pl/technik-urzadzen-i-systemow-energetyki-odnawialnej/vademecum-energetyki-odnawialnej/energia-sloneczna/panele-fotowoltaiczne/projektowanie-instalacji-fotowoltaicznych/planowanie-pola-kolektorow-pv/> (dostęp: 25.03.2024).
14. Sarniak, M.T. (2015), Budowa i eksploatacja systemów fotowoltaicznych. Zeszyty dla elektryków, 13, Grupa Medium, Warszawa.
15. Sobik, B. (2019), Wykorzystanie fotowoltaiki jako źródła pokrywającego zapotrzebowanie szczytowe w okresie letnim w Krajowym Systemie Elektroenergetycznym, *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk*, 109, 123-136.
16. Trzciński, Ł., Turski, M. (2023), Magazynowanie energii elektrycznej w systemie off-grid. W: A. Błaszczuk, I. Majchrzak-Kucęba (red.), *Czysta energia i środowisko*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Politechnika Częstochowska, 135-151.
17. www.growatt.pl, Karta katalogowa inwertera SPPH 4000~10000TL3 BH-UP, <https://www.heiz24.de/mediafiles/pdf/datenblatt-growatt-hybridwechselrichter-sph4000-10000tl3-bh-up.pdf> (dostęp: 9.04.2024).
18. www.growatt.pl, System baterijny ARK LV, https://growatt.pl/wp-content/uploads/2021/07/ARK_LV-min.pdf (dostęp: 5.04.2024).
19. www.saronic.de, Karta katalogowa paneli fotowoltaicznych firmy Saronic wraz z danymi technicznymi, <https://swatt.pl/pl/panel-fotowoltaiczny-mono-black-370-half-cut-cells-3759> (dostęp: 19.03.2024).

The impact of the application of a wind turbine on the conceptual off-grid system

Abstract: The chapter analyzes the impact of the use of a wind turbine on a conceptual off-grid system, focusing on the integration of the energy profiles of both photovoltaic cells and the wind turbine. It is assumed that the off-grid system powering the building is to enable independent operation by generating and storing the electricity needed for proper functioning. The tested facility was a residential building with a usable area of 160 m², inhabited by a family of four. The average daily consumption of electricity for domestic purposes was 8.9 kWh/24 h, while the maximum daily electricity consumption by the heat pump used for central heating and hot water was 6.1 kWh/24 h. In order to examine the impact of a wind turbine on the off-grid system, two variants were adopted. Variant I,

as a reference point, assumed the design of a system powered exclusively by photovoltaic cells. Variant II, on the other hand, included the use of both photovoltaic cells and a wind turbine to produce electricity. Thanks to the use of a wind turbine in an off-grid system, it was possible to reduce the area of photovoltaic cells from 136.9 m² to 35.15 m². At the same time, the peak power was reduced from 27.38 kWp to 18.18 kWp, while maintaining a high level of storage charging in the winter.

Keywords: energy storage, off-grid system, photovoltaic cells, wind turbines

Rozdział 20

Projektowe rozwiązanie przydomowej oczyszczalni ścieków w ujęciu środowiskowym

Lidia WOLNY, Marzena SZTELMA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
lidia.wolny@pcz.pl

Streszczenie: Rozwiązanie problemu usuwania i unieszkodliwiania ścieków na obszarach nieobjętych centralnym systemem kanalizacji jest na tle obowiązujących przepisów prawa krajowego i europejskiego zadaniem aktualnym i ważnym z punktu widzenia prawidłowo prowadzonej gospodarki wodno-ściekowej. W przypadku terenów podmiejskich i wiejskich o rozproszonej zabudowie często brak jest ekonomicznego uzasadnienia dla budowy kanalizacji zbiorczej. Ścieki powstające w gospodarstwach domowych trafiają do zbiorników bezodpływowych lub przydomowych oczyszczalni ścieków. W rozdziale przedstawiono koncepcję projektu przydomowej oczyszczalni ścieków dla rodziny sześciuosobowej. Przeprowadzono analizę zaproponowanego rozwiązania pod względem prawnym i środowiskowym.

Słowa kluczowe: indywidualne oczyszczanie ścieków, niezawodność działania, rozwiązania techniczne

Wprowadzenie

Polska jest krajem ubogim w zasoby wodne, dlatego też istotnym aspektem strategii ekologicznej jest racjonalna gospodarka wodno-ściekowa. Na terenach zurbanizowanych problem odbioru oraz oczyszczania ścieków jest ustabilizowany dzięki budowie zbiorczych sieci kanalizacyjnych i centralnych oczyszczalni ścieków. Rozproszona zabudowa obszarów wiejskich skutkuje brakiem ekonomicznego uzasadnienia dla budowy kanalizacji zbiorczej. Związane jest z tym niepokojące zjawisko nielegalnych zrzutów ścieków, które nie zostały wcześniej unieszkodliwione. Biorąc pod uwagę aspekty ekonomiczne, na większości terenów wiejskich jedynym rozsądnym sposobem odprowadzania oraz oczyszczania ścieków jest system indywidualnego ich unieszkodliwiania. W związku z powyższym właściciel nieruchomości ma do wyboru dwa rozwiązania: szczelny zbiornik bezodpływowy, tzw. szambo – do tymczasowego gromadzenia ścieków, lub przydomową oczyszczalnię ścieków – służącą do unieszkodliwiania ścieków w stopniu pozwalającym na odprowadzenie ich do odbiornika gruntowego bądź wodnego. Dotychczas najpowszechniej wybieranym rozwiązaniem jest szambo, które poza gromadzeniem

ścieków może, w przypadku nieszczelności, przyczyniać się do pogorszenia jakości wód oraz gleb.

W ostatnich latach zwiększyło się zainteresowanie tematyką przydomowych oczyszczalni ścieków. Ich liczebność będzie powiększać się, ponieważ są one mniej kosztowne w eksploatacji niż zbiorniki bezodpływowe.

Obecny rynek oferuje wiele rozwiązań technologii przydomowych oczyszczalni ścieków. O możliwościach montażu omawianych urządzeń przesądzą regulacje formalnoprawne. W rozdziale przedstawiono koncepcję projektu przydomowej oczyszczalni ścieków dla rodziny sześciuosobowej. Przeprowadzono również analizę zaproponowanego rozwiązania pod względem prawnym i ekologicznym.

20.1. Oczyszczanie ścieków pochodzących z obszarów wiejskich

Istotnym problemem na terenie Polski jest niewłaściwie administrowana gospodarka ściekowa na obszarach nieurbanizowanych. Przy wzroście dostępu do wody wodociągowej w tych rejonach podnosi się jej zużycie w celach gospodarczych, higienicznych oraz hodowlanych. Niestety przy obecnym niedoborze systemów odprowadzania ścieków wyłaniają się nielegalne zrzuty zużytych wód. Skutkiem tego jest skażenie wód powierzchniowych oraz podziemnych. Konsekwencją takich działań jest degradacja odbiorników ścieków oraz zmniejszenie dostępności czystej wody, co może skutkować zagrożeniami epidemiologicznymi (Heidrich i in., 2008).

Ścieki powstające na obszarach miast są transportowane sieciami kanalizacyjnymi do centralnych oczyszczalni ścieków. W obszarach zurbanizowanych jest zapewniony wystarczający poziom finansowania budowy, eksploatacji i modernizacji przewodów kanalizacyjnych wraz z oczyszczalnią. Zbieranie oraz oczyszczanie ścieków na obszarach wiejskich jest znacznie utrudnione. Główną tego przyczyną jest rozproszona zabudowa tych terenów. Budowa kanalizacji i oczyszczalni w powyższych miejscach jest związana z wysokimi kosztami inwestycyjnymi, jak również eksploatacyjnymi, do których zalicza się: znaczną ilość pompowni ścieków, znaczne odległości, ukształtowanie terenu, nierównomierności dopływu, zagniwanie ścieków w przypadku długich przepływów oraz zarastanie kanałów (Heidrich i in., 2008).

Według informacji zebranych przez GUS w ostatnich latach nastąpił wyraźny przyrost długości sieci kanalizacyjnych na terenach wiejskich. W 2014 roku odnotowano 81,4 tys. km sieci kanalizacyjnej, natomiast w 2022 roku ponad dwukrotną liczbę – aż 177,6 tys. km. Liczba przydomowych systemów do odprowadzania ścieków na koniec 2022 roku w Polsce wyniosła 2460,1 tys. szt., z czego 86 % (2115,8 tys. szt.) przypadło na zbiorniki bezodpływowe, a 14 % na przydomowe oczyszczalnie ścieków (GUS, 2022). Jednak istnieją tereny, na których nie ma możliwości budowy tradycyjnej kanalizacji grawitacyjnej. Znaczny obszar naszego kraju cechuje się zróżnicowanym, pagórkowatym ukształtowaniem terenu.

W Polsce występują również tereny zupełnie płaskie. Wybudowanie sieci kanalizacyjnej na powyższych obszarach jest związane z wysokimi kosztami generowanymi przez układanie kanałów na znacznej głębokości oraz przez wznoszenie licznych przepompowni. Dodatkowym utrudnieniem jest wysoki poziom wód gruntowych, dlatego też budowanie kanalizacji nie wszędzie jest zasadne. Zamiast klasycznych metod można zastosować inne rozwiązania. Na obszarach niezurbanizowanych uzasadnione zastosowanie może odnaleźć kanalizacja bezodpływowa oraz przydomowa (Heidrich i in., 2008; Obarska-Pempkowiak i in., 2012).

Istotą działania kanalizacji bezodpływowej jest gromadzenie generowanych ścieków w szczelnych zbiornikach bezodpływowych (tzw. szambach, rys. 20.1). Stamtąd transportowane są one wozami asenizacyjnymi do stacji zlewnej, usytuowanej przy najbliższej oczyszczalni przystosowanej do przyjmowania i efektywnego oczyszczania takich ścieków. Na kanalizację przydomową składają się przykanaliki oraz przydomowe oczyszczalnie ścieków, które są stosowane dla pojedynczych domostw bądź niewielkich ich zgrupowań (nie więcej niż dla 50 mieszkańców). Unieszkodliwione ścieki odprowadza się do gruntu albo do wód powierzchniowych. Wybierając rozwiązanie problemu odprowadzania oraz oczyszczania ścieków z terenów wiejskich, należy kierować się zestawieniem ekonomicznym dotyczącym nakładów inwestycyjnych oraz kosztów późniejszej eksploatacji (Obarska-Pempkowiak i in., 2012).



Rysunek 20.1. Zbiorniki bezodpływowe: betonowy oraz poliestrowy (<http://www.budujemydom.pl/...>)

20.2. Charakterystyka ilościowa i jakościowa ścieków

Do przydomowych oczyszczalni ścieków są odprowadzane głównie ścieki bytowe, które definiowane są jako ścieki pochodzące z budynków mieszkalnych, zamieszkania zbiorowego oraz użyteczności publicznej, powstające w wyniku ludzkiego metabolizmu lub funkcjonowania gospodarstw domowych (Ustawa, 2001). Ścieki bytowe zawierają duże ilości związków nieorganicznych oraz organicznych, które ulegają rozkładowi biologicznemu. Odprowadzanie takich ścieków do odbiorników skutkuje pogorszeniem panujących w nich warunków tlenowych. W skład

ścieków wchodzi również bakterie, wirusy, pasożyty oraz grzyby. Obecność tych organizmów stwarza zagrożenie epidemiologiczne, ale też zubożenie walorów turystycznych, estetycznych oraz rekreacyjnych danego obszaru (Heidrich i in., 2013; Obarska-Pempkowiak i in., 2012).

Szacując ilość ścieków powstających w gospodarstwach domowych, zwykle stosuje się jednostkową ilość ścieków odprowadzaną przez jednego mieszkańca w ciągu doby ($q_{dśr}$), podawaną w $\text{dm}^3/\text{M}\cdot\text{d}$ bądź $\text{m}^3/\text{M}\cdot\text{d}$. Przeciętne normy zużycia wody określa Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002 roku. Zgodnie z powyższym Rozporządzeniem wartości jednostkowego zużycia wody przez jednego mieszkańca są zależne od wyposażenia mieszkania w instalacje oraz od sposobu odprowadzania ścieków. Dla terenów nieskanalizowanych, na których instaluje się lokalne systemy unieszkodliwiania ścieków, należy przyjmować poniższe wartości jednostkowego zużycia wody (Rozporządzenie, 2002):

- dla wc bez łazienki: $q_{dśr} = 50 \text{ dm}^3/\text{M}\cdot\text{d}$,
- dla wc bez łazienki i dostępu do ciepłej wody: $q_{dśr} = 70 \text{ dm}^3/\text{M}\cdot\text{d}$,
- dla wc z łazienką oraz lokalnym źródłem ciepłej wody: $q_{dśr} = 80 \text{ dm}^3/\text{M}\cdot\text{d}$,
- dla wc z łazienką oraz centralnym źródłem ciepłej wody: $q_{dśr} = 150 \text{ dm}^3/\text{M}\cdot\text{d}$.

Przy ocenie ilości powstających ścieków ważne są też pojęcia odnoszące się do nierównomierności odpływu ścieków (Błażejowski, 2003; Heidrich i in., 2013):

- Średnia dobowa ilość ścieków odprowadzanych z danej jednostki osadniczej $Q_{dśr}$:

$$Q_{dśr} = q_{dśr} \cdot M, \text{ m}^3/\text{d} \quad (20.1)$$

gdzie M – liczba mieszkańców.

Średnia dobowa ilość ścieków wykorzystywana jest do wyznaczania przepustowości biologicznych oczyszczalni ścieków, kosztów zużycia chemikaliów oraz zużycia energii elektrycznej zasilających pompownie.

- Maksymalna dobowa ilość ścieków Q_{dmax} :

$$Q_{dmax} = Q_{dśr} \cdot N_d, \text{ m}^3/\text{d} \quad (20.2)$$

gdzie N_d – współczynnik dobowej nierównomierności spływu ścieków (przyjmuje się N_d : 1,2-1,5).

Maksymalna dobowa ilość ścieków służy do wymiarowania drenażu rozsączających, zbiorników wyrównawczych i do doboru pomp osadowych.

- Maksymalna godzinowa ilość ścieków Q_{hmax} :

$$Q_{hmax} = \frac{1}{24} \cdot Q_{dśr} \cdot N_d \cdot N_h, \text{ m}^3/\text{h} \quad (20.3)$$

gdzie N_h – współczynnik godzinowej nierównomierności spływu ścieków (przyjmuje się N_h : 1,5-2,5).

Maksymalna godzinowa ilość ścieków stosowana jest do doboru pomp, wymiarowania urządzeń mechanicznego oczyszczania ścieków oraz do wymiarowania kanałów.

Planując budowę oczyszczalni ścieków, bierze się pod uwagę wybrane wskaźniki (chemiczne oraz fizyczne) zanieczyszczeń ścieków oraz relacje, jakie pomiędzy nimi zachodzą. Najważniejsze wskaźniki decydujące o projektowaniu oczyszczalni to (Janosz-Rajczyk, 2008; Obarska-Pempkowiak i in., 2012):

- Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT) – wyraża ilość tlenu, którą zużywają drobnoustroje do utleniania substancji organicznych oraz niektórych nieorganicznych. Przyjmuje się, że proces przebiega ze stałą prędkością w czasie pięciu początkowych dni, dlatego właśnie BZT_5 jest stosowane w praktyce jako wskaźnik substancji łatwo utleniających się.
- Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) – określa ilość tlenu wymaganą do utleniania substancji organicznych oraz niektórych mineralnych z zastosowaniem silnych utleniaczy chemicznych (np. $K_2C_2O_7$).
- Zawiesiny – stanowią miarę całkowitej zawartości zanieczyszczeń w postaci stałej.
- Związki azotu – są powszechnym składnikiem zanieczyszczeń organicznych, występują one w wielu formach oraz na różnych stopniach utlenienia.
- Fosfor – w surowych ściekach występuje w postaci polifosforanów, ortofosforanów i fosforu organicznego.
- Odczyn – pH ścieków bytowo-gospodarczych zawiera się w przedziale od 6,6 do 8.
- Temperatura odgrywa dużą rolę podczas przeprowadzanych procesów oczyszczania ścieków (np. wpływa na szybkość procesów).

Szczególną uwagę zwraca się na wzajemne stosunki pomiędzy wskaźnikami: $BZT_5 : N$; $BZT_5 : P$ oraz $ChZT : BZT_5$. W celu sprawnego oczyszczania ścieków należy zapewnić, aby $BZT_5 : N_{og.} \geq 4$; $BZT_5 : P_{og.} \geq 25$ oraz $ChZT : BZT_5 \leq 2,2$.

W celach projektowych stosuje się jednostkowe ładunki zanieczyszczeń s_x , które odnoszą się do różnych rodzajów ścieków bytowo-gospodarczych. Ładunki te określają masę danego rodzaju zanieczyszczeń zawierających się w ściekach pochodzących od jednego mieszkańca, wyprodukowanych przez niego w ciągu jednej doby. Najbardziej miarodajne, stosowane również w Polsce, wartości jednostkowego ładunku zanieczyszczeń zawarte są w Wytycznej ATV-DVWK-A131 (tab. 20.1). Dzięki znajomości jednostkowej ilości zanieczyszczeń, można wyznaczyć stężenie konkretnego zanieczyszczenia w ściekach. W tym celu stosuje się poniższe wyrażenie (Sztelma, 2016; Wytyczna ATV-DVWK-A131, 2001):

$$S_x = \frac{s_x}{q_{dsr}} \cdot 10^3, \text{ g/m}^3 \quad (20.4)$$

gdzie:

S_x – stężenie zanieczyszczenia x w ściekach,

s_x – jednostkowy ładunek zanieczyszczeń x , g/M·d,

$q_{dśr}$ – jednostkowa średnia dobową ilość ścieków, dm³/M·d.

Istnieje również możliwość określenia średniego ładunku danego zanieczyszczenia odprowadzanego ze ściekami w ciągu doby. Wykorzystuje się tutaj zależność 20.5:

$$L_x^{bg} = S_x \cdot M \cdot q_{dśr} \cdot 10^{-3}, \text{ kg/d} \quad (20.5)$$

gdzie L_x^{bg} – średni ładunek zanieczyszczenia x odprowadzanego ze ściekami do oczyszczalni w ciągu doby, kg/d.

Tabela 20.1. Jednostkowe ładunki zanieczyszczeń w surowych ściekach bytowych

Wskaźnik zanieczyszczenia	Jednostkowe ładunki zanieczyszczeń w ściekach surowych s_x , g/M·d
BZT ₅	60
ChZT	120
zawiesiny ogólne	70
azot ogólny	11
fosfor ogólny	1,8

20.3. Odbiorniki ścieków

Oczyszczone ścieki trafiają do odbiorników ścieków, którymi mogą być wody powierzchniowe oraz grunt. Dobór odbiornika ścieków uwarunkowany jest między innymi zdolnością środowiska do przyjęcia danych ilości ścieków oraz zanieczyszczeń, co wiąże się z możliwością rozchodzenia się w nim ścieków oraz jego zdolnością do samooczyszczania, ale też z pełnioną przez niego rolą (np. element zaopatrzenia miejscowej ludności w wodę). Warunki, jakie należy spełnić, odprowadzając ścieki do odbiornika (którym mogą być wody lub grunt), określono w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 roku. Określa ono m.in. substancje szkodliwe dla środowiska, metodykę analizy generowanych ścieków, najwyższe dopuszczalne wartości poszczególnych zanieczyszczeń.

Ścieki, które są wprowadzane do odbiornika, nie powinny powodować zmian fizyczno-chemicznych oraz biologicznych tego środowiska. Ścieki generowane w gospodarstwach domowych usuwane do wód nie mogą przewyższać najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń szacowanych dla równoważnej liczby mieszkańców (RLM) mniejszej niż 2000. Wartości te określono w załączniku nr 1 do wyżej wymienionego Rozporządzenia. Ścieki powstające w gospodarstwach domowych mogą być również wprowadzane do gruntu, jeśli jest on własnością gospodarza. Ponadto wymagane jest spełnienie poniższych warunków:

- Ilość powstających ścieków nie przekracza $5,0 \text{ m}^3/\text{d}$.
- BZT_5 ścieków dopływających ulega zmniejszeniu o co najmniej 20 %, natomiast zawiesin ogólnych o co najmniej 50 %. Miejsce odprowadzania ścieków oddzielone jest minimalną warstwą gruntu, której miąższość wynosi 1,5 m od najwyższego użytkowego poziomu wodonośnego wód podziemnych (Rozporządzenie, 2014).

20.4. Technologia i technika oczyszczania ścieków w przydomowych oczyszczalniach (POŚ)

Poprzez podpisanie traktatu akcesyjnego Polska podjęła się wdrożenia dyrektywy ściekowej (Dyrektywa, 1991), która nakazuje, aby na terenach z nieuzasadnioną budową sieci kanalizacyjnej instalować indywidualne systemy oczyszczania ścieków. Dlatego też w ostatnich latach obserwuje się znaczne zwiększenie uwagi na przydomowe oczyszczalnie ścieków w aspekcie alternatywy dla tradycyjnych rozwiązań unieszkodliwiania ścieków bytowo-gospodarczych. Przydomowe oczyszczalnie ścieków powstają zwykle na terenach nieskanalizowanych o małym zurbanizowaniu oraz cechujących się stosunkowo niewielkim zużyciem wody przez jednego mieszkańca (Pryszcz, Mrowiec, 2015).

Oczyszczanie ścieków pochodzących z gospodarstw domowych zachodzi dzięki zastosowaniu prostych operacji oraz procesów technologicznych, które dzieli się na trzy grupy (Błażejewski, 2003):

- procesy mechaniczne: sedymentacja, flotacja, filtracja, sorpcja, aeracja;
- procesy biologiczne: nityfikacja, denityfikacja, defosfatacja;
- procesy chemiczne: defosfatacja chemiczna.

20.4.1. Rozwiązania technologiczne POŚ

W analizie systemów kanalizacyjnych zaopatrzonych w oczyszczalnie ścieków szczególną uwagę zwraca się na temat sanitacji, przez którą należy rozumieć poprawę warunków środowiskowych obszarów o znacznym wpływie działań antropogenicznych poprzez działania zmierzające do ograniczenia emisji oraz imisji zanieczyszczeń oddziałujących na abiotyczne i biotyczne elementy środowiska. W Polsce szczególnie uwzględniono ochronę zasobów wodnych. Docelowo zmierza się do osiągnięcia dobrej jakości ekologicznej oraz chemicznej wód powierzchniowych i zasobów wód podziemnych (Ustawa, 2001).

Kanalizacja przydomowa (indywidualna) ma za zadanie magazynować ścieki w zbiornikach bezodpływowych lub unieszkodliwiać ścieki powstające w gospodarstwie domowym. Istnieją dwa rozwiązania, dzięki którym jest możliwe uzyskanie powyższych funkcji:

- Zastosowanie zbiornika bezodpływowego, z którego ścieki są usuwane wozami asenizacyjnymi do stacji zbiorczej (usytuowanej w oczyszczalni ścieków) lub zlewnej (będącej obiektem sieci kanalizacyjnej).
- Budowa przydomowych oczyszczalni, z których ścieki po unieszkodliwieniu są odprowadzane do odbiornika (ziemia bądź wody powierzchniowe).

Kanalizacja zaopatrzona w zbiornik bezodpływowy nosi nazwę kanalizacji bezodpływowej. Zbiorniki bezodpływowe gromadzą ścieki, ale nie zachodzą w nich procesy unieszkodliwiania. Zebrane ścieki wywożone są taborem asenizacyjnym zazwyczaj do oczyszczalni ścieków. W Polsce jest to najczęstsze rozwiązanie problemu unieszkodliwiania ścieków pochodzących z gospodarstw domowych. Niestety taki sposób posiada szereg wad (Pawęska i in., 2011):

- stosunkowo częsty wywóz ścieków;
- wysoki koszt eksploatacji ze względu na transport ścieków;
- generowanie hałasu i odorów przez pracujące wozy asenizacyjne;
- nie wszystkie oczyszczalnie są zaprojektowane tak, aby możliwe było odebranie takich ścieków.

Dzięki budowie przydomowych oczyszczalni ścieków istnieje możliwość otrzymania znacznego efektu neutralizacji zanieczyszczeń, który zależy od zastosowanego zestawu urządzeń. Obiekty te mogą obsługiwać do 50 mieszkańców, a ich przepustowość w zależności od przepisów prawa wynosi 5 m³/d (Prawo wodne) lub 7,5 m³/d (Prawo budowlane) (Ustawa, 1994; Ustawa, 2001). W osadnikach gnilnych zachodzą procesy mechanicznego unieszkodliwiania ścieków. Procesy biologiczne wykorzystywane są w urządzeniach osadu czynnego oraz złóż biologicznych. Możliwe jest również stosowanie urządzeń, w których jednocześnie działają procesy biologiczne oraz mechaniczne. W tym celu projektuje się filtry piaskowe, drenaże rozsączające i studnie chłonne. Oczyszczalnie roślinne (hydrobotaniczne) umożliwiają zupełne biologiczne unieszkodliwianie ścieków. Decyzja o wyborze metody oczyszczania ścieków w przydomowych oczyszczalniach uzależniona jest od wielu czynników, m.in. od: ilości i jakości ścieków, powierzchni działki inwestora, uwarunkowań gruntowych, budżetu inwestycji.

20.4.2. Prawo Unii Europejskiej a budowa POŚ

Podstawowym aktem prawnym porządkującym sprawę zbierania, oczyszczania oraz odprowadzania ścieków komunalnych jest Dyrektywa Rady 91/271/EWG (Dyrektywa, 1991). Głównie jej zadanie to ochrona środowiska przed negatywnymi następstwami odprowadzania ścieków. Artykuł 3 ustęp 1 niniejszej Dyrektywy mówi, że: „Państwa Członkowskie zapewniają, aby wszystkie aglomeracje wyposażone były w system zbierania ścieków komunalnych najpóźniej do dnia 31 grudnia 2000 roku w odniesieniu do aglomeracji o równoważnej liczbie mieszkańców (RLM) ponad 15 000, najpóźniej do dnia 31 grudnia 2005 roku w odniesieniu do aglomeracji

o RLM między 2000 a 15 000”. Polska, wstępując do Unii Europejskiej, zaakceptowała powyższe zobowiązania oraz wdrożyła je do prawa krajowego. Polska pożytkowała zgodę na dostosowanie skanalizowania aglomeracji do 2015 roku. W dalszej części artykułu 3 zanotowano: „W przypadku, gdy ustanowienie systemu zbierania nie jest uzasadnione, jako że nie przyniosłoby korzyści dla środowiska lub powodowałoby nadmierne koszty, należy stosować systemy indywidualne lub inne rozwiązania zapewniające ochronę środowiska”. Powyższy zapis został wprowadzony w życie na mocy ustawy Prawo wodne. W przypadku, gdy treści dyrektyw są implementowane do wewnętrznych regulacji prawnych państw członkowskich Unii Europejskiej, to w danym kraju obowiązują uregulowania wewnętrzne (Dyrektywa, 2000; Ustawa, 2001).

Dokumentem ustanawiającym zakres wspólnych starań w temacie polityki wodnej jest Ramowa Dyrektywa Wodna. Została ona sporządzona w celu ochrony zasobów wodnych drogą prowadzenia wspólnej polityki wodnej, która ma opierać się na efektywnym, spójnym i przejrzystym prawodawstwie. Dyrektywa ta nakazuje świadome wykorzystywanie oraz ochronę zasobów wodnych, odwołując się do zasady zrównoważonego rozwoju. Wdrożenie Ramowej Dyrektywy Wodnej do polskiego prawa odnajdujemy w ustawie Prawo wodne, ustawie o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i odprowadzaniu ścieków oraz w ustawie Prawo ochrony środowiska. Założenie Dyrektywy odnoszące się do zmniejszania zanieczyszczenia wód podziemnych oraz zapobiegania ich rozprzestrzenianiu się bezpośrednio dotyczy przydomowych oczyszczalni ścieków (Dyrektywa, 2000).

Unia Europejska wprowadziła system nowego podejścia, który ma na celu zharmonizowanie prawa technicznego. Narzędziem takiego podejścia są wydawane dyrektywy, dzięki którym możliwy jest swobodny obrót produktów spełniających wymagania bezpieczeństwa. Każde z państw członkowskich Unii Europejskiej jest zobowiązane do wprowadzenia systemu „nowego podejścia”. Dyrektywy „nowego podejścia” odnoszą się głównie do towarów nowo wprowadzanych na rynek techniczny. Producenci, którzy nie przystosują się do wymagań norm, zostaną pozbawieni możliwości dopuszczenia do obrotu ich produktów. Stosowanie wyrobów niespełniających choćby dolnych granic wymagań skutkuje karami finansowymi (Goleń, Warężak, 2012; Józwiakowski i in., 2014).

20.4.3. Prawo polskie a budowa POŚ

W naszym kraju podstawowym aktem prawnym stanowiącym o gospodarowaniu wodą oraz ściekami jest ustawa Prawo wodne (Ustawa, 2001). Ustawa wyraźnie zakłada, iż należy dążyć do tego, aby gospodarowanie wodami odbywało się w imię zasady zrównoważonego rozwoju. Niniejszy dokument definiuje sprawę powszechnego korzystania z zasobów wodnych w celu zapewnienia potrzeb indywidualnego gospodarstwa domowego: „Właścicielowi gruntu przysługuje prawo do zwykłego korzystania z wód stanowiących jego własność oraz z wody podziemnej znajdującej

się w jego gruncie; prawo to nie stanowi prawa do wykonywania urządzeń wodnych bez wymaganego pozwolenia wodnoprawnego. Zwykle korzystanie z wód służy zaspokojeniu potrzeb własnego gospodarstwa domowego oraz gospodarstwa rolnego z zastrzeżeniem, że nie stanowi zwykłego korzystania z wód:

1. nawadnianie gruntów lub upraw wodą podziemną za pomocą deszczowni;
2. pobór wody powierzchniowej lub podziemnej w ilości większej niż 5 m³ na dobę;
3. korzystanie z wód na potrzeby działalności gospodarczej;
4. rolnicze wykorzystanie ścieków albo wprowadzanie do wód lub do ziemi oczyszczonych ścieków, jeżeli ich łączna ilość jest większa niż 5 m³ na dobę.

Najbardziej istotny zapis odnoszący się do budowy indywidualnych systemów oczyszczania ścieków odnaleźć można w artykule 42 ustęp 4: „W miejscach, gdzie budowa systemów kanalizacji zbiorczej nie przyniosłaby korzyści dla środowiska lub powodowałaby nadmierne koszty, należy stosować systemy indywidualne lub inne rozwiązania zapewniające ten sam co systemy kanalizacji zbiorczej poziom ochrony środowiska”. Powyższy cytat narzuca inwestorowi konieczność stosowania przydomowych oczyszczalni ścieków w przypadku, kiedy brakuje ekonomicznych argumentów dla budowy sieci zbiorczej (Ustawa, 2001; Wytyczna, 2001).

O technicznym aspekcie budowy przydomowych oczyszczalni ścieków stanowi ustawa Prawo budowlane (Ustawa, 1994). Ustawa reguluje postępowanie w sprawie uzgodnienia budowy indywidualnych systemów oczyszczania ścieków oraz podaje zakres koniecznej do złożenia dokumentacji technicznej. W artykule 29 ustęp 1 pkt 3 zapisano: „Pozwolenia na budowę nie wymaga budowa (...) indywidualnych przydomowych oczyszczalni ścieków o wydajności do 7,5 m³ na dobę”. Jedynie przed rozpoczęciem budowy inwestor jest zobowiązany zgłosić planowaną budowę: (art. 29) „W zgłoszeniu należy określić rodzaj, zakres i sposób wykonywania robót budowlanych oraz termin ich rozpoczęcia” (Ustawa, 1994).

W ustawie o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Ustawa, 1996) określono zadania i obowiązki gminy oraz właścicieli gospodarstw domowych w aspekcie zachowania czystości. W artykule 3 zapisano, że: „Gminy prowadzą ewidencję przydomowych oczyszczalni ścieków w celu kontroli częstotliwości i sposobu pozbywania się komunalnych osadów ściekowych oraz w celu opracowania planu rozwoju sieci kanalizacyjnej”. Powyższa adnotacja zobowiązuje gminy do prowadzenia ewidencji powstających systemów indywidualnego oczyszczania ścieków oraz budowy zbiorników bezodpływowych. Jednak w praktyce nie odnajduje to zastosowania ze względu na niechęć społeczną (Wareżak, 2013). Ustawa (art. 5 ust. 1) nakłada na właścicieli posesji konieczność zagospodarowania ścieków. „Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego” nadaje prawo właścicielowi posesji (w granicach działki) do odprowadzania unieszkodliwionych ścieków do ziemi, ale jeśli zostaną spełnione warunki (Rozporządzenie, 2014):

1. Ich ilość nie przekracza 5 m^3 na dobę.
2. BZT₅ ścieków dopływających do indywidualnego systemu oczyszczania ścieków jest redukowane co najmniej o 20 %, a zawartość zawiesin ogólnych co najmniej o 50 %.
3. Miejsce wprowadzania ścieków do ziemi jest oddzielone warstwą gruntu o miąższości co najmniej 1,5 m od najwyższego użytkowego poziomu wodonośnego wód podziemnych.

Rozporządzenie nie nakłada obowiązku na eksploatatora przydomowej oczyszczalni usuwania ze ścieków związków azotu oraz fosforu.

Dokładne wymagania techniczne budowy i usytuowania przydomowych oczyszczalni ścieków określono w Rozporządzeniu Ministra Infrastruktury w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Rozporządzenie, 2002). Rozporządzenie to zwraca szczególną uwagę na usytuowanie urządzeń indywidualnego systemu odprowadzania ścieków względem studni stanowiących źródło wody pitnej. W dokumencie zapisano, że odległość ta powinna wynosić „do najbliższego przewodu rozsączającego kanalizacji indywidualnej, jeżeli odprowadzane są do niej ścieki oczyszczone biologicznie w stopniu określonym w przepisach dotyczących ochrony wód – 30 m” oraz „do nieutwardzonych wybiegów dla zwierząt hodowlanych, najbliższego przewodu rozsączającego kanalizacji lokalnej bez urządzeń biologicznego oczyszczania ścieków oraz do granicy pola filtracyjnego – 70 m”.

20.5. Projekt przydomowej oczyszczalni ścieków

Eksploatacja zbiornika bezodpływowego związana jest z wieloma uciążliwościami, takimi jak np. częste wizyty taboru asenizacyjnego, którym towarzyszą hałas oraz odory. Na obszarach wiejskich, które obejmują posesję, nie będzie budowana kanalizacja sanitarna. Ma na to wpływ duże rozproszenie gospodarstw domowych. Miejscowy Plan Zagospodarowania Przestrzennego nie zakazuje montażu indywidualnych systemów unieszkodliwiania ścieków. Ze względu na męczącą obsługę szamba oraz brak perspektyw na skanalizowanie osiedla zdecydowano o budowie oczyszczalni przydomowej.

Obecny rynek oferuje wiele coraz nowocześniejszych rozwiązań projektowych w zakresie przydomowych oczyszczalni ścieków. Zanim zdecydowano się na rodzaj indywidualnego systemu unieszkodliwiania ścieków, zapoznano się ze specyfiką działania dostępnych urządzeń oraz ich zaletami i wadami. Rozpatrzono dwa warianty techniczne. Na drodze analizy ich niezawodności działania wyłoniono najlepsze rozwiązanie.

20.5.1. Wariant A

W wariantcie A projektuje się przydomową oczyszczalnię ścieków w technologii osadu czynnego niskoobciążonego (Sztelma, 2016). Ścieki wypływające z budynku mieszkalnego będą bezpośrednio odprowadzane do zintegrowanego urządzenia, w którym następuje separacja cząstek zanieczyszczeń, biologiczne oczyszczanie oraz klarowanie ścieków. Proponowane urządzenie charakteryzuje się sprawnością redukcji zanieczyszczeń sięgającą ok. 94 %, w związku z czym możliwe jest bezpieczne odprowadzanie sklarowanych ścieków do wód powierzchniowych lub do gruntu. Oczyszczone ścieki będą odprowadzane do rowu melioracyjnego znajdującego się w obrębie działki inwestora. Dobrano zintegrowane urządzenie o następujących parametrach technicznych:

typ: VH6L

- liczba mieszkańców: od 2 do 6;
- średni dobowy przepływ: 0,81 m³/d;
- średnica urządzenia: 1,4 m;
- wysokość urządzenia: 1,5 m;
- średnica przyłącza: DN 110 mm;
- dopływ na wysokości: 1,3 m;
- szacowany pobór mocy: 1,44 kW/d;
- wywóz osadów: co 12 miesięcy.

20.5.2. Wariant B

W wariantcie B projektowana jest kompaktowa oczyszczalnia przydomowa pracująca w systemie złoż biologicznych tarczowych (Sztelma, 2016). Surowe ścieki będą odprowadzane bezpośrednio do urządzenia, w którym wydzielono wewnętrzne komory: osadnika wstępnego, dwustopniowego złoża biologicznego oraz osadnika wtórnego. W przypadku prawidłowo eksploatowanej instalacji możliwe jest zmniejszenie poziomu zanieczyszczeń dla BTZ₅ do ok. 95,5 %, dla zawiesiny ogólnej do 94,8 % oraz dla ChZT do ok. 89,9 %. Jakość oczyszczonych ścieków pozwala na odprowadzenie ich bezpośrednio do gruntu lub wód powierzchniowych. Podobnie jak w wariantcie A unieszkodliwione ścieki zostaną zrzucone do wcześniej wspomnianego rowu melioracyjnego. Projektowana oczyszczalnia przydomowa charakteryzuje się poniższymi parametrami:

typ: BA

- liczba mieszkańców: 6;
- średni dobowy przepływ: 1,2 m³/d;
- średnica urządzenia: 2 m;
- wysokość urządzenia: 1,4 m;
- średnica przyłącza: DN 110 mm;

- dopływ na wysokości: 0,75 m;
- szacowany pobór mocy: 1,3 kW/d;
- wywóz osadów: co 12 miesięcy.

20.5.3. Istota działania proponowanych rozwiązań POŚ

Indywidualny system unieszkodliwiania ścieków typu VH6L (wariant A) nie wymaga budowy osadnika gnilnego. Surowe ścieki wprowadzane są bezpośrednio do strefy wstępnego oczyszczania. Na tym etapie następuje separacja grubszych cząstek zanieczyszczeń (przy zastosowaniu kosza prętowego) oraz wstępna denitryfikacja. Następnie ścieki przedostają się do strefy napowietrzania oraz wstępnego utleniania. Później medium przepływa do zasadniczej części denitryfikacyjnej. Tutaj zachodzi separacja cząstek unoszących się na powierzchni cieczy oraz frakcji łatwo sedymentujących. Zgodnie z istotą procesu denitryfikacji dochodzi również do eliminacji związków azotowych. Następnie ścieki trafiają do strefy zaopatrzonej w dyfuzor, gdzie przebiega proces zasadniczego napowietrzania. Procesy życiowe drobno-ustrojów tlenowych przyczyniają się do usuwania związków organicznych oraz azotanów. W końcowym etapie ścieki przedostają się do strefy separacji, gdzie następuje klarowanie unieszkodliwionego medium, po czym oczyszczone ścieki są dekantowane poprzez odpływ do kolektora zrzutowego. Na rysunku 20.2 przedstawiono zasadę działania zintegrowanej oczyszczalni przydomowej typu VH6L (<http://www.ekohouse-oczyszczalnie.pl>).



Rysunek 20.2. Zintegrowana oczyszczalnia ścieków typu VH6L przed montażem oraz podczas pracy (<http://www.ekohouse-oczyszczalnie.pl>)

Oczyszczalnia VH6L zaopatrzona jest w system recyrkulacji. Zbudowany jest on z 2 pomp, do których powietrze dostarczane jest ze sprężarki. Pompy przetłaczają osad czynny między komorami urządzenia. Jedna z pomp wypompowuje osad czynny ze strefy przydennej separatora do sektora oczyszczania wstępnego, natomiast

kolejna dostarcza osad bezpośrednio pod kosz prętowy. Ponadto zintegrowana oczyszczalnia jest zaopatrzona w urządzenie hydropneumatyczne, którego zadaniem jest zwiększenie skuteczności unieszkodliwiania. Zamontowane jest ono w strefie separatora i jego zadaniem jest oczyszczanie lustra wody z potencjalnie wypłukanych drobinek osadów. W skład zestawu oczyszczalni wchodzi następujące elementy: szczelny zbiornik z pokrywą, elementy układu napowietrzania – wąż oraz dmuchawa, sterownik czasu, pompy oraz pakiet startowy do rozruchu urządzenia. Oczyszczalnia nie wymaga stosowania biopreparatów.

Niewątpliwą zaletą omawianej oczyszczalni jest niezawodność pracy przy nieregularnym dopływie ścieków i w czasie zimy. Urządzenie nie generuje odorów ani hałasu. Ponadto cechuje się stosunkowo małymi rozmiarami, co przekłada się na aspekt ekonomiczny związany z wykopami podczas budowy. Do wad proponowanej oczyszczalni należy zaliczyć wrażliwość na duże dawki detergentów.

Według danych producenta prawidłowo eksploatowana oczyszczalnia pozwala na uzyskanie 98 % redukcji wskaźnika BZT₅ oraz 92 % w przypadku ChZT. Zatem na odpływie z urządzenia uzyskuje się następujące stężenia powyższych wskaźników: BZT₅ = 8,4 mg O₂/dm³, ChZT = 16,8 mg O₂/dm³.

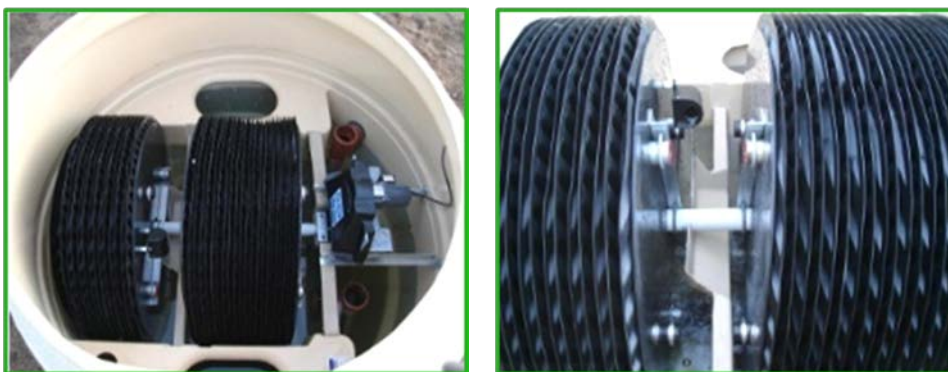
W wariantcie B planuje się rozwiązanie przydomowej oczyszczalni ścieków typu BA. Urządzenie nie wymaga montażu osadnika gnilnego. Ścieki dostarczane są bezpośrednio do wewnętrznego osadnika wstępnego, gdzie zachodzi sedymentacja cząstek stałych. Zalecane jest, aby osadnik był opróżniany raz na 12 miesięcy. Wstępnie podczyszczone medium przedostaje się na obrotowe, tarczowe złożo biologiczne I°. Mikroflora bakteryjna osiadła na tarczach powoduje rozkład zawiesiny organicznej. W efekcie procesów życiowych mikroorganizmów następuje przyrost biofilmu porastającego tarcze. Przepływające ścieki przyczyniają się do odrywania cząstek błony biologicznej, która trafia do osadnika wstępnego. Następnie ścieki trafiają na złożo biologiczne II°, gdzie zachodzi doczyszczanie. Później ciecz wprowadzana jest do osadnika wtórnego. Tutaj zachodzi separacja wszystkich cząstek stałych, które wygenerowały się na tym etapie. Unieszkodliwione ścieki są kierowane do odbiornika.

Klasyczny zestaw elementów oczyszczalni BA stanowią: nieprzepuszczalny zbiornik wyprodukowany z tworzywa lekkiego, trwałego oraz odpornego na agresywne działanie ścieków, pokrywa, silnik zasilający wał z tarczami, panel sterujący (<http://www/oczyszczalnia.slask.pl>).

Zasadniczym elementem odpowiadającym za oczyszczanie ścieków jest złożo biologiczne. W urządzeniu zastosowano złożo tarczowe. Kształtowane ciśnieniowo, polipropylenowe tarcze umieszczone są na metalowym wale napędzanym silnikiem elektrycznym. Wyposażenie urządzenia w silnik powoduje zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych. Silnik cechuje się większą wytrzymałością w porównaniu z dyfuzorami oraz pompami. Zaleca się, aby odmulanie urządzenia przeprowadzać raz na dwa miesiące. Powyższe właściwości sprawiają, że ewentualne prace konserwacyjne zmniejszone są do minimum. Ponadto panel sterujący przesyła bezzwłocznie

mieszkańcom gospodarstwa domowego informację o nieprawidłowościach pracy urządzenia. Na rysunku 20.3 przedstawiono wnętrze urządzenia wraz z tarczami umieszczonymi na wale.

Oczyszczalnia typu BA ma wiele zalet. Patrząc przez pryzmat efektu ekologicznego, najważniejsza z nich to duży stopień redukcji zanieczyszczeń, który pozwala na odprowadzenie ścieków bezpośrednio do gruntu lub wód. Oczyszczalnia nie wymaga stosowania biopreparatów. Urządzenie jest odporne na nierównomierne lub okresowe dopływy ścieków oraz zawarte w nich zanieczyszczenia stałe. Ponadto urządzenie wytwarza stosunkowo niewielkie ilości osadów. Poza niskim zapotrzebowaniem na energię elektryczną (związany z brakiem sprężarek czy też pomp) oczyszczalnia nie wymaga złożonej obsługi oraz konserwacji. Urządzenie nie generuje odorów oraz hałasu (Falkowski, 2014).



Rysunek 20.3. Oczyszczalnia przydomowa typu BA ze złożem biologicznym oraz obrotowe tarcze (<http://www.oczyszczalnia.slask.pl>)

Prawidłowo eksploatowana oczyszczalnia typu BA umożliwia zmniejszenie ilości zanieczyszczeń wyrażanych wskaźnikiem BZT₅ o 95,7%, w przypadku zawiesin o 94,8%, natomiast dla ChZT o 89,9%. W związku z powyższym na odpływie uzyskuje się następujące stężenia wskaźników: BZT₅ 18 mg O₂/dm³, ChZT 43,6 mg O₂/dm³, zawiesina ogólna 49,4 mg/dm³.

Ze względu na zmienne ceny materiałów i energii przybliżony koszt zakupu i eksploatacji omawianych instalacji kształtuje się korzystniej w przypadku przedstawionych rozwiązań w porównaniu ze zbiornikiem bezodpływowym, zwłaszcza w zakresie eksploatacji. Korzyścią wariantu A jest prawie dwukrotnie niższa cena zakupu oczyszczalni niż urządzenia z wariantu B.

Biorąc pod uwagę przeprowadzoną analizę działania proponowanych rozwiązań technicznych przydomowej oczyszczalni ścieków, planuje się wybór wariantu A. Oczyszczalnia z osadem czynnym charakteryzuje się znacznie lepszą efektywnością unieszkodliwiania ścieków przy jednocześnie niskim koszcie inwestycyjnym. Efekt ekologiczny ma kluczowe znaczenie przy zrzucie unieszkodliwionych ścieków do

odbiornika wodnego. W projekcie planuje się odprowadzenie ścieków do rowu melioracyjnego znajdującego się w obrębie omawianej działki.

20.6. Eksploatacja POŚ

Na efektywność przydomowych oczyszczalni ścieków wpływa wiele czynników. Poważnym problemem eksploacyjnym może okazać się stan surowych ścieków, który zależy od jednostkowej ilości generowanych ścieków przez jednego mieszkańca. Bardzo często zaprojektowana oczyszczalnia odbiera zaniżone ilości ścieków (co wynika z rzeczywistego zużycia wody). Skutkuje to niższym niż założony obciążeniem hydraulicznym oczyszczalni. Wpływa to niekorzystnie na oczyszczalnię zaopatrzone w złoża biologiczne, ponieważ w takim przypadku następuje pogorszenie warunków przepływu powietrza w złożu. W efekcie rozkład zanieczyszczeń będzie przebiegał w warunkach anaerobowych. Warto również zwrócić uwagę na fakt, że zazwyczaj indywidualne systemy unieszkodliwiania ścieków nie są wyposażone w mechanizm recyrkulacji ścieków, co tylko nasila problem zbyt niskiego obciążenia oczyszczalni. Mniejsze zużycie wody przekłada się również na pracę osadnika, powodując wznoszenie osadów na jego powierzchnię (na skutek denitryfikacji). Kolejnym czynnikiem mającym wpływ na poprawną pracę przydomowej oczyszczalni jest temperatura procesu oczyszczania. W porze zimowej temperatura może spaść nawet poniżej 10 °C i to na długi czas. Takie zjawisko będzie miało negatywny wpływ na szybkość przebiegu reakcji, co spowoduje wahania procesu nitryfikacji. Ważny aspekt wpływający na efektywność unieszkodliwiania ścieków jest związany z uproszczeniem schematu technologicznego, co jest powszechną cechą przydomówek.

Niekorzystny wpływ na procesy oczyszczania ścieków mają też przerwy w dopływie ścieków, które mogą nastąpić np. podczas urlopu mieszkańców (Błażejewski, Spychała, 2022). Po dłuższej przerwie układ musi ulec ponownemu wpracowaniu. Prawidłową pracę oczyszczalni mogą również zaburzyć nadmierne ilości detergentów oraz innych środków chemicznych stosowanych przez mieszkańców. Dlatego też zalecane jest korzystanie z tzw. „eco środków czystości”, które nie wpływają negatywnie na mikroflorę bakteryjną oczyszczalni. Procesy unieszkodliwiania mogą być wspomagane biopreparatami, które redukują ilość powstających osadów, co skutkuje rzadszym ich wywozem (Makowska, Pawlak, 2015). Warto pamiętać, że eksploatatorami tych urządzeń są osoby, które nie posiadają żadnego doświadczenia w tematyce oczyszczania ścieków. W związku z tym posiadacze tych instalacji powinni przechodzić szkolenia dotyczące stosowania dozwolonych środków czystości oraz postępowania podczas mniejszych niż zazwyczaj, dopływów ścieków do urządzenia. Także brak obowiązku kontrolowania pracy zgłoszonej oczyszczalni nie daje możliwości wykrycia nieprawidłowości w jej eksploatacji (Odrzywolska, 2011; Pistelok, 2013).

Podsumowanie

Wybór technologii przydomowej oczyszczalni ścieków powinien odbywać się zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju, według której głównym kryterium wyboru jest efekt ekologiczny. Kolejnymi wyznacznikami są: kryteria techniczne – łatwa oraz prosta obsługa, innowacyjne rozwiązania, niezawodność pracy oraz kryteria ekonomiczne (<http://britishwater.co.uk>; Kruszelnicka i in., 2013; Łomotowski, 2014; Zawadzki i in., 2015).

Podjęcie decyzji o budowie przydomowej oczyszczalni ścieków należy poprzedzić dokładnymi rozważaniami nad sugerowanymi rozwiązaniami. Istotnym aspektem wpływającym na prawidłowość pracy urządzeń indywidualnego systemu unieszkodliwiania ścieków jest wiedza użytkownika na temat zachodzących procesów biologicznych i substancji, które mogą je zakłócić. Poniżej przedstawiono kilka wniosków:

- Prawidłowe działanie przydomowej oczyszczalni ścieków zależy od poprawnego montażu i eksploatacji oraz przestrzegania wskazań producenta.
- Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne stanowią istotne kryterium doboru technologii pracy przydomowej oczyszczalni ścieków.
- Projektując przydomową oczyszczalnię ścieków, należy unikać zbytniego minimalizowania nakładów finansowych, ponieważ skutkuje to budową systemów niespełniających kryterium efektu ekologicznego (np. oczyszczalnie z drenażem rozsączającym).

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Błażejowski, R. (2003), Projektowanie, budowa i eksploatacja przydomowych oczyszczalni ścieków, Wydawnictwo Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Oddział Wielkopolski, Poznań.
2. Błażejowski, R., Spychała, M. (2022), Serwisowanie małych oczyszczalni ścieków w Polsce, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 4, 24-27.
3. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE z dnia 23 października 2000 r. (Dz.U.UE.L.00.327.1, ze zm.).
4. Dyrektywa Rady 91/271/EWG z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca ścieków komunalnych (Dz. Urz. WE L 135 z 30.05.1991 r., ze zm.; Dz. Urz. WE polskie wydanie specjalne z 2004 r., rozdz. 15, t. 002).
5. Falkowski, K. (2014), Technologia złożeń obrotowych w przydomowych i lokalnych oczyszczalniach ścieków – Forum Eksploatatora, 5, 34-35.

6. Goleń, M., Warężak, T. (2012), Podstawy prawne i finansowe budowy oczyszczalni przydomowych, Oficyna Wydawnicza SGH, Warszawa.
7. GUS (2022), Mały Rocznik Statystyczny Polski, Infrastruktura komunalna – wodociągowa i kanalizacyjna, Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa.
8. Heidrich, Z., Kalenik, M., Podedworna, J., Stańko, G. (2008), Sanitacja wsi, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa.
9. Heidrich, Z., Stańko, G., Warężak, T., Goleń, M., Zawadzki, A. (2013), Leksykon przydomowych oczyszczalni ścieków. Poradnik inwestora, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa.
10. <http://britishwater.co.uk> (dostęp: 19.05.2024 r.).
11. <http://oczyszczalnia.slask.pl> (dostęp: 10.05.2024 r.).
12. <http://www.budujemydom.pl/woda-i-kanalizacja/17096-osadnik-gnilny-zasada-dzialania> (dostęp: 10.05.2024 r.).
13. <http://www.ekohouse-oczyszczalnie.pl> (dostęp: 10.05.2024 r.).
14. Janosz-Rajczyk, M. (red.) (2008), Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
15. Jóźwiakowski, K. i in. (2014), Ocena wpływu przydomowych oczyszczalni ścieków z drenażem rozsączającym na jakość wód podziemnych w studniach kopanych i głębinowych, *Inżynieria Ekologiczna*, 39, 74-84.
16. Kruszelnicka, I., Ginter-Kramarczyk, D., Komorowska-Kaufman, M. (2013), Przydomówki – bezobsługowo, tanio, ekologicznie?, *Wodociągi-Kanalizacja*, 1, 30-33.
17. Łomotowski, J. (2014), Złoża biologiczne w POŚ, *Wodociągi-Kanalizacja*, 11, 38-39.
18. Makowska, M., Pawlak, M. (2015), Gospodarka osadami z indywidualnych systemów oczyszczania ścieków, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 89(2), 66-70.
19. Obarska-Pempkowiak, H., Gajewska, M., Wojciechowska, E., Ostojski, A. (2012), Oczyszczalnia w ogrodzie. Poradnik jak zastosować innowacyjne rozwiązanie gospodarki wodnej i ściekowej z wykorzystaniem systemów hydrofitowych, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa.
20. Odrzywolska, A. (2011), Prawo a oczyszczalnie przydomowe, *Przegląd Komunalny*, 11, 80-82.
21. Pawęska, K., Pulikowski, K., Strzelczyk, M., Rajmund, A. (2011), Osadnik gnilny – podstawowy element przydomowej oczyszczalni ścieków, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, PAN, Oddział w Krakowie, 10, 43-53.
22. Pistelok, F. (2013), Kilka uwag na temat przydomowych oczyszczalni ścieków, *Gospodarka Wodna*, 5, 195-198.
23. Pryszcz, M., Mrowiec, B. (2015), Funkcjonowanie przydomowych oczyszczalni ścieków, *Inżynieria Ekologiczna*, 41, 133-141.
24. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 roku w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. 2002 Nr 75 poz. 690).
25. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002 roku w sprawie określenia przeciętnych norm zużycia wody (Dz.U. 2002 Nr 8 poz. 70).
26. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800).
27. Sztelma, M. (2016), Projekt przydomowej oczyszczalni ścieków dla domu jednorodzinnego. Praca dyplomowa magisterska, Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska.

28. Ustawa z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz.U. 1996 Nr 132, poz. 622, z późn. zm.).
29. Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (Dz.U. 2001 Nr 115, poz. 1229, z późn. zm.).
30. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz.U. 2001 Nr 62 poz. 627, z późn. zm.).
31. Ustawa z dnia 7 lipca 1994 r. Prawo budowlane (Dz.U. 1994 Nr 89, poz. 414, z późn. zm.).
32. Warężak, T. (2013), Oczyszczalnie przydomowe w myśl przepisów UE i Polski, Wodociągi Kanalizacja, 7-8, 32-34.
33. Wytyczna ATV-DVWK-A131 (2001), Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa.
34. Wytyczna ATV-DVWK-A281P (2001), Wymiarowanie złoź zraszanych i zanurzanych, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa.
35. Zawadzki, A., Bernaciak, P., Jankowska, J. (2015), Serwis przydomowych oczyszczalni ścieków w Polsce. Wielkość rynku oczyszczalni i systemy kontroli, Polski Instalator, 1/15, 34.

A design solution for a domestic sewage treatment plant in environmental terms

Abstract: Solving the problem of wastewater removal and neutralization in areas not covered by the central sewage system is, in the context of applicable national and European law, a current and important task from the point of view of properly conducted water and sewage management. In the case of suburban and rural areas with scattered development, there is often no economic justification for building a collective sewage system. Sewage generated in households goes to septic tanks or home sewage treatment plants. The chapter presents a design concept for a domestic sewage treatment plant for a six-person family. An analysis of the proposed solution was carried out in legal and environmental terms.

Keywords: individual wastewater treatment, operational reliability, technical solutions

Rozdział 21

Problemy zagospodarowania zużytych ogniw galwanicznych

Jolanta SOBIK-SZOŁTYSEK

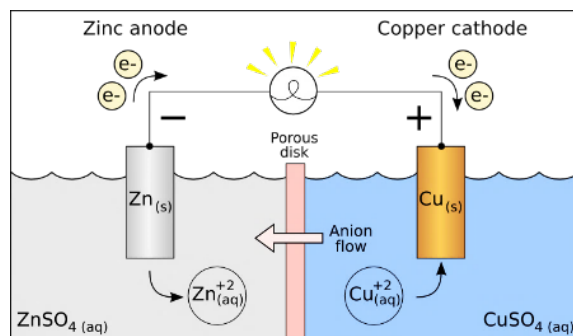
Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
jolanta.sobik-szoltysek@pcz.pl

Streszczenie: Aktualnie obserwuje się stały wzrost popytu na ogniwa galwaniczne jako źródła energii umożliwiającego zrównoważony rozwój i realizację celów Europejskiego Zielonego Ładu oraz strategii zero waste. Podstawowe znaczenie ma zapewnienie stabilnego łańcucha dostaw surowców niezbędnych do ich produkcji. Wskutek ograniczonego dostępu do tych surowców konieczne staje się prowadzenie procesów umożliwiających ich odzysk ze zużytych ogniw. W rozdziale przedstawiono charakterystykę podstawowych rodzajów ogniw galwanicznych oraz regulacje prawne dotyczące zasad postępowania z ogniwami zużytymi. Sporządzono bilans liczby ogniw wytworzonych i przeznaczonych do recyklingu. Omówiono główne zasady prowadzenia prawidłowego i efektywnego procesu recyklingu zużytych ogniw oraz podstawowe typy procesów odzysku z nich surowców wtórnych. Scharakteryzowano najczęściej stosowane metody recyklingu odpadowych baterii i akumulatorów. Zwrócono również uwagę na problem selektywnej zbiórki zużytych ogniw (zwłaszcza małogabarytowych) i zjawisko ich przenikania do strumienia odpadów komunalnych oraz wynikające z tego zagrożenia środowiskowe.

Słowa kluczowe: ogniwa galwaniczne, baterie i akumulatory, recykling, technologie odzysku

Wprowadzenie

Ogniwo galwaniczne to układ dwóch różnych elektrod zanurzonych w tym samym lub innym elektrolicie albo dwóch jednakowych elektrod zanurzonych każda w innym elektrolicie (rys. 21.1). Elektrolit to przewodnik, w którym poruszające się jony przenoszą ładunki elektryczne. Taką zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego posiadają wodne roztwory kwasów, zasad i soli oraz soli w stanie stopionym. Istotnym elementem ogniwa jest separator, czyli nieaktywny w reakcjach elektrodowych element wykonany z porowatego materiału zapewniającego odpowiednią dyfuzję elektrolitu. Jego zadaniem jest oddzielenie od siebie elektrod w celu zapobieżenia ich zwarcia oraz uniemożliwienie przemieszczania się elektrolitu (Kolasa i in., 2019). Najczęściej separator wykonany jest z jednego rodzaju polimeru, np. polietylenu, polipropylenu, poli(chlorku winylu), poliamidu, celulozy. Mogą również być złożone z kilku różnych polimerów lub zawierać modyfikujące dodatki nieorganiczne lub organiczne (Broussely, Pistoia, 2007).



Rysunek 21.1. Schemat działania ogniwa galwanicznego (<http://chemistry-is-simple.blogspot.com/2014/02/nieorganiczna-w-zarysie-elektrochemia.html>)

21.1. Rodzaje ogniw galwanicznych

Ogniwo stanowi pojedynczy układ wytwarzający energię elektryczną. Można je łączyć w tzw. moduły. Wyróżnia się rodzaje ogniw galwanicznych: ogniwa pierwotne (baterie), ogniwa wtórne (akumulatory) oraz ogniwa paliwowe (Czerwiński, 2005).

21.1.1. Baterie

Bateria to źródło energii elektrycznej składające się z jednego lub kilku ogniw nienadających się do powtórnego naładowania. Ze względu na materiały użyte do budowy takiego ogniwa wyróżnia się rodzaje baterii:

- Cynkowo-węglowe – katoda to pręt węglowy otoczony dwutlenkiem manganu, natomiast anoda jest wykonana z cynku. Elektrolit stanowi wodny roztwór chlorku amonu lub chlorku cynku. Stosuje się je do urządzeń o niewielkim poborze prądu (latarki, zegarki, piloty, radia itp.).
- Alkaliczne – katoda wykonana jest ze sproszkowanego dwutlenku manganu, natomiast anoda z tlenku cynku. Jako elektrolit stosuje się wodny roztwór wodorotlenku potasu. Baterie tego typu sprawdzają się przy średnim i dużym poborze prądu (przenośne odtwarzacze, latarki, aparaty fotograficzne, telefony, gry elektroniczne itp.).
- Srebrowe – katoda wykonana jest z tlenku srebra, a anoda z cynku. Rolę elektrolitu pełni roztwór wodorotlenku potasu. Polecane są do urządzeń czułych na zmianę napięcia zasilania, np. kamery, kalkulatory, termometry, zegarki.
- Rtęciowe – katoda wykonana jest z rtęci, a anoda z cynku. Jako elektrolit stosowany jest wodny roztwór wodorotlenku potasu. Wykorzystywane są w kamerach, kalkulatorach, zegarkach oraz w notesach elektronicznych. Z uwagi na obecność rtęci rzadko wykorzystywane.

- Litowo-manganowe – katoda wykonana jest ze sproszkowanego dwutlenku manganu, a anoda z litu. Stosowany jest elektrolit organiczny. Baterie takie są odporne na wahania temperatury, pracują w zakresie temperatur od -40°C do $+65^{\circ}\text{C}$. Stosowane do podtrzymania pamięci w zegarach, kamerach, aparatach fotograficznych, kalkulatorach, komputerach, w miernictwie i akwizycji danych oraz w systemach transmisyjnych.
- Cynkowo-powietrzne – katodą w tych bateriach jest tlen, a anodą sproszkowany cynk. Jako elektrolit używany jest wodorotlenek potasu. Stosowane w aparatach słuchowych lub w urządzeniach telemetrycznych.

21.1.2. Akumulatory

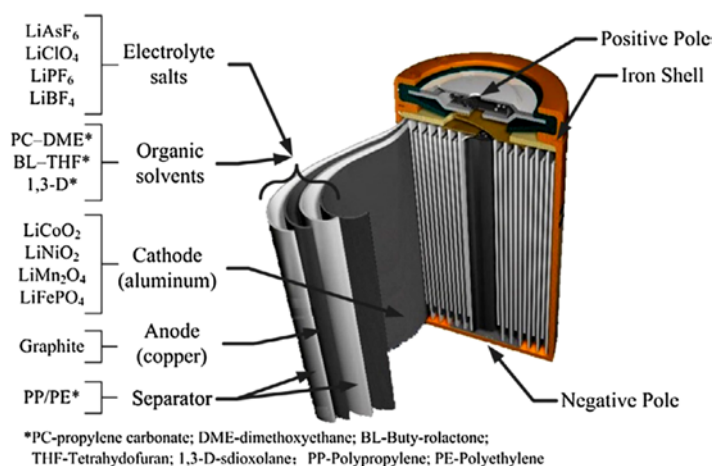
Akumulator to rodzaj wtórnego ogniwa galwanicznego posiadającego zdolność wielokrotnego ładowania prądem elektrycznym. Podczas ładowania energia elektryczna wewnątrz akumulatora jest przetwarzana na energię chemiczną. Prąd elektryczny płynie wówczas w przeciwnym kierunku niż w trakcie pracy akumulatora. Proces wielokrotnego ładowania powoduje z czasem nieodwracalne reakcje uboczne, powodujące spadek sprawności tych ogniw. Stosunek energii oddanej podczas pracy do energii włożonej w procesie ładowania, czyli tzw. sprawność akumulatora, jest zawsze mniejsza od jedności i zawiera się w przedziale od 60 % do nawet 94 % (Fetcenko i in., 2007; Toman i in., 2016).

Akumulatory różnią się budową elektrod i składem elektrolitu. Wyróżnia się następujące rodzaje:

- Kwasowo-ołowiowe (tzw. akumulator Plantego) – anoda jest wykonana z ołowiu w formie siatki, zaś katoda z tlenku ołowiu $(\text{IV})\text{PbO}_2$ immobilizowanego na ramce ołowianej. Jako elektrolit wykorzystywany jest kwas siarkowy. Główne zastosowanie znajdują w samochodach spalinowych. Separatory najczęściej są wykonane z wytłaczanego polietylenu lub polietylenu zawierającego dodatek krzemionki dla poprawy zwilżalności przez elektrolit, polipropylenu lub ze spiekanego poli(chloroku winylu) (Czerwiński, 2005).
- Litowo-jonowe (Li-Ion) – jedna z elektrod jest wykonana z porowatego węgla, a druga z tlenków metali. Elektrolitem są złożone chemicznie sole litowe, rozpuszczone w mieszaninie rozpuszczalników organicznych. Typowy akumulator Li-Ion zawiera wagowo około 7 % kobaltu oraz litu (w formie węglanu), 4 % niklu, 5 % manganu, 10 % miedzi, 15 % glinu, 16 % grafitu oraz 36 % innych materiałów (Boyden, 2014).
- Litowo-polimerowe (Li-Po) – odmiana akumulatorów Li-Ion, w których ciekły elektrolit zastąpiono stałym elektrolitem polimerowym wytworzonym np. z gąbek na bazie poliakrylonitrylu.
- Niklowo-kadmowe (Ni-Cd), nazywane wtórną baterią alkaliczną – elektrody wykonuje się w nich z wodorotlenku niklu i wodorotlenku kadmu. Jako elektrolit stosowane są półpłynne lub stałe substancje o różnym składzie chemicznym, lecz zawsze posiadające silnie zasadowy odczyn.

- Niklowo-metalowo-wodorkowe (Ni-MH) – zmodyfikowana odmiana akumulatorów Ni-Cd, w których jedna z elektrod jest wykonana z niklu, a druga ze spieku metali ziem rzadkich w atmosferze wodoru. Jako elektrolit służy gąbczasta struktura nasączona substancjami alkalicznymi oraz złożonym chemicznie katalizatorem. Podstawowe zalety tego typu akumulatorów to całkowita szczelność i wysoka trwałość.
- Niklowo-cynkowe (Ni-Zn) – kolejna modyfikacja akumulatorów Ni-Cd, w których katoda wykonana jest z niklu, a anoda z cynku.

Z uwagi na konstrukcję akumulatory kwasowo-ołowiowe można podzielić na akumulatory z płynnym elektrolitem (klasyczne) i bezobsługowe MF (ang. *maintenance-free*). Osobną grupę stanowią szczelne, bezobsługowe akumulatory VRLA (ang. *valve regulated lead-acid*). Elektrolit występuje w nich w postaci żelu (tzw. akumulatory żelowe) lub w postaci zaabsorbowanej w porowatej macie z włókien szklanych, będącej jednocześnie separatorem, tu akumulatory AGM (ang. *absorptive glass mat*) (May i in., 2018; Bednarek, Bugała, 2017). Nową propozycję stanowią akumulatory typu CLAB (ang. *carbon lead-acid battery*), w których jako kolektor prądu oraz nośnik mas aktywnych w płytach akumulatorowych zastosowano materiały węglowe (Wróbel i in., 2018). Ten typ ogniw cechuje większa pojemność, dłuższa praca cykliczna i mniejsza masa zużytego ołowiu (Czerwiński i in., 2014; Czerwiński i in., 2018). Największe zagrożenie dla środowiska stanowią klasyczne akumulatory kwasowo-ołowiowe z uwagi na zawarty w nich elektrolit kwasowy (rozcieńczony kwas siarkowy) oraz związki ołowiu, które po przedostaniu się do łańcucha troficznego człowieka mogą wywołać uszkodzenie nerwów, nerek oraz hamować syntezę hemoglobiny (Kamińska, 2012; Semczuk, 1994).



Rysunek 21.2. Struktura ogniwa litowo-jonowego (Sun i in., 2021)

Aktualnie w samochodach elektrycznych najczęściej stosowane są akumulatory litowo-jonowe (rys. 21.2) z uwagi na ich długą żywotność, wysoką gęstość energii

i stosunkowo małą masę (Bakierska, Chojnacka, 2016; Wang i in., 2016). Do wytwarzania tych ogniw, oprócz litu, stosuje się nikiel oraz mangan i kobalt. Tego typu ogniwa są mniejsze od ogniw niklowo-metalowo-wodorkowych, gromadzą więcej energii i ładują się szybciej.

21.1.3. Ogniwa paliwowe

Ten typ ogniw generuje energię elektryczną z reakcji utleniania paliwa dostarczanego do niego z zewnątrz w sposób ciągły (rys. 21.3). W odróżnieniu od baterii i akumulatorów ogniwa paliwowe nie wymagają wcześniejszego zgromadzenia w nich energii wytwarzanego prądu, czyli nie muszą być wcześniej ładowane. Są gotowe do pracy po dostarczeniu paliwa i krótkim czasie wymaganym do nagrzania. Do produkcji energii elektrycznej większość ogniw paliwowych wykorzystuje zjawisko utlenienia paliwa na anodzie, natomiast na katodzie zachodzi redukcja (zwykle tlenu) i uwalniany jest produkt reakcji (Rogulski, Dłubak, 2012). Istotne jest to, że proces wytwarzania energii nie wpływa na zmiany chemiczne elektrod oraz stosowanych elektrolitów. Spaliny z procesu złożone są wyłącznie z obojętnej dla środowiska pary wodnej. Od baterii i akumulatorów odróżnia je brak gromadzenia energii wewnątrz ogniwa, a ustanie dopływu paliwa zatrzymuje proces produkcji prądu.



Rysunek 21.3. Ogniwo paliwowe (<https://warsztat.pl/artykuly/ogniwa-paliwowe-trzeciej-generacji,77157>)

21.2. Regulacje prawne dotyczące gospodarki ogniwami galwanicznymi

Podstawowym aktem prawnym w zakresie gospodarki bateriami i akumulatorami w krajach Unii Europejskiej jest Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady 2023/1542 z dnia 12 lipca 2023 roku w sprawie baterii i zużytych baterii (Rozporządzenie PE 2023). Akt ten wszedł w życie 17 sierpnia 2023 roku, jednak samo stosowanie przepisów zostało rozłożone w czasie i znaczna ich część zaczęła obowiązywać

od 18 lutego 2024 roku. Przepisy Rozporządzenia obejmują cały cykl życia baterii i akumulatorów od ich produkcji do utylizacji zużytych ogniw. Mają zastosowanie do wszystkich rodzajów baterii wprowadzanych do obrotu lub oddawanych do użytku w UE osobno lub wmontowanych do urządzeń bądź w inny sposób dostarczanych wraz z elektrycznymi i elektronicznymi urządzeniami i pojazdami. Ze względu na przeznaczenie Rozporządzenie wyróżnia kategorie baterii: baterie przenośne, baterie rozruchowe, oświetleniowe i zapłonowe (SLI – ang. *starting, lighting and ignition*), baterie do lekkich środków transportu (baterie LMT – ang. *light means of transport*), baterie do pojazdów elektrycznych i baterie przemysłowe.

Z zakresu ustawy wyłączono baterie i akumulatory używane w urządzeniach związanych z ochroną podstawowych interesów bezpieczeństwa państw członkowskich, broni, amunicji i w urządzeniach wojennych, z wyjątkiem produktów, które nie są przeznaczone specjalnie do celów wojskowych, a także w urządzeniach przeznaczonych do wysłania w przestrzeń kosmiczną. Dyrektywa przewiduje zakaz wprowadzania do obrotu wszystkich baterii i akumulatorów, które zawierają powyżej 0,0005 % wagowo rtęci lub 0,002 % wagowo kadmu, z wyłączeniem ogniw guzikowych o zawartości rtęci nie wyższej niż 2 % wagowo. Zakaz ten nie dotyczy baterii i akumulatorów przenośnych przeznaczonych do użytku w systemach awaryjnych i alarmowych, sprzęcie medycznym oraz bezprzewodowych narzędziach elektrycznych.

Za pomocą technologii i instalacji służących do przetwarzania i recyklingu poszczególnych rodzajów zużytych baterii lub akumulatorów muszą zostać osiągnięte minimalne poziomy wydajności recyklingu. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (Rozporządzenie PE, 2023) określa perspektywy czasowe osiągnięcia określonych wydajności recyklingu i odzysku materiałów odpowiednio:

- nie później niż w dniu 31 grudnia 2025 roku recykling 75 % średniej masy baterii kwasowo-ołowiowych, 65 % średniej masy baterii litowych, 80 % średniej masy baterii niklowo-kadmowych, 50 % średniej masy innych zużytych baterii;
- nie później niż w dniu 31 grudnia 2030 roku recykling 80 % średniej masy baterii kwasowo-ołowiowych, 70 % średniej masy baterii litowych.

W Polsce zagadnienia dotyczące wprowadzania do obrotu baterii i akumulatorów oraz zasady zbierania i przetwarzania zużytych baterii i akumulatorów reguluje Ustawa z dnia 24 kwietnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach (Ustawa, 2009). Przepisy ustawy regulują zasady zbierania, przetwarzania, recyklingu i unieszkodliwiania zużytych baterii i akumulatorów.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Klimatu w sprawie katalogu odpadów (Rozporządzenie, 2020) zużyte baterie i akumulatory klasyfikowane są (w zależności od konstrukcji i typu) do grupy 16. Odpady z podgrupy 16 06 01*, 16 06 02*, 16 06 03* oraz 16 06 06* zaliczono do odpadów niebezpiecznych.

Zużyte ogniwa stanowią poważne zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego ze względu na zawartość w nich metali ciężkich (Pb, Hg, Cd, Ni) oraz substancji żrących (elektrolity), dlatego baterie i akumulatory muszą być poddane segregacji

i zbierane selektywnie. Obowiązuje zakaz ich gromadzenia w pojemnikach na odpady zmieszane oraz zakaz unieszkodliwiania przez składowanie na składowisku odpadów lub termiczne przekształcanie. Taki sposób unieszkodliwiania dopuszcza się jedynie dla powstałych po przetworzeniu zużytych ogniw odpadów nienadających się do recyklingu, w zależności od ich właściwości. Końcowy użytkownik baterii lub akumulatorów w przypadku ogniw przenośnych zobowiązany jest do przekazywania zużytych ogniw do odpowiednich punktów odbioru. W przypadku ogniw samochodowych i przemysłowych zużyte ogniwa przekazuje się do sprzedawcy detalicznego lub podmiotu prowadzącego usługi w zakresie ich wymiany, zbierającego je, prowadzącego zakład ich przetwarzania lub wprowadzającego je do obrotu.

21.3. Bilans wytwarzania i strategię zagospodarowania zużytych ogniw

Baterie i akumulatory jako istotne źródło energii umożliwiają zieloną mobilność, co pozwala realizować cele Europejskiego Zielonego Ładu. Z uwagi na przewidywany wzrost popytu na te ogniwa, zwłaszcza w przemyśle motoryzacyjnym, ich rynek będzie miał coraz większe znaczenie strategiczne na poziomie światowym. Przewiduje się, że do 2030 roku popyt na baterie wzrośnie 14-krotnie, co spowoduje równoważny wzrost popytu na surowce do ich produkcji. Szacuje się, że do roku 2026 akumulatory litowo-jonowe będą stanowić do 70 % całego rynku, a kwasowo-ołowiowe około 20 %. Polska jest największym producentem baterii litowo-jonowych w Europie. Przyjmuje się (Williams, Lipman, 2010), że akumulatory litowo-jonowe w pojazdach elektrycznych osiągają kres żywotności, gdy ich pojemność resztkowa wynosi mniej niż 80 % pojemności pierwotnej. W tej sytuacji średnia żywotność baterii litowo-jonowych wynosi 1-3 lata, a w nowych pojazdach elektrycznych zaledwie 5-8 lat (Sun i in., 2021). Z uwagi na rosnące tempo wymiany przez konsumentów produktów elektronicznych, baterie są często wyrzucane przed osiągnięciem maksymalnego okresu użytkowania i duża ich liczba trafia do strumienia odpadów komunalnych. Na przykład w Chinach waga wycofanych baterii tego typu wyniosła w 2019 roku 355 000 ton, a szacuje się, że w 2025 roku osiągnie około 800 000 ton (GGII, 2020). Dlatego baterie wprowadzane do obrotu powinny być produkowane przy możliwie najmniejszym wpływie na środowisko, być długotrwałe i bezpieczne, a po zakończeniu ich cyklu życia powinny być ponownie wykorzystane, przetworzone lub poddane recyklingowi. Recykling baterii i akumulatorów przyczynia się do zmniejszenia ilości odpadów niebezpiecznych i zanieczyszczenia środowiska, oszczędności wody i energii (Larcher, Tarascon, 2015; Meshram i in., 2014), zmniejszenia emisji CO₂ poprzez odzysk metali i ograniczenia potrzeby wydobywania nowych surowców. Recykling metali z odpadowych baterii jest łatwiejszy niż pozyskiwanie ich z naturalnych rud (Xiao i in., 2020), a ponadto wspiera on

gospodarkę obiegu zamkniętego, gdyż odzyskane surowce mogą być ponownie wykorzystane w produkcji, co jest zgodne z ideą zrównoważonego rozwoju.

W krajach Unii Europejskiej w 2020 roku wprowadzono na rynek ok. 229 tys. ton przenośnych baterii i akumulatorów, natomiast zebrano jedynie ok. 99 tys. ton zużytych baterii i akumulatorów, czyli ok. 43,2 % masy ogniw wprowadzonych. Oznacza to, że masa zebranych ogniw była ponad dwukrotnie mniejsza od masy ogniw wprowadzonych do obiegu. Według danych GUS w 2020 roku 18 państw członkowskich UE osiągnęło założony cel poziomu zbierania zużytych baterii i akumulatorów, tj. 45 %, natomiast 8 państw zgłosiło wskaźniki niższe (Portugalia, Malta, Grecja, Estonia, Hiszpania, Słowenia, Cypr, Włochy). Jedynie Bułgaria nie przedstawiła danych dotyczących wskaźnika zbiórki.

Struktura wprowadzonych na terytorium Polski do obrotu w latach 2020-2022 baterii i akumulatorów (tab. 21.1) wskazuje, że największy udział ilościowy mają baterie i akumulatory samochodowe. Jest to efekt coraz powszechniej kupowanych samochodów elektrycznych i systemów zachęt wprowadzanych dla klientów w ramach zwiększania elektromobilności. W analizowanych latach zaobserwowano również spadek liczby wprowadzonych na rynek baterii i akumulatorów przenośnych o 3 %.

Tabela 21.1. Liczba baterii i akumulatorów wprowadzonych do obrotu na terytorium Polski w latach 2020-2021 (GUS, 2023)

Rodzaj baterii łącznie, w tym:	2020 rok		2021 rok	
	tys. ton	%	tys. ton	%
	173,0	100	226,7	100
Baterie i akumulatory samochodowe	119,4	69	162,8	72
Baterie i akumulatory przemysłowe	32,4	19	42,9	19
Baterie i akumulatory przenośne	21,3	12	21,1	9

W Polsce poziom zbierania zużytych baterii i akumulatorów przenośnych osiągnął w 2020 roku 48 %, natomiast w 2021 roku jedynie 44 %, przy poziomie 45 % wymaganym od 2016 roku przepisami UE. Średnia masa zebranych, zużytych baterii i akumulatorów przenośnych w przeliczeniu na mieszkańca dla Polski wyniosła w 2020 roku 0,21 kg, a w 2021 roku 0,24 kg.

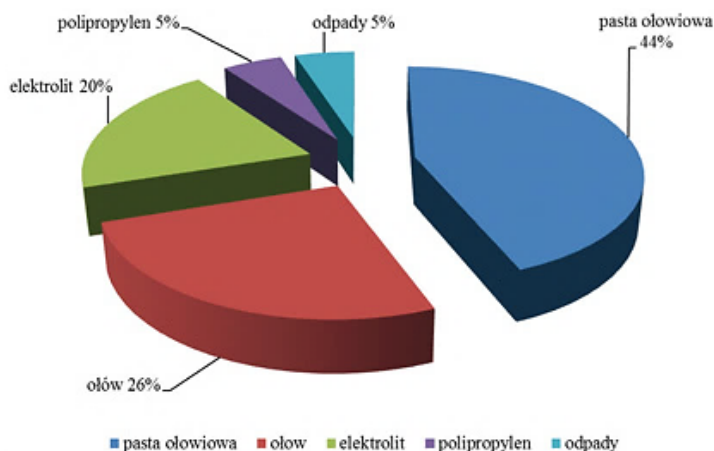
W Krajowym Planie Gospodarki Odpadami 2028 (KPGO, 2023) jednym z przyjętych celów w zakresie gospodarki zużytymi bateriami i akumulatorami było zapewnienie utrzymania poziomu wydajności recyklingu w wysokości co najmniej 65 % dla zużytych baterii i akumulatorów kwasowo-ołowiowych, co najmniej 75 % dla zużytych baterii i akumulatorów niklowo-kadmowych oraz co najmniej 50 % masy pozostałych zużytych baterii i zużytych akumulatorów. Ponadto wskazano na konieczność stymulowania opracowania nowych technologii i inwestycji w celu

poprawy efektywności recyklingu baterii, a także zapewnienia odzysku materiałowego dla Co, Cu, Pb, Ni i Li i wspierania rynku recyklingu zużytych baterii i akumulatorów. Jako kolejny cel strategiczny przyjęto również konieczność podnoszenia świadomości społeczeństwa, w tym przedsiębiorców, w zakresie prawidłowego postępowania ze zużytymi bateriami i akumulatorami.

Powszechną, lecz bardzo naganną praktyką jest wyrzucanie zużytych baterii i akumulatorów, szczególnie małogabarytowych, a w konsekwencji ich przenikanie do strumienia odpadów komunalnych oraz deponowanie na składowiskach. Prowadzić to może do podwyższenia zawartości metali ciężkich w odciekach składowiskowych, kompostach, a także w popiołach, żużlach i wypełnieniach filtrów ze spalarni odpadów. Dlatego za istotny problem uznano także konieczność monitorowania liczby baterii przenośnych w strumieniu odpadów komunalnych.

21.4. Metody recyklingu zużytych ogniw elektrycznych

Zużyte baterie i akumulatory mają znaczą wartość surowcową i poddane procesom odzysku mogą stanowić znaczące źródło zasobów wtórnych, chroniąc w ten sposób naturalne złoża surowców. Skład surowców uzyskanych z typowego akumulatora kwasowo-ołowiowego przedstawiono na rysunku 21.4.



Rysunek 21.4. Skład surowców uzyskanych z typowego akumulatora kwasowo-ołowiowego wg wagi akumulatora (Bendkowski, Wengierek, 2004)

Proces przetwarzania i recyklingu zużytych baterii i akumulatorów obejmuje dwa etapy:

- sortowanie co najmniej na baterie i akumulatory kwasowo-ołowiowe, niklowo-kadmowe i pozostałe;
- przetwarzanie poszczególnych rodzajów ogniw na odpowiednie frakcje materiałowe i recykling co najmniej wyodrębnionych metali.

W zależności od rodzaju odpadów (ogniwa jednego typu lub mieszanina ogniw) w ich recyklingu stosowane są trzy podstawowe typy procesów odzysku materiałów: mechaniczne (separacyjne), hydrometalurgiczne i termiczne – pirometalurgiczne (Kosarga i in., 2006; Sobianowska-Turek i in., 2016). Jako metody alternatywne proponowane są inne procesy, np. oczyszczanie mikrofalowe (Fahimi i in., 2023; Fu i in., 2020; Liu i in., 2023) lub flotacja (Yu i in., 2018; Zhan i in., 2018). Obecnie najczęściej stosowanymi technologiami są metody hydrometalurgiczne i pirometalurgiczne (Kumar i in., 2022; Makuza i in., 2021; Steward i in., 2019; Windisch-Kern i in., 2022). W celu optymalizacji procesu odzysku często stosuje się ich kombinację (Huang i in., 2018; Jha i in., 2013; Meshram i in., 2014).

Wszystkie procesy odzysku poprzedzone są zawsze segregacją odpadów zawierających różnego rodzaju akumulatory i baterie. Stosowane są następujące rodzaje segregacji:

- ręczna, stosowana aktualnie w Polsce;
- z wykorzystaniem wibrujących sit zawierających różnej wielkości otwory (segregacja wg wymiarów);
- z zastosowaniem czujników wykorzystujących promieniowanie X (segregacja wg typów układów elektrochemicznych);
- z zastosowaniem czujników UV (segregacja wg typu i składu chemicznego) – od połowy lat 90. ubiegłego wieku producenci europejscy w celu rozpoznania baterii pierwotnych zawierających rtęć znakują produkty lakierem czułym na promieniowanie UV.

Procesy mechaniczne mają zastosowanie w utylizacji dużych baterii przemysłowych oraz jako operacja wstępna w większości technologii przeróbczych. Pozwalają na minimalizowanie zużycia energii w kolejnych procesach odzysku (Sun i in., 2021). Polegają na mechanicznym rozluźnieniu (rozdrobnieniu) struktury (korpusu) baterii i rozdzieleniu na poszczególne frakcje komponentów na podstawie ich charakterystycznych właściwości fizycznych, tj. gęstość, rozmiar, właściwości magnetyczne, np. ferromagnetyka – stal i inne metale, diamagnetyka – papier i tworzywa sztuczne oraz paramagnetyka – pozostałe zanieczyszczenia. Podstawową zaletą tych procesów jest możliwość odzysku surowców wtórnych, natomiast wadą wysokie koszty budowy i eksploatacji linii technologicznej.

Kolejnym typem procesów odzysku są procesy hydrometalurgiczne, wykorzystujące mechanizm kwaśnego lub alkalicznego ługowania odpadów poddanych wcześniej procesom obróbki mechanicznej. Ciąg operacji fizykochemicznych w tym procesie prowadzi do rozdziału według właściwości chemicznych (Chen, Ho, 2018) i koncentracji wartościowych lub uciążliwych składników. Obejmuje on etapy: rozpuszczenie wydzielonych frakcji odpadów, oczyszczenie i zatężenie otrzymanego roztworu i wydzielenie czystych związków chemicznych. Zaletą metod hydrometalurgicznych są niskie nakłady energetyczne oraz generowanie nieznacznej ilości odpadów wtórnych. Jednak w etapie wstępnym konieczna jest segregacja ogniw

ze względu na rodzaj zastosowanych materiałów elektrodowych. W praktyce przemysłowej najczęściej stosuje się dwie technologie:

- Technologia Batenus – wielostopniowy proces hydrometalurgiczny, pozwalający na odzyskanie ponad 99,5 % komponentów ze zużytych baterii i akumulatorów, przy czym odzyskane metale nadają się bezpośrednio do ponownego użycia.
- Technologia TNO (Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek) – ługowanie w kwasie chlorowodorowym i ekstrakcja kadmu z użyciem fosforanu trójbutylu. Nikiel i kadm odzyskiwane są na drodze elektrolizy, a metoda umożliwia odzyskanie około 275 kg metalicznego Ni oraz 150 kg metalicznego Cd z każdej tony zużytych baterii.

Procesy pirometalurgiczne polegają na odzysku materiałów przez wytopienie metali w specjalnych piecach. W procesach tych ogniwa traktuje się jak rudę, w wyniku czego powstaje stop i żużel (Huang i in., 2018). Możliwy jest odzysk tlenków metali (Fe, Mn, Zn). Podstawową zaletą metody jest możliwość poddania recyklingowi praktycznie wszystkich rodzajów ogniw, w tym zawierających elektrolit organiczny. Jednak stosowanie procesów pirometalurgicznych ograniczają wysokie koszty eksploatacji instalacji (nadmierne zużycie energii), niska wydajność recyklingu, długie czasy mycia oraz możliwość powstawania odpadów wtórnych zawierających związki niebezpieczne dla środowiska (Makuza i in., 2021; Yun i in., 2018).

21.5. Przykłady technologii stosowanych w Polsce do przerobu akumulatorów ołowiowych

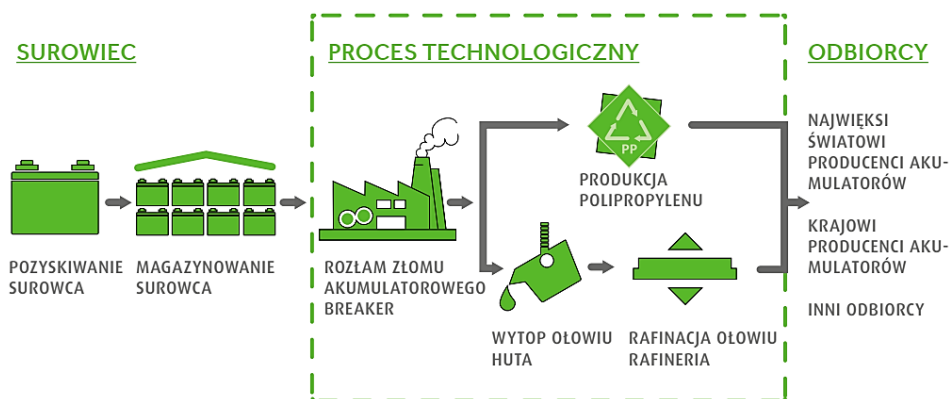
Zużyte akumulatory ołowiowe poddawane są procesom technologicznym w celu odzysku zawartego w nich ołowiu i kwasu siarkowego. W Polsce funkcjonują dwa zakłady zajmujące się przerobem zużytych akumulatorów ołowiowych. Obydwa zakłady zlokalizowane są na terenie województwa śląskiego: Zakład Orzeł Biały SA w Bytomiu oraz Zakład Przerobu Złomu Akumulatorowego Baterpol w Świętochłowicach. Stosowane w tych zakładach technologie pozwalają na uzyskanie pełnowartościowych surowców o wysokim stopniu czystości, tj. ołów rafinowany i jego stopy (do produkcji akumulatorów), gotowe wyroby walcowane z ołowiu (do produkcji obciążników i przeciwwag), siarczan sodu stosowany do produkcji detergentów oraz w przemyśle szklarskim, papierniczym i tekstylnym oraz polipropylen – jedno z bardziej wartościowych tworzyw sztucznych na rynku.

Technologie stosowane przez oba zakłady różnią się sposobem przygotowania wsadu do procesu ogniowego oraz sposobem zagospodarowania elektrolitu, wydzielonego po mechanicznym rozdrobnieniu akumulatorów. W zakładzie Baterpol elektrolit razem z zasiarczoną pastą ołowiową jest odsiarczany metodą sodową. Produktami procesu są odsiarczona pasta oraz roztwór siarczanu sodu, z którego poprzez odparowanie i krystalizację otrzymuje się bezwodny siarczan(VI) sodu o wysokiej

czystości. Natomiast w zakładzie Orzeł Biały SA stałe składniki frakcji elektrolitu są oddzielane na prasie filtracyjnej. Uzyskany w procesie roztwór H_2SO_4 jest sprzedawany lub neutralizowany zawiesiną wapna pokarbidowego, a osad z neutralizacji kierowany na stawy osadowe (Paszek, Jaroszek, 2012).

21.5.1. Technologia stosowana w zakładzie Orzeł Biały SA

Produkcja stopów ołowiu ze zużytych akumulatorów ołowiowych odbywa się w kilku ściśle powiązanych ze sobą etapach (rys. 21.5).



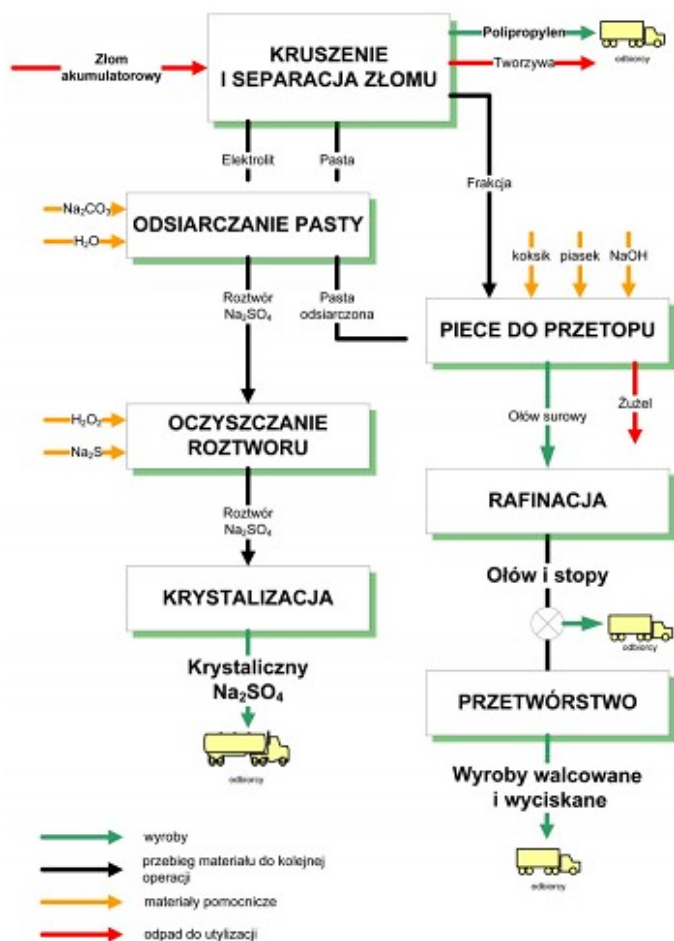
Rysunek 21.5. Schemat procesu przerobu akumulatorów ołowiowych w zakładzie Orzeł Biały SA (<https://www.linde-mh.pl/media/Media-Poland/04-About-Linde/LP-wydania-i-klienci/Klienci/ORZEL-BIALY.pdf>)

Etap pierwszy to pozyskanie surowca, które odbywa się poprzez działającą w całej Polsce sieć odbierającą zużyte akumulatory oraz regularny import surowców uzupełniających. Kolejnym etapem jest recykling zużytych akumulatorów ołowiowych, podczas którego następuje wydzielenie poszczególnych frakcji: elektrolitu, który jest neutralizowany i przetwarzany do postaci gipsu, a następnie składowany, pasty ołowionośnej, frakcji metalicznej oraz frakcji tworzyw sztucznych – polipropylen po pokruszeniu i oczyszczeniu przerabiany jest na granulat i sprzedawany.

Następnie w procesie przetopu frakcji metalicznej i pasty ołowiowej z dodatkiem złomu żelaza oraz sody w piecach hutniczych uzyskuje się surowy ołów. Ostatni etap obejmuje rafinację surowego ołowiu w rafinerii. Produktami procesu są stopy ołowiu oraz ołów rafinowany. Zastosowana technologia recyklingu umożliwia wysoki stopień rozdziału metalu od tworzyw sztucznych. Uzyskana frakcja tworzyw sztucznych poddawana jest powtórnemu kruszeniu i oczyszczaniu, a przygotowany półprodukt poddawany jest uplastycznianiu i granulacji. Otrzymany regranulat jest produktem handlowym dla producentów różnego rodzaju elementów polipropylenowych.

21.5.2. Technologia stosowana w zakładzie Baterpol

Technologia wykorzystuje linię technologiczną włoskiej firmy Engitec Technologies w tzw. technologii CX i obejmuje trzy główne procesy technologiczne: segregację złomu akumulatorowego, przerób ołowiu w krótkim piecu obrotowym oraz rafinację ołowiu. Stosowane rozwiązanie technologiczne pozwala na wykorzystanie ponad 95 % masy złomu akumulatorowego. Schemat technologii recyklingu złomu akumulatorowego przedstawiono na rysunku 21.6.



Rysunek 21.6. Schemat technologii recyklingu złomu akumulatorowego w firmie **Baterpol** (http://www.baterpol.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=7&Itemid=133)

Proces recyklingu przebiega w następujących etapach:

- Rozbicie baterii akumulatorowej, odseparowanie i odfiltrowanie elektrolitu.
- Odsiarczanie pasty ołowiowej – do procesu kierowane są odzyskane w pierwszym etapie pasta ołowiowa i elektrolit – zawartość siarki w paście z ok. 8 % spada

do max. 1 %, a w wyniku reakcji chemicznych zachodzących w tym procesie powstaje roztwór siarczanu sodu.

- Krystalizacja siarczanu sodu – przefiltrowany i oczyszczony chemicznie roztwór kierowany jest do linii krystalizacji – powstaje krystaliczny siarczan sodu o wysokiej czystości.
- Produkcja ołowiu surowego – przetapianie frakcji metalicznej oraz odsiarczowanej pasty ołowiowej na ołów surowy w zautomatyzowanych liniach przetopu (BJ Industries – Francja) w piecach obrotowo-wychylnych.
- Produkcja ołowiu rafinowanego i stopów ołowiu – topienie ołowiu surowego w kotłach rafinacyjnych i jego rafinacja.
- Przetwórstwo ołowiu i stopów ołowiu.

W procesie recyklingu uzyskuje się: ołów rafinowany i stopy ołowiu, wyroby walcowane i wyciskane z ołowiu i stopów ołowiu, krystaliczny siarczan sodu oraz polipropylen.

21.5.3. Technologie recyklingu akumulatorów litowo-jonowych

Akumulatory litowo-jonowe stosowane są powszechnie w przemyśle motoryzacyjnym, głównie do samochodów elektrycznych. Do wyprodukowania takiego akumulatora potrzeba ponad 50 kg LCE (Lithium Carbonate Equivalent). Ograniczona dostępność materiałów niezbędnych do produkcji tych ogniw (np. lit, kobalt, grafit) powoduje konieczność prowadzenia procesów umożliwiających ich odzysk z surowców wtórnych. Technologie recyklingu zużytych baterii Li-Ion oparte są na procesach hydrometalurgicznych i pirometalurgicznych oraz kombinacji tych metod (Boyden, 2014; Ooi i in., 2017a, Ooi i in., 2017b). Jako alternatywę proponuje się także procesy biohydrometalurgiczne, jednak podstawowym ich minusem jest bardzo długi czas przebiegu reakcji (Mishra i in., 2008). Podczas procesów hydrometalurgicznych problem mogą stanowić odpady toksyczne powstałe po użyciu mocnych kwasów nieorganicznych. Natomiast w procesach pirometalurgicznych w wyniku spalania ogniw generowane mogą być toksyczne gazy. Istotna jest również wysoka energochłonność takich technologii (Charzewska, 2022).

21.5.4. Przykłady technologii recyklingu akumulatorów Li-Ion

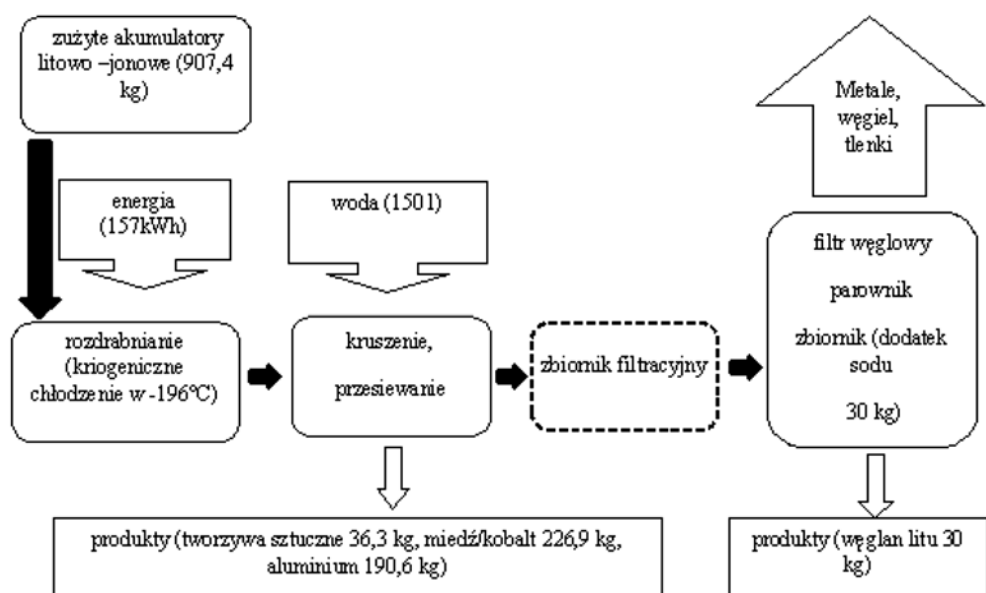
Wiele firm na świecie specjalizuje się w przetwarzaniu różnego rodzaju ogniw, m.in. Li-Ion (Scrosati i in., 2015). W tabeli 21.2 zaprezentowano przykładowe rodzaje stosowanych na świecie procesów i metod recyklingu akumulatorów Li-Ion.

Jedną z proponowanych technologii recyklingu akumulatorów Li-Ion jest proces hydrometalurgiczny *Retrieve*, prowadzący do odzysku surowców wtórnych w postaci frakcji tworzyw sztucznych i metali nieżelaznych, tj. węgla litu, aluminium oraz

mieszanina miedzi i kobaltu (Kamińska, Pawlak, 2020). Na rysunku 21.7 przedstawiono schemat tego procesu.

Tabela 21.2. Przykładowe procesy i zastosowane metody recyklingu akumulatorów Li-Ion na świecie (Wójcik i in., 2017)

Proces recyklingu	Państwo	Zastosowana metoda recyklingu
Umicore	Belgia	Pirometalurgiczna
Batrec-Sumitomo	Chiny	Pirometalurgiczna
Vacuum destillation	Niemcy	Pirometalurgiczna
Recupryl	Francja	Hydrometalurgiczna
Sony-Sumitomo	Japonia	Hydrometalurgiczna
Retriev	Stany Zjednoczone	Hydrometalurgiczna
Valibat	Francja	Hydrometalurgiczna



Rysunek 21.7. Schemat proces recyklingu hydrometalurgicznego zużytych samochodowych akumulatorów litowo-jonowych Retrieva (Sonoc i in., 2015)

W 2015 roku uruchomiono instalację doświadczalną do przerobu zużytych akumulatorów litowo-jonowych, zaprojektowaną przez Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach we współpracy z Zakładem Utylizacji Odpadów Komunalnych Inneko w Gorzowie Wielkopolskim oraz Zakładami Mechanicznymi Mestil Sp. z o.o. Instalacja ma charakter modułowy i może być dostosowana do przetwarzania zużytych

akumulatorów Ni-MH, Li-Ion oraz zużytego sprzętu elektronicznego lub elektrycznego (Potempa i in., 2017). Zużyte akumulatory przed rozdrobnieniem są schładzane ok. 24 godzin w chłodni, a następnie w zbiorniku z ciekłym azotem w celu rozładowania. Po zamrożeniu kierowane są podajnikiem do rozdrabniacza walcowego, który oddziela ogniwa od obudowy. Kolejny krok to separacja magnetyczna. Ogniwa kierowane są do rozdrabniacza nożowego i po rozdrobnieniu podlegają obróbce termicznej (wyprażaniu) w piecu z obrotową retortą. Na tym etapie procesu powstaje czarna masa elektrodowa oraz frakcja metaliczna. Materiał elektrodowy jest przesiewany przez sito $\Phi = 3$ mm, natomiast frakcja metaliczna jest rozdrabniana rozdrabniaczem nożowym. Następnie cały materiał jest poddawany separacji magnetycznej, podczas której frakcja złożona ze stali kierowana jest do pojemnika końcowego, a frakcja złożona z miedzi, aluminium oraz czarnej masy rozdzielana jest według zadanych wymiarów w separatorze wielopokładowym.

Przykładem kombinacji różnych metod odzysku jest kanadyjska metoda Toxco (McLaughlin, Adams, 1999). Baterie są traktowane ciekłym azotem, zanurzone w roztworze wodnym wodorotlenku sodu i węglanu sodu, a następnie miażdżone. Składniki aktywne (np. lit) są przeprowadzane do roztworu, z którego są wytrącane jako sole. Powstający w trakcie reakcji wodór jest zapalany na powierzchni roztworu. Z pozostałej po tych procesach mieszaniny odzyskuje się Co i Cu oraz oddziela nadające się do recyklingu metaliczne fragmenty opakowań (Danino-Perraud, 2020; Meshram i in., 2014).

W Japonii firma Sony Electronics Inc. we współpracy z Sumitomo Metal Mining Company opracowały metodę odzysku kobaltu (McLaughlin, Adams, 1999; Meshram i in., 2014). W procesie kalcynacji w temp. 1000 °C spalane są plastikowe części celi akumulatora oraz elektrolit. Pozostałe części metalowe są rozdzielane magnetycznie. Z pozostałości w postaci proszku węglowego i materiału katodowego (Li-Co-O₂ lub Li-Cox-Ni(1-x)O₂) uzyskuje się w procesach hydrometalurgicznych wysokiej jakości tlenek kobaltu.

Odzysk niklu i kobaltu umożliwia również zastosowanie procesu Umicore (Belgia). Na skutek wysokiej temperatury w piecu następuje spalenie elektrolitu, plastikowych części i grafitu z anody baterii. Pozostały stop, zawierający metalowe części oraz materiał katodowy (Co, Ni, Cu i Fe), jest ochładzany i poddawany działaniu kwasu siarkowego(VI). Następuje przejście jonów metali do roztworu, a następnie ich strącenie w postaci soli: NiSO₄ i CoCl₂, z których otrzymuje się LiCoO₂ i Ni(OH)₂. Podstawową wadą tego procesu jest pominięcie odzysku litu, glinu i manganu, które taktowane są w nim jako odpady (Luzendu, 2016).

Opracowany w Niemczech proces Accurec GmbH ma na celu odzyskanie chlorku litu oraz stopu kobaltu z manganem. Z baterii usuwane są elektronika i części plastikowe. Następnie w celu usunięcia pozostałości elektrolitu oraz przewodzących soli materiał jest poddawany obróbce termicznej w próżni oraz pirolizie. Kolejne etapy procesu to mielenie, przesianie przez sita oraz separacja magnetyczna i powietrzna, umożliwiające oddzielenie stali, Cu, Al i polimeru wiążącego. Pozostały proszek

z materiałem katodowym jest przetapiany w piecach, gdzie otrzymuje się stop kobaltu z manganem oraz żużel (stopiony popiół) zawierający lit. Na skutek reakcji żużla z kwasem następuje strącenie litu w formie chlorku litu lub węglanu litu (Luzendu, 2016; Meshram i in., 2014).

Obecnie coraz częściej badanym kierunkiem recyklingu zużytych baterii i akumulatorów jest bioługowanie zawartych w nich metali. Zawierają one wagowo 5 % - 15 % kobaltu i 2 % - 7 % litu w postaci aktywnego materiału katodowego. Mishra i in. (2008) potwierdzili możliwość odzysku metali ze zużytego materiału katodowego akumulatorów litowo-jonowych za pomocą bakterii *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Bakterie te mają zdolność do wytwarzania kwasu siarkowego w procesie pośredniego ługowania metali. Szybkość bioługowania ogranicza rosnący udział masowy proszku z odpadów katodowych w bioreaktorze. Powoduje to toksyczny wpływ na bakterie bioługujące, skutkujący ograniczeniem ich aktywności. Do odzysku metali z baterii można również wykorzystać bakterie *Acidithiobacillus thiooxidans*. Badano proces reakcji bakterii z proszkiem powstałym w wyniku zmielenia ($< 75 \mu\text{m}$) części anodowych i katodowych zużytych baterii. Przy dawce nieprzekraczającej 30 g proszku / 1 l roztworu uzyskano efektywność bioługowania w stosunku do Li, Co i Mn, odpowiednio 99 %, 60 % i 20 % (Naseri i in., 2019). W biorecyklingu zużytych baterii można również zastosować szczepy grzybów *Aspergillus Niger*. Proces bioługowania pozwolił na osiągnięcie efektywności dla kobaltu na poziomie 88 % - 100 % oraz dla litu ok. 74 % (Biswal i in., 2018).

Podsumowanie

Baterie i akumulatory stanowią istotne źródło energii, umożliwiając m.in. zieloną mobilność, pozyskiwanie czystej energii i neutralność klimatyczną. Przekłada się to bezpośrednio na realizację celów Europejskiego Zielonego Ładu oraz strategii zero waste. Rynek ogniw galwanicznych ma coraz większe znaczenie strategiczne na poziomie światowym ze względu na stały wzrost popytu na nie. Dotyczy to głównie przemysłu motoryzacyjnego. Zatem bieżący dostęp do materiałów i surowców niezbędnych do ich produkcji ma podstawowe znaczenie dla zapewnienia bezpiecznego i stabilnego łańcucha dostaw. Według prognoz, w związku z przewidywanym wzrostem liczby pojazdów elektrycznych, w latach 2020-2050 wzrośnie popyt na akumulatory, co przełoży się w sposób bezpośredni na wzrost zapotrzebowania na surowce do ich produkcji. Ograniczony i malejący z czasem dostęp do surowców naturalnych niezbędnych do produkcji ogniw (np. lit, kobalt, grafit) wymusza zatem konieczność prowadzenia procesów umożliwiających ich odzysk z produktów odpadowych, takich jak zużyte ogniwa galwaniczne. Po zakończeniu cyklu życia baterie i akumulatory powinny być przetworzone i poddane recyklingowi, ponieważ posiadają dużą wartość surowcową. Ponowne wykorzystanie odzyskanych surowców do produkcji nowych ogniw jest zgodne z gospodarką obiegu zamkniętego i ideą zrównoważonego rozwoju.

Zużyte ogniwa uważane są za źródła metali o wysokiej jakości, a ich odzysk z odpadów jest o wiele łatwiejszy i tańszy od pozyskiwania surowców ze złóż naturalnych. Procesy recyklingu zużytych baterii i akumulatorów znacząco przyczyniają się do poprawy stanu środowiska naturalnego poprzez ograniczanie ilości odpadów niebezpiecznych i emisji CO₂ oraz znaczne oszczędności energii i wody. Aktualnie poziom recyklingu takich odpadów jest niezadowalający, co wynika głównie z niskiego poziomu selektywnej zbiórki. Dotyczy to w szczególności przenośnych ogniw galwanicznych. Przykładowo w krajach UE w 2020 roku masa zebranych zużytych, przenośnych baterii i akumulatorów była ponad dwukrotnie mniejsza od masy ogniw wprowadzonych do obiegu. Wynika to między innymi z przenikania zużytych baterii i akumulatorów (głównie małogabarytowych) do strumienia odpadów komunalnych, co w rezultacie skutkuje wzrostem zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego metalami ciężkimi. Dlatego bardzo istotna wydaje się konieczność monitorowania liczby baterii przenośnych przenikających do strumienia odpadów komunalnych oraz opracowywanie coraz bardziej skutecznych metod recyklingu zużytych ogniw, które w przypadku zużytych akumulatorów Li-Ion powinny dążyć do efektywności 50 % ich średniej masy.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Bakierska, M., Chojnacka, A. (2016), Akumulatory litowe jako współczesne systemy magazynowania energii, *Wiad. Chem.*, 68, 855-871.
2. Bednarek, K., Bugała, A. (2017), Własności użytkowe akumulatorów kwasowo-ołowiowych, *Poznan University of Technology, Academic Journals, Electrical Engineering*, 92, 47-60.
3. Bendkowski, J., Wengierek, M. (2004), *Logistyka odpadów, t. 2. Obiekty gospodarki odpadami*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
4. Biswal, B.K., Jadhav, U.U., Madhaiyan, M., Ji, L., Yang, E.-H., Cao, B. (2018), Biological leaching and chemical precipitation methods for recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries, *ACS Sust. Chem. Eng.*, 6(9), 12343-12352.
5. Boyden, A. (2014), *The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries*, Australian National University, Department of Engineering.
6. Broussely, M., Pistoia, G. (2007), *Industrial Applications of Batteries. From Cars to Aerospace and Energy Storage*, Elsevier, Amsterdam 2007.
7. Charzewska, K. (2022), Recykling akumulatorów litowo-jonowych na potrzeby gospodarki o obiegu zamkniętym, *Wiad. Chem.*, 76(1-2), 59-78.
8. Chen, W.-S., Ho, H.-J. (2018), Recovery of valuable metals from lithium-ion batteries NMC cathode waste materials by hydrometallurgical methods, *Metals*, 8(5), 321.

9. Czerwiński, A. (2005), *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa.
10. Czerwiński, A., Rogulski, Z., Obrębowski, S., Lach, J., Wróbel, K., Wróbel, J. (2014), Positive plate for carbon lead-acid battery, *Inter. J. Electrochem. Sci.*, 9(9), 4826-4839.
11. Czerwiński, A., Wróbel, J., Lach, J., Wróbel, K., Podsadni, P. (2018), The charging-discharging behavior of the lead-acid cell with electrodes based on carbon matrix, *J. Solid State Electrochem.*, 22, 2703-2714.
12. Danino-Perraud, R. (2020), The Recycling of Lithium-Ion Batteries: A Strategic Pillar for the European Battery Alliance, *Études de l'Ifri*.
13. Fahimi, A., Alessandri, I., Cornelio, A., Frontera, P., Malara, A., Mousa, E., Ye, G., Valentim, B., Bontempi, E. (2023), A microwave-enhanced method able to substitute traditional pyrometallurgy for the future of metals supply from spent lithium-ion batteries, *Res., Conserv. Rec.*, 194, 106989.
14. Fetcenko, M.A., Ovshinsky, S.R., Reichman, B., Young, K., Fierro, C., Koch, J., Zallen, A., Mays, W., Ouchi, T. (2007), Recent advances in NiMH battery technology, *J. Power Sour.*, 165(2), 544-551.
15. Fu, Y., He, Y., Yang, Y., Qu, L., Li, J., Zhou, R. (2020), Microwave reduction enhanced leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *J. All. Comp.*, 832, 154920.
16. GGII (2020), Analysis on the Market Prospect of Lithium battery recycling in China in 2020.
17. GUS (2023), *Ochrona środowiska*, Warszawa.
18. <http://chemistry-is-simple.blogspot.com/2014/02/nieorganiczna-w-zarysie-elektrochemia.html> (dostęp: 10.04.2024).
19. <https://warsztat.pl/artykuly/ogniwa-paliwowe-trzeciej-generacji,77157> (dostęp: 15.04.2024).
20. http://www.baterpol.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=7&Itemid=133 (dostęp: 19.05.2024).
21. <https://www.linde-mh.pl/media/Media-Poland/04-About-Linde/LP-wydania-i-klienci/Klienci/ORZEL-BIALY.pdf> (dostęp: 18.05.2024).
22. Huang, B., Pan, Z., Su, X., An, L. (2018), Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives, *J. Power Sour.*, 399, 274-286.
23. Jha, M.K., Kumari, A., Jha, A.K., Kumar, V., Hait, J., Pandey, B.D. (2013), Recovery of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries of mobile phone, *Waste Manage*, 33(9), 1890-1897.
24. Kamińska, E. (2012), Multifaceted analysis of the recycling of dangerous waste on the example of recycling lead-acid batteries, *Arch. Gosp. Odp. Ochr. Środ.*, 14(4), 51-58.
25. Kamińska, E.S., Pawlak, P. (2020), Analiza ekobilansowa recyklingu zużytych litowo-jonowych akumulatorów samochodowych w technologii Retrieval, *Gosp. Mater. i Log.*, t. LXXII, 11, 35-44.
26. Kolasa, D., Łukomska, A., Sołtysiak, J., Soszko, M., Ciężarek, O., Lach, J., Wróbel, K., Czerwiński, A. (2019), Badanie zawartości wybranych metali ciężkich w separatorze polimerowym akumulatora kwasowo-ołowiowego, *Polimery*, 64(6), 442-451.
27. Kosarga, E., Walkowiak, W., Gęga, J. (2006), Hydrometalurgiczne metody wydzielania metali ze zużytych baterii i akumulatorów, *Przem. Chem.*, 85, 249-253.
28. KPGO (2023), Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2028. Załącznik do uchwały nr 96 Rady Ministrów z dnia 12 czerwca 2023 r. (M.P. poz. 702).
29. Kumar, J., Neiber, R.R., Park, J., Soomro, R.A., Greene, G.W., Mazari, S.A., Seo, H.Y., Lee, J.H., Shon, M., Chang, D.W., Cho, K.Y. (2022), Recent progress in sustainable recycling of LiFePO₄-type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery, *Chem. Eng. J.*, 431, 133993.

30. Larcher, D., Tarascon, J.M. (2015), Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nat. Chem.*, 7, 19-29.
31. Liu, C., Long, J., Gao, Y., Liu, H., Luo, W., Wang, X. (2023), Microwave low-temperature treatment – Step leaching process for recovering black mass from spent lithium-ion batteries, *J. Environ. Chem. Eng.*, 11(3), 109759.
32. Luzendu, G.C. (2016), Master's Degree Project: Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries, Luleå University of Technology.
33. Makuza, B., Tian, Q., Guo, X., Chattopadhyay, K., Yu, D. (2021), Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review, *J. Power Sour.*, 491, 229622.
34. May, G.J., Davidson, A., Monahov, B. (2018), Lead batteries for utility energy storage: A review, *J. Energy Stor.*, 15, 145-157.
35. McLaughlin, W., Adams, T.S. (1999), Li Reclamation Process, US Patent Number: 5,888,463.
36. Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand, T.R. (2014), Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review, *Hydrometallurgy*, 150, 192-208.
37. Mishra, D., Kim, D.J., Ralph, D.E., Ahn, J.G., Rhee, Y.H. (2008), Bioleaching of metals from spent lithium-ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Waste Manag.*, 28(2), 333-338.
38. Naseri, T., Bahaloo-Horeh, N., Mousavi, S.M. (2019), Environmentally friendly recovery of valuable metals from spent coin cells through two-step bioleaching using *Acidithiobacillus thiooxidans*, *J. Environ. Manag.*, 235, 357-367.
39. Ooi, K., Makita, Y., Sonoda, A., Chitrakar, R., Tasaki-Handa, Y., Nakazato, T. (2017a), Modelling of column lithium desorption from Li⁺-loaded adsorbent obtained by adsorption from salt brine, *Hydrometallurgy*, 169, 31-40.
40. Ooi, K., Sonoda, A., Makita, Y., Chitrakar, R., Tasaki-Handa, Y., Nakazato, T. (2017b), Recovery of lithium from salt-brine eluates by direct crystallization as lithium sulfate, *Hydrometallurgy*, 174, 123-130.
41. Paszek, A., Jaroszek, H. (2012), Analiza możliwości wykorzystania odpadowego kwasu akumulatorowego, *Chemik*, 66(11), 1196-1202.
42. Potempa, M., Lewandowski, D., Mikłasz, W., Gawliczek, M. (2017), Recykling akumulatorów Li-Ion. W: M. Bogacka, K. Pikoń (red.), *Współczesne Problemy Energetyki IV*, Gliwice, 63-72.
43. Rogulski, Z., Dłubak, J. (2012), Baterie i akumulatory w Polsce, *Przem. Chem.*, 93(5), 704-708.
44. Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2020 poz. 10).
45. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2023/1542 z dnia 12 lipca 2023 r. w sprawie baterii i zużytych baterii, zmieniające dyrektywę 2008/98/WE i rozporządzenie (UE) 2019/1020 oraz uchylające dyrektywę 2006/66/WE (Dz.U.UE.L.2023.191.1).
46. Scrosati, B., Garche, J., Sun, Y.-K. (2015), *Recycling Lithium Batteries*, *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*, Elsevier Ltd.
47. Semczuk, W. (red.) (1994), *Toksykologia*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
48. Sobianowska-Turek, A., Ulewicz, M., Sobianowska, K. (2016), Ion flotation and solvent sublation of zinc(II) and manganese(II) in the presence of proton ionizable lariat ethers, *Physicochem. Prob. Min. Proc.*, 52(2), 1048-1060.

49. Sonoc, A., Jeswiet, J., Soo, K.V. (2015), Opportunities to improve recycling of automotive lithium-ion batteries, *Proc. CIRP*, 29, 752-757.
50. Steward, D., Mayyas, A., Mann, M. (2019), Economics and challenges of Li-ion battery recycling from end-of-life vehicles, *Proc. Manuf.*, 33, 272-279.
51. Sun, S., Jin, C., He, W., Li, G., Zhu, H., Huang, J. (2021), Management status of waste lithium-ion batteries in China and a complete closed-circuit recycling process, *Sci. Total Environ.*, 776, 145913.
52. Toman, M., Cipin, R., Cervinka, D., Vorel, P., Prochazka, P. (2016), Li-ion battery charging efficiency, *ECS Trans.*, 74(1), 37-43.
53. Ustawa z dnia 24 kwietnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach, tekst jednolity (Dz.U. 2022 poz. 1113).
54. Wang, X., Gaustad, G., Babbitt, C.W. (2016), Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation, *Waste Manage.*, 51, 204-213.
55. Williams, B.D., Lipman, T.E. (2010), Strategy for overcoming cost hurdles of plug-in – hybrid battery in California: Integrating post-vehicle secondary use values, *Transport. Res. Record*, 2191(1), 59-66.
56. Windisch-Kern, S., Gerold, E., Nigl, T., Jandric, A., Altendorfer, M., Rutrecht, B., Part, F. (2022), Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies, *Waste Manag.*, 138, 125-139.
57. Wójcik, M., Pawłowska, B., Stachowicz, F. (2017), Przegląd technologii recyklingu zużytych akumulatorów litowo-jonowych, *ZN Politechniki Rzeszowskiej. Mechanika*, 295(89), 107-120.
58. Wróbel, J., Lach, J., Wróbel, K., Czerwiński A. (2018), Historia akumulatora ołowiowo-kwasowego, *Przem. Chem.*, 2018, 6, 97, 835.
59. Xiao, J., Li, J., Xu, Z. (2020), Challenges to future development of spent lithium-ion batteries recovery from environmental and technological perspectives, *Environ. Sci. Technol.*, 54, 9-25.
60. Yu, J., He, Y., Ge, Z., Li, H., Xie, W., Wang, S. (2018), A promising physical method for recovery of LiCoO₂ and graphite from spent lithium-ion batteries: grinding flotation, *Sep. Purif. Technol.*, 190, 45-52.
61. Yun, L., Linh, D., Shui, L., Peng, X., Garg, A., Phung, LE M.L., Asghari, S., Sandoval, J. (2018), Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles, *Conserv. Recyc.*, 136, 198-208.
62. Zhan, R., Oldenburg, Z., Pan, L. (2018), Recovery of active cathode materials from lithium ion batteries using froth flotation, *Sust. Mater. Technol.*, 17, e00062.

Problems of managing used galvanic cells

Abstract: Currently, there is a steady increase in demand for galvanic cells as a source of energy to enable sustainable development and meet the goals of the European Green Deal and zero waste strategies. It is fundamental to ensure a stable supply chain of raw materials necessary for their production. As a result of limited access to these raw materials, the need for processes that enable their recovery from used cells through recycling processes becomes essential. The chapter presents the characteristics of the basic types of galvanic cells and legal regulations on the principles of handling used cells. A balance sheet of the amount of cells produced and intended for recycling was prepared. The main principles of conducting a proper and effective recycling process of spent cells and the basic types of processes

for recovering secondary raw materials from them were discussed. The most commonly used methods of recycling waste batteries and accumulators were characterized. Attention was also paid to the problem of selective collection of waste cells (especially small-size) and the phenomenon of their infiltration into the municipal waste stream and the resulting environmental hazards.

Keywords: galvanic cells, batteries and accumulators, recycling, recovery technologies

Rozdział 22

Optymalna liczba skupień obrazujących wzorce przebiegów dobowych stężeń PM10 w województwie śląskim

Rafał JASIŃSKI

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
rafal.jasinski@pcz.pl

Streszczenie: Celem rozdziału było wyznaczenie optymalnej liczby skupień obrazujących zróżnicowane przebiegi dobowe stężeń pyłu zawieszonego PM10 dla różnych typów monitorowanych obszarów w województwie śląskim. Do badań wykorzystano średnie 1-godzinne wartości stężeń PM10 pochodzące z 4 wybranych automatycznych stacji monitoringu powietrza z lat 2021-2023. Dane należące do Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska pozyskano przez Portal Jakości Powietrza. Dane uszeregowano do postaci macierzy, gdzie wiersze stanowiły przebiegi 1-godzinnych wartości stężeń PM10 w kolejnych dobach roku. Dane unormowano względem wartości średniodobowych. Jako metodę grupowania przyjęto algorytm *k*-średnich z zastosowaniem V-krotnego sprawdzianu krzyżowego oraz aglomerację hierarchiczną metodą Warda. Otrzymane centra skupień nazwano wzorcami przebiegów dobowych stężeń PM10. Stwierdzono, że bez względu na typ monitorowanego obszaru optymalna liczba wzorców przebiegów dobowych stężeń PM10 jest taka sama. Dla każdej stacji wyodrębniono po trzy, możliwie różniące się od siebie, centra skupień, ilustrujące wzorce przebiegów dobowych stężeń PM10. Wyniki potwierdzono wizualną analizą dendrogramów. Stwierdzono, że znajomość optymalnej liczby *k* możliwie różniących się od siebie wzorców przebiegów dobowych stężeń PM10 jest podstawową informacją do dalszych analiz, związanych z predykcją danych monitoringowych, prowadzoną z wykorzystaniem przebiegów dobowych. Rekomendowano analizę skupień metodą *k*-średnich z zastosowaniem V-krotnego sprawdzianu krzyżowego jako rutynową metodę wyznaczania optymalnej liczby wzorców przebiegów dobowych stężeń zanieczyszczeń powietrza.

Słowa kluczowe: analiza skupień, dendrogram, wzorce, przebiegi dobowe, PM10, województwo śląskie

Wprowadzenie

Jakość powietrza zależy od ilości emitowanych zanieczyszczeń ze źródeł naturalnych i antropogenicznych, a także od czynników wpływających na ich rozprzestrzenianie, w tym meteorologicznych i topograficznych (Juda-Rezler i in., 2016; Reizer, Juda-Rezler, 2016; Žibert, Pražnikar, 2012). Obecnie jednym z głównych zanieczyszczeń powietrza w Polsce, zwłaszcza na obszarach miejskich, jest pył zawieszony (Danek i in., 2022; Juda-Rezler i in., 2016). Do głównych źródeł antropo-

genicznych pyłu zawieszonego można zaliczyć spalanie paliw kopalnych w sektorze komunalno-bytowym, przemysłowym i energetycznym, transport drogowy i kolejowy, unos wtórny z powierzchni jezdni czy składowisk odpadów przemysłowych itp. Do naturalnych źródeł emisji pyłu zawieszonego można zaliczyć pożary lasów, wybuchy wulkanów, napływ transgraniczny z obszarów bardzo odległych, jak np. znad Sahary, sezonowe pylenie roślinności itp. (Juda-Rezler i in., 2016; Sowka i in., 2019). Poziom stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu zależy również od czynników wpływających na jego rozprzestrzenianie, w tym meteorologicznych, takich jak: prędkość i kierunek wiatru, temperatura i wilgotność powietrza, natężenie promieniowania słonecznego, opady atmosferyczne, oraz czynników topograficznych, takich jak: ukształtowanie i pokrycie terenu, rodzaj zabudowy, odległość od źródeł emisji itp. (Morawska-Horawska, Lewik, 2003; Volná, Hladký, 2020; Wang i in., 2022; Žibert, Pražnikar, 2012). Niektóre z wyżej wymienionych czynników charakteryzują się pewną cyklicznością. W przypadku źródeł niskiej emisji cykliczność związana jest z dobową aktywnością ludzi, np. szczyty komunikacyjne, ogrzewanie mieszkań z wykorzystaniem paliw kopalnych w godzinach porannych i wieczornych, cykle produkcyjne w przemyśle itp. Parametry meteorologiczne zależą również od pory doby i pory roku. Wszystkie te czynniki mają wpływ na kształtowanie się cyklicznych zmian poziomów stężeń pyłu zawieszonego w okresach dobowych, charakterystycznych dla różnych pór roku (Juda-Rezler i in., 2016).

Prowadzono wiele badań nad wpływem czynników naturalnych i sztucznych na czasowy i przestrzenny rozkład zanieczyszczeń w obrębie miast (Gong i in., 2015; Li i in., 2020; Miao i in., 2020; Nosek i in., 2018; Wu i in., 2022). Poziomy stężen pyłu w powietrzu, w tym pyłu zawieszonego o średnicy aerodynamicznej ziaren poniżej 10 μm , oznaczanego jako PM10, mają strukturę szeregów czasowych z cykliczną charakterystyką zmienności (Juda-Rezler i in., 2016). Powtarzające się w sposób regularny wahania poziomów stężeń PM10 wynikają z cyklicznej charakterystyki czynników emisyjnych i meteorologicznych. Mamy tu do czynienia z typowymi szeregami czasowymi, w których można wyodrębnić wahania cykliczne o 24-godzinny interwał czasowy związanym z porą doby, wahania sezonowe o 1-rocznej powtarzalności związanej z porą roku, wahaniami przypadkowymi oraz trendem wieloletnim (Suris i in., 2022; Zhang i in., 2023).

Uwzględniając cykliczną strukturę 1-godzinnych wartości stężeń PM10 oznaczanych na automatycznych stacjach monitoringu powietrza, dane takie można uszeregować do 24 kolumnowych macierzy, gdzie wiersze stanowią przebiegi 1-godzinnych wartości stężeń w kolejnych dobach. Każdy taki wiersz (przebieg dobowy stężeń) można traktować jako pojedynczy obiekt w 24-wymiarowej przestrzeni euklidesowej. Dla kompletnych danych monitoringowych z jednego roku kalendarzowego będzie to chmura 365 obiektów. Obiekty podobne będą znajdowały się blisko siebie, a obiekty różniące się od siebie będą oddalone. Tym samym przebiegi dobowe stężeń PM10 zbliżone kształtem będą w niewielkiej odległości do siebie w przestrzeni euklidesowej, a przebiegi znacznie różniące się będą od siebie oddalone. Opracowano

wiele metod grupowania danych wielowymiarowych, za pomocą których można pogrupować obiekty w taki sposób, że wewnątrz grupy poszczególne obiekty były zbliżone do siebie przy jednoczesnym jak największym zróżnicowaniu pomiędzy grupami. Tego typu algorytmy są często wykorzystywane do analizy obszernych zbiorów danych w poszukiwaniu wzorców, takich jak: analiza zachowań klientów, analiza objawów medycznych, badania marketingowe czy sytuacje pogodowe w meteorologii (Govender, Sivakumar, 2020; Hartigan, 1975; Hartigan, Wong, 1978; Migut, 2009; StatSoft, 2006).

Jedną z metod grupowania danych jest analiza skupień, wykorzystywana do wyodrębniania jednorodnych podzbiorów obiektów w badanej populacji. Analizę skupień stosuje się wtedy, gdy nie dysponujemy hipotezami *a priori*, a badania są w fazie eksploracyjnej. Stosując analizę skupień, duże zbiory danych można zredukować do mniejszych podgrup, wyznaczyć ich wspólne cechy (np. centra, środki ciężkości) i zbadać, czy otrzymane skupienia wskazują na jakąś prawidłowość. Metody te są powszechnie stosowane do analizy danych pochodzących z sieci monitoringu powietrza (Ariff i in., 2023; Oleniacz, Gorzelnik, 2021; Žibert, Pražnikar, 2012).

Wśród wielu metod grupowania danych wyróżnia się metody hierarchiczne oraz grupowanie metodą *k*-średnich. W metodach hierarchicznych najczęściej wykorzystywane są techniki aglomeracyjne, w których początkowo każdy obiekt stanowi osobne skupienie, następnie obiekty leżące najbliżej siebie są łączone w nowe skupienie, aż do uzyskania jednego skupienia. Typowym wynikiem tego typu grupowania jest hierarchiczne drzewo zwane dendrogramem (Migut, 2009). Dendrogram analizowany jest pod względem różnic odległości między kolejnymi węzłami. Duża wartość różnic oznacza, że skupienia są odległe. Podziału na grupy dokonuje się w miejscu, gdzie odległość pomiędzy gałęziami drzewa jest największa. Można również wykorzystać wykres przebiegu aglomeracji, który ilustruje odległości pomiędzy skupieniami w trakcie łączenia. Dłuższa linia pionowa na takim wykresie oznacza, że w tym miejscu skupienia są odległe i jest to najlepszy punkt odcięcia (StatSoft, 2006).

W przypadku analizy grupowania metodą *k*-średnich należy przed wykonaniem analizy określić liczbę skupień (Migut, 2009). Algorytm grupowania metodą *k*-średnich polega na przenoszeniu obiektów pomiędzy grupami (skupieniami) w taki sposób, aby otrzymać najbardziej istotne wyniki analizy wariancji. Obiekty przenoszone są pomiędzy *k* losowo dobieranymi skupieniami w taki sposób, aby uzyskać minimalizację zmienności wewnątrz skupień i jednocześnie maksymalizację zmienności pomiędzy skupieniami. Klasyczny algorytm *k*-średnich został spopularyzowany przez Hartigana (Hartigan, 1975; Hartigan, Wong, 1978). Zwykle w wyniku analizy grupowania metodą *k*-średnich wyznaczane są średnie – centra skupień dla każdego skupienia w każdym wymiarze, aby oszacować, na ile poszczególne skupienia różnią się od siebie (StatSoft, 2006). Niestety istotnym problemem przy wykorzystaniu analizy skupień jest określenie liczby grup, na które dane źródłowe zostaną podzielone.

Zatem stosując dowolną metodę analizy skupień do grupowania 1-godzinnych wartości stężeń PM10, uszeregowanych do przebiegów dobowych, centra uzyskanych skupień niosą ze sobą istotną informację. Odwzorowaniem otrzymanych centrów skupień w układzie współrzędnych prostokątnych będą przebiegi dobowe stężeń PM10 w możliwie dużym stopniu różniące się od siebie. Jeśli bowiem na osi rzędnych zostaną opisane wartości otrzymanych centrów skupień, a na osi odciętych kolejne godziny doby, to kształt otrzymanego wykresu będzie przedstawiał uśredniony przebieg dobowy stężeń PM10 dla grupy przebiegów dobowych przyporządkowanych do danego skupienia.

Celem niniejszego rozdziału jest wyznaczenie optymalnej liczby skupień obrazujących możliwie różne od siebie przebiegi dobowe stężeń pyłu zawieszonego PM10 bez jakichkolwiek szczególnych założeń *a priori*. Badania przeprowadzono dla różnych typów monitorowanych obszarów w województwie śląskim.

Do badań nad optymalną liczbą skupień wykorzystano metodę V-krotnego sprawdzianu krzyżowego. Algorytm ten jest stosowany do automatycznego wyznaczania ilości skupień w zbiorach danych. Dodatkowo, dla wizualnego sprawdzenia poprawności wyznaczonej liczby skupień te same dane poddano aglomeracji hierarchicznej metodą Warda, gdzie analizowano wykresy drzewa hierarchicznego (dendrogramy) pod względem różnic odległości między kolejnymi węzłami.

22.1. Metodyka badań

22.1.1. Stacje monitoringu powietrza

Dane wykorzystane do badań pochodzą z bazy danych jakości powietrza JPOAT 2.0 należącej do Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (Portal Jakość Powietrza GIOŚ, 2024). Do badań wykorzystano dane z 4 automatycznych stacji monitoringu powietrza zlokalizowanych w województwie śląskim w miejscowościach: Gliwice, Katowice, Ustroń i Złoty Potok. Stacje zostały dobrane w taki sposób, aby ich lokalizacja w województwie śląskim reprezentowała zróżnicowany typ monitorowanego obszaru. Dane pomiarowe obejmowały 1-godzinne wartości stężeń PM10 od 2021 do 2023 roku.

Lokalizacje stacji w granicach obszaru województwa śląskiego przedstawiono na rysunku 22.1. Stacjami zarządza Główny Inspektorat Ochrony Środowiska. Poszczególne stacje pomiarowe są stacjami zlokalizowanymi na obszarze miejskim, podmiejskim i pozamiejskim, mierzącymi tło zanieczyszczenia powietrza oraz jedna ze stacji jest stacją komunikacyjną. W tabeli 22.1 zamieszczono podstawowe metadane poszczególnych stacji monitoringu powietrza, w tym: adres, kod międzynarodowy, współrzędne geograficzne, typ stacji oraz rodzaj monitorowanego obszaru.



Rysunek 22.1. Lokalizacja wybranych automatycznych stacji monitoringu powietrza w granicach województwa śląskiego

Tabela 22.1. Podstawowe metadane wybranych automatycznych stacji monitoringu powietrza (Portal Jakość Powietrza GIOŚ, 2024)

Stacja monitoringu powietrza	Adres	Kod międzynarodowy	Współrzędne geograficzne, WGS84	Typ stacji	Typ obszaru
Gliwice	Gliwice, ul. Mewy 34	PL0238A	φN50,279481 λE18,655736	tło	miejski
Katowice	Katowice, al. Górnośląska	PL0567A	φN50,246795 λE19,019469	komunikacyjna	miejski
Ustron	Ustron, ul. Sanatoryjna 7	PL0568A	φN49,719731 λE18,826722	tło	podmiejski
Złoty Potok	Leśniczówka Kamienna Góra	PL0243A	φN50,710889 λE19,458797	tło	pozamiejski

22.1.2. Przygotowanie danych do obliczeń

W tabeli 22.2 zamieszczono podstawowe parametry statystyczne 1-godzinnych wartości stężeń PM10 na wybranych stacjach monitoringu powietrza. Kompletność serii dla danych ze wszystkich stacji jest bardzo wysoka i przekracza 99 %.

Najwyższe maksymalne stężenie PM10 w rozpatrywanym okresie wystąpiło na stacji pomiarowej w Gliwicach (263,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), natomiast najniższe maksymalne stężenie PM10 wystąpiło w Złotym Potoku (114,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Najwyższa średnia arytmetyczna stężenie PM10 występowała na stacji pomiarowej w Katowicach (33,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), a najniższa średnia arytmetyczna stężenie PM10 na stacji pomiarowej w Ustroniu (16,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabela 22.2. Podstawowe parametry statystyczne 1-godzinnych wartości stężeń PM10 na wybranych stacjach monitoringu powietrza (2021-2023)

Stacja monitoringu powietrza	Wartość minimalna	Średnia arytmetyczna	Wartość maksymalna	Odchylenie standardowe	Kompletność serii
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[%]
Gliwice	1,6	26,4	263,1	22,1	99,4
Katowice	6,8	33,0	227,4	22,0	99,8
Ustron	1,3	16,4	221,5	14,3	99,3
Złoty Potok	2,4	19,8	114,6	11,2	99,3

Dane surowe uszeregowano do macierzy o wymiarze $n \times 24$, gdzie liczba wierszy n odpowiadała liczbie przypadków, tj. liczbie dób w analizowanym okresie, a liczba 24 określała liczbę kolumn, tj. 24 jednogodzinnych wartości stężeń w danej dobie. Aby analizować przebiegi dobowe stężeń PM10 wyłącznie pod względem ich zmienności w ciągu doby, wartości stężeń PM10 unormowano względem średnich dobowych.

Procedura unormowania polegała na podzieleniu 1-godzinnych wartości stężeń PM10 przez ich średnią arytmetyczną wyznaczoną w danej dobie. Obliczenia przeprowadzono dla każdej doby oddzielnie, uzyskując wielkości niemiarowane stężeń PM10, których wartość średnia dla każdej doby jest równa 1. Zastosowaną procedurę unormowania danych opisano wzorem

$$u(i, 24) = \frac{r(i, 24)}{E(i)} \quad (22.1)$$

gdzie:

$u(i, 24)$ – przebieg dobowy stężeń unormowanych w dobie i ;

$r(i, 24)$ – przebieg dobowy stężeń rzeczywistych w dobie i , [$\mu\text{g}/\text{m}^3$];

$E(i)$ – stężenie średniodobowe dla doby i (średnia arytmetyczna wartość stężeń PM10 oznaczonych w dobie i), [$\mu\text{g}/\text{m}^3$];

$i = \{1 \dots n\}$.

22.1.3. Grupowanie danych monitoringowych

Unormowane 1-godzinne wartości stężeń PM10 uszeregowane do macierzy przebiegów dobowych poddano analizie grupowania metodą k -średnich z zastosowaniem techniki V -krotnego sprawdzianu krzyżowego, a następnie grupowaniu metodą aglomeracji hierarchicznej. Oba algorytmy grupowania dostępne są w module Data Mining – Analiza skupień w pakiecie oprogramowania STATISTICA. Dane grupowano przypadkami (wierszami). Do obliczeń pozostawiono tylko dane obejmujące kompletne przebiegi dobowe stężeń PM10, tj. doby, w których występowały wszystkie 24 wartości pomiarowe. Analizie poddano oddzielnie dane pochodzące z 4 wybranych automatycznych stacji monitoringu powietrza.

Metoda V -krotnego sprawdzianu krzyżowego polega na podziale całej próby na V podzbiorów lub wylosowaniu rozłącznych podprób. Ta sama analiza jest wykonywana kolejno na obserwacjach z $V-1$ podzbiorów (próba ucząca), a wyniki analizy są stosowane do danych z próby V (która nie była używana do oceny parametrów, budowania drzewa, wyznaczania skupień itp. i pełni rolę próby testowej) i wyznaczana jest pewna miara siły predykcyjnej. Wyniki V powtórzeń są agregowane (uśredniane) i dają jedną ocenę stabilności modelu, tzn. jego zdolności predykcji nowych obserwacji (StatSoft, 2006). Jako metodę grupowania przyjęto algorytm k -średnich przy liczbie iteracji: 50. Wskazano maksymalizację odległości skupień jako wstępne centra skupień. Jako miarę odległości między przypadkami przyjęto odległość euklidesową. Przyjęto 10 prób jako liczbę określającą ilość podzbiorów tworzonych w sprawdzianie krzyżowym. Wartość jądra generatora, wykorzystywana w procesie losowego grupowania danych w V podziorach, przyjęto równą 1. Jako minimalną liczbę skupień przyjęto 2, a maksymalną 25. Minimalny procentowy spadek funkcji błędu, przy którym wyliczane jest kolejne rozwiązanie, przyjęto 5 %. To oznacza, że jeśli funkcja błędu dla rozwiązania o $k+1$ skupieniach nie jest o co najmniej 5 % niższa niż dla rozwiązania o k skupieniach, to rozwiązanie o k skupieniach uznawane jest za ostateczne (najlepsze).

Wynikiem zastosowania V -krotnego sprawdzianu krzyżowego było wyznaczenie optymalnej liczby skupień k wraz z przyporządkowaniem poszczególnych przypadków (ilustrujących przebiegi dobowe stężeń PM10) do skupień. Środki (centra) otrzymanych skupień przeniesiono na wykres współrzędnych prostokątnych, gdzie na osi rzędnych wyznaczono wartości 24-współrzędnych otrzymanych centrów skupień, a na osi odciętych kolejne godziny doby. Centra skupień wyznaczone są poprzez obliczenie średniej arytmetycznej 1-godzinnych wartości stężeń PM10 dla otrzymanych grup (skupień) w kolejnych godzinach doby. Wykres taki ilustruje uśredniony przebieg dobowy stężeń PM10 w danym skupieniu.

Te same unormowane dane monitoringowe poddano algorytmowi hierarchicznego grupowania drzewkowego. Jako sposób łączenia przypadków wybrano metodę Warda, która różni się od pozostałych tym, że do oszacowania odległości między

skupieniami wykorzystuje analizę wariancji. Metoda charakteryzuje się minimalizacją sumy kwadratów odchyłeń dowolnych dwóch skupień, które mogą zostać uformowane na każdym etapie aglomeracji danych. Jako miarę odległości między przypadkami przyjęto odległość euklidesową (StatSoft, 2006). Wynikiem aglomeracji danych monitoringowych z poszczególnych stacji pomiarowych były poziome, hierarchiczne wykresy drzewa (dendrogramy), które analizowano pod względem różnic odległości między kolejnymi węzłami. Otrzymane wykresy drzew klasyfikacyjnych przeskalowano do skali standaryzowanej, gdzie odległość maksymalna między węzłami dla każdej ze stacji pomiarowej wynosiła 100 ($100 \cdot \text{odl. wiązania} / \text{odl. maks.}$).

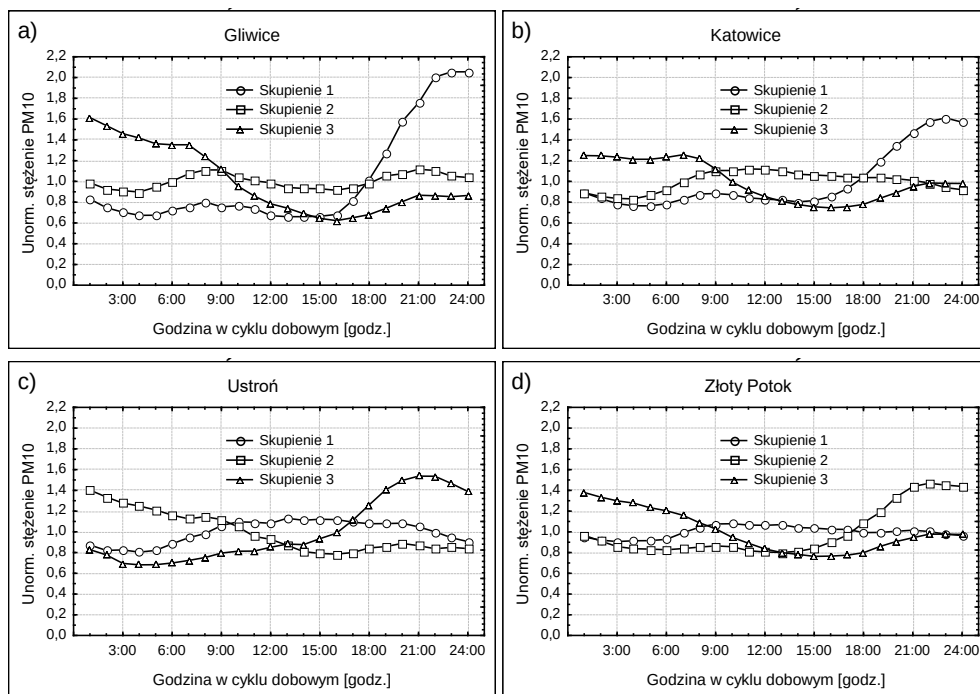
22.2. Wyniki i ich omówienie

22.2.1. Grupowanie metodą k -średnich z wyznaczeniem liczby k

Na rysunku 22.2 przedstawiono wykresy unormowanych przebiegów dobowych stężeń PM10, utworzonych w wyniku grupowania danych metodą k -średnich z zastosowaniem techniki V -krotnego sprawdzianu krzyżowego. Wykresy te są centrami (uśrednionymi przebiegami) dla każdego z utworzonych skupień na poszczególnych stacjach pomiarowych. Z uwagi na to, że dane wejściowe były unormowane względem wartości średniej dobowej, otrzymane centra przebiegów charakteryzują się średnią arytmetyczną równą 1. Zgodnie z ideą wielowymiarowych metod grupowania danych, wykresy te przedstawiają możliwe różniące się między sobą przebiegi dobowe stężeń PM10 w liczbie optymalnej co do ich zróżnicowania.

Dla wszystkich analizowanych stacji pomiarowych zostały utworzone po trzy skupienia. Podczas każdej analizy numer skupienia jest przydzielany losowo do poszczególnej grupy. W tabeli 22.3 zamieszczono liczbę przypadków przyporządkowanych do poszczególnych skupień.

Na stacji monitoringu powietrza reprezentującej pomiary tła miejskiego w Gliwicach skupienie 1 przedstawia wzorzec przebiegu dobowego stężeń PM10 o wartościach kształtujących się w godzinach od 0.00 do 17.00 poniżej średniej dobowej, a od godziny 18.00 wzrastającej dość gwałtownie do ponad dwukrotności wartości średniodobowej pod koniec doby. Skupienie 2 kształtuje się odmiennie, na początku doby wartości stężeń PM10 dochodzą do 1,6 wartości średniodobowej, a następnie równomiernie maleją aż do godziny 16.00. Od tej pory nieco wzrastają, utrzymując się do końca doby poniżej średniej dobowej. Jest to jednocześnie najczęściej występujący wzorzec przebiegu dobowego stężeń PM10 na tej stacji pomiarowej (52,4 %). Przebieg skupienia 3 charakteryzuje się najmniejszą zmiennością dobową i najbardziej zbliżony jest do wartości średniej dobowej z zaznaczonymi podwyższonymi wartościami w godzinach porannych (7.00-9.00) i wieczornych (20.00-22.00).



Rysunek 22.2. Wykresy centrów skupień utworzonych w wyniku grupowania danych metodą k -średnich z zastosowaniem V -krotnego sprawdzianu krzyżowego, przedstawiające wzorce przebiegów dobowych stężeń PM10 na wybranych stacjach monitoringu powietrza w województwie śląskim w latach 2021-2023: a) Gliwice, b) Katowice, c) Ustron, d) Zloty Potok

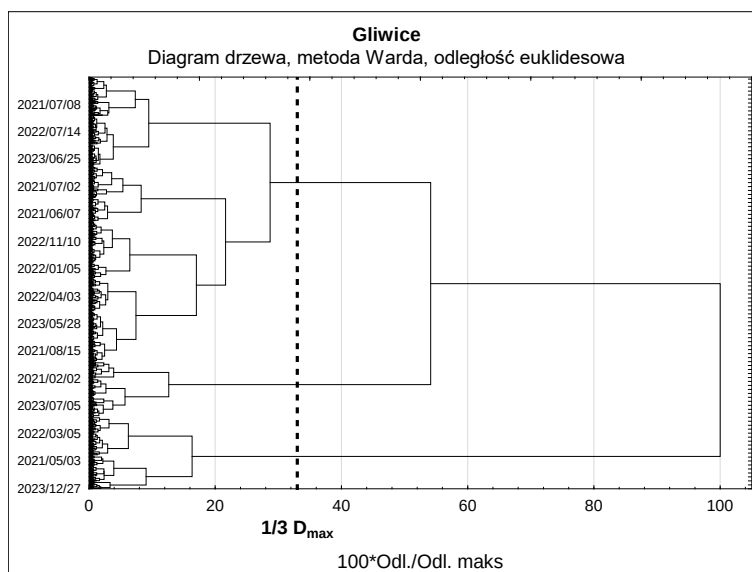
Tabela 22.3. Liczba przypadków przyporządkowanych poszczególnym skupieniom wyznaczonym metodą k -średnich z zastosowaniem V -krotnego sprawdzianu krzyżowego (2021-2023)

Stacja monitoringu powietrza	Nr skupienia	Liczba przypadków	Liczba przypadków [%]
Gliwice	1	197	19,1
	2	542	52,4
	3	295	28,5
Katowice	1	232	21,4
	2	388	35,8
	3	463	42,8
Ustron	1	469	45,4
	2	283	27,4
	3	281	27,2
Zloty Potok	1	427	41,9
	2	284	27,9
	3	307	30,2

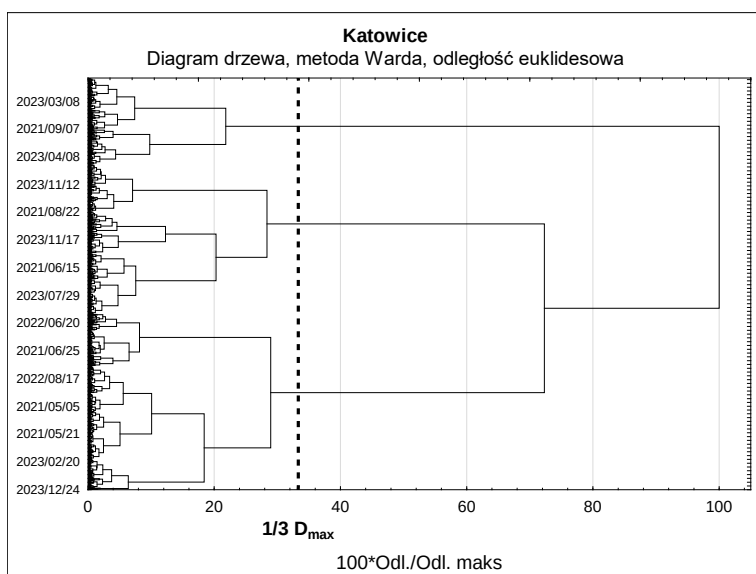
Na stacji pomiarowej komunikacyjnej w Katowicach oraz na pozostałych stacjach pomiarowych, reprezentujących obszar podmiejski w Ustroniu i pozamiejski w Złotym Potoku, zróżnicowanie pomiędzy poszczególnymi skupieniami jest nieco mniejsze niż na stacji pomiarowej w Gliwicach. Na wszystkich stacjach występują skupienia o podobnych kształtach przebiegu dobowego. Podobnie jak na stacji pomiarowej w Gliwicach, jedno ze skupień ma przebieg z wartościami poniżej średniej dobowej od początku doby do godzin popołudniowych (16.00-17.00), następnie z poziomami wzrastającymi do godzin nocnych (21.00-23.00) z maksimum ok. 1,5-1,6 wartości średniodobowej. Kolejne skupienie z wartościami najwyższymi na początku doby ok. 1,2-1,4 wartości średniodobowej, malejącymi do ok. 0,8 wartości średniodobowej w godzinach popołudniowych (15.00-17.00), a następnie wzrastającymi w godzinach nocnych do wartości zbliżonych do średniej dobowej ok. godz. 21.00-23.00. Ten typ przebiegu jest najczęściej występującym na stacji komunikacyjnej w Katowicach (42,8 %). Trzeci typ przebiegu dobowego stężeń PM10 charakteryzuje się najmniejszą zmiennością dobową z nieco wyższymi wartościami w godzinach okołopołudniowych (ok. 1,1 wartości średniodobowej) i niższymi w godzinach porannych i wieczornych, ale nie niższymi niż 0,8 wartości średniodobowej. Ten typ przebiegu występuje najczęściej na stacjach pomiarowych w Ustroniu (45,4 %) i Złotym Potoku (41,9 %).

22.2.2. Grupowanie metodą hierarchiczną

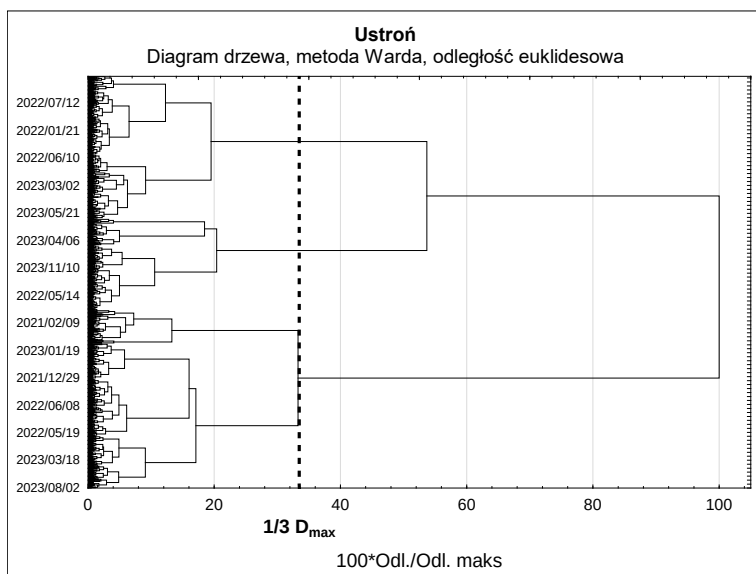
Na rysunkach 22.3-22.6 przedstawiono strukturę procesu aglomeracji unormowanych przebiegów dobowych stężeń PM10 na poszczególnych stacjach monitoringu powietrza w formie dendrogramu w skali standaryzowanej (max. wartość jest równa 100).



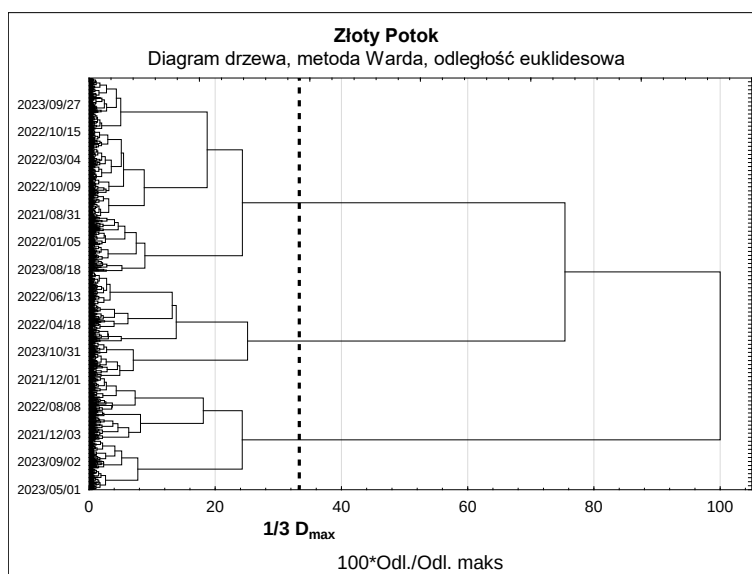
Rysunek 22.3. Dendrogram grupowania unormowanych przebiegów dobowych stężeń PM10 z zaznaczonym podziałem gałęzi w odległości $\frac{1}{3} D_{\max}$ (Gliwice 2021-2023)



Rysunek 22.4. Dendrogram grupowania unormowanych przebiegów dobowych stężeń PM10 z zaznaczonym podziałem gałęzi w odległości $\frac{1}{3} D_{\max}$ (Katowice 2021-2023)



Rysunek 22.5. Dendrogram grupowania unormowanych przebiegów dobowych stężeń PM10 z zaznaczonym podziałem gałęzi w odległości $\frac{1}{3} D_{\max}$ (Ustroń 2021-2023)



Rysunek 22.6. Dendrogram grupowania unormowanych przebiegów dobowych stężeń PM10 z zaznaczonym podziałem gałęzi w odległości $1/3 D_{\max}$ (Złoty Potok 2021-2023)

Na przedstawionych wykresach można przeanalizować, w jaki sposób przebiegał proces aglomeracji poszczególnych obiektów, reprezentujących pojedyncze przebiegi dobowe stężeń PM10, w coraz większe grupy. Aby wskazać najwłaściwszą liczbę grup, zwykle podziału dokonuje się w miejscu, gdzie odległość pomiędzy gałęziami drzewa jest największa. W niniejszym rozdziale podziału grup dokonano w odległości $1/3$ maksymalnej odległości pomiędzy gałęziami, tj. odległości równej 33,3, co jest jedną z technik wyznaczania optymalnej liczby skupień. Dzięki temu zachowano tę samą miarę podziału względem wszystkich analizowanych stacji pomiarowych.

Na wszystkich analizowanych wykresach podział wskazał na optymalną liczbę 3 grup, możliwie najbardziej zróżnicowanych między sobą, przy jednoczesnym największym podobieństwie wewnątrz grupy. Jedynie w przypadku danych ze stacji pomiarowej w Ustroniu – stacji tła podmiejskiego – podział był bliski czterech grup. Na pozostałych stacjach analiza wizualna oraz odcięcie w $1/3$ maksymalnej odległości pomiędzy gałęziami wskazują na wyraźny podział na trzy typy wzorców przebiegów dobowych unormowanych stężeń PM10.

Podsumowanie i wnioski

W niniejszym rozdziale przeprowadzono analizę mającą na celu wskazanie optymalnej liczby unormowanych przebiegów dobowych stężeń PM10. Analizę

przeprowadzono poprzez grupowanie danych metodą k -średnich z zastosowaniem techniki V-krotnego sprawdzianu krzyżowego. Dodatkowo te same dane wejściowe poddano analizie grupowania hierarchiczną metodą aglomeracji. W tym przypadku proces aglomeracji danych można było prześledzić na wykresie drzewa hierarchicznego.

Przed przystąpieniem do analizy grupowania dane poddano normalizacji względem wartości średniodobowych, dzięki czemu porównywana była wyłącznie zmienność dobową poszczególnych przypadków z pominięciem ich wartości rzeczywistych. Należy zwrócić uwagę, że dzięki temu podział ilościowy na poszczególne grupy był dość równomierny. Grupowanie przebiegów dobowych w postaci rzeczywistych stężeń PM10 przebiegałoby w sposób zdominowany przez skrajnie wysokie lub niskie poziomy stężenie PM10 w poszczególnych przypadkach (dobach), co w rezultacie mogło znacznie zaburzyć wyniki grupowania.

Otrzymane centra skupień reprezentowały typowe przebiegi dobowe stężeń PM10, możliwie najbardziej zróżnicowane między sobą przy jak największym podobieństwie wewnątrz grupy. Dodatkowo unormowanie danych względem wartości średniodobowych umożliwia porównanie wszystkich przebiegów dobowych stężeń PM10 bez względu na ich wartości średnie oraz łatwy powrót do wartości mianowanych, poprzez pomnożenie wektora przebiegu dobowego przez wartość średniodobową. Z tego względu otrzymane centra skupień można nazywać wzorcami przebiegów dobowych stężeń PM10, występującymi na danej stacji pomiarowej.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że bez względu na typ obszaru reprezentowanego przez stację pomiarową, na której monitorowany jest poziom stężeń PM10, liczba wzorców przebiegów dobowych stężeń PM10 jest taka sama. W przypadku danych pochodzących z wybranych stacji w województwie śląskim wyodrębniono trzy, możliwie różniące się od siebie, centra skupień, ilustrujące wzorce przebiegów dobowych stężeń PM10. Można zatem zalecić analizę skupień metodą k -średnich z zastosowaniem techniki V-krotnego sprawdzianu krzyżowego jako rutynową metodę wyznaczania wzorców przebiegów dobowych stężeń zanieczyszczeń powietrza na automatycznych stacjach monitoringu powietrza.

Znajomość optymalnej liczby k możliwie różniących się od siebie przebiegów dobowych stężeń PM10 jest podstawową informacją do dalszych analiz związanych z predykcją danych monitoringowych, opartych na przebiegach dobowych stężeń.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Ariff, N.M., Bakar, M.A.A., Lim, H.Y. (2023), Prediction of PM10 concentration in Malaysia using k-means clustering and LSTM hybrid model, *Atmosphere*, 14, 853, DOI: 10.3390.
2. Danek, T., Weglinska, E., Zareba, M. (2022), The influence of meteorological factors and terrain on air pollution concentration and migration: a geostatistical case study from Krakow, Poland, *Sci. Rep.*, 12:11050, DOI: 10.1038/s41598-022-15160-3.
3. Gong, J.P., Hu, Y.M., Liu, M., Bu, R.C., Chang, Y., Li, C.L. i in. (2015), Characterization of air pollution index and its affecting factors in industrial urban areas in Northeastern China, *Polish J. Environ. Stud.*, 24, 1579-1592.
4. Govender, P., Sivakumar, V. (2020), Application of k-means and hierarchical clustering techniques for analysis of air pollution: A review (1980-2019), *Atmos. Pollut. Res.*, 11(1), 40-56, DOI: 10.1016/j.apr.2019.09.009.
5. Hartigan, J.A. (1975), *Clustering Algorithms*, New York: John Wiley & Sons.
6. Hartigan, J.A., Wong, M.A. (1978), Algorithm 136. Ak-means clustering algorithm, *Applied Statistics*, 28, 100.
7. Juda-Rezler, K., Toczko, B., Degórska, A., Frączkowski, T., Gierczak, T., Iwanek, J., Klejnowski, K., Kobus, D., Markowicz, K.M., Mitosek, G., Pyta, H., Ośródk, L., Paciorek, M., Pacyna, J., Pastuszka, J., Rogula-Kopec, P., Rogula-Kozłowska, W., Reizer, M., Trapp, W., Wiech, K. (2016), *Pyły drobne w atmosferze. Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 275.
8. Li, C.L., Liu, M., Hu, Y.M., Zhou, R., Huang, N., Wu, W. i in. (2020), Spatial distribution characteristics of gaseous pollutants and particulate matter inside a city in the heating season of Northeast China, *Sustain. Cities Soc.*, 61, 102302.
9. Miao, C.P., Yu, S., Hu, Y.M., Bu, R.C., Qi, L., He, X.Y. i in. (2020), How the morphology of urban street canyons affects suspended particulate matter concentration at the pedestrian level: An in-situ investigation, *Sustain. Cities Soc.*, 55, 102042.
10. Migut, G. (2009), Zastosowanie technik analizy skupień i drzew decyzyjnych do segmentacji rynku, StatSoft Polska. WEB: https://media.statsoft.pl/_old_dnn/downloads/zastosowanie_teknik.pdf.
11. Morawska-Horawska, M., Lewik, P. (2003), Wpływ wysokości i ukształtowania terenu na zróżnicowanie warunków meteorologicznych w Krakowie. W: *Dynamika zmian środowiska geograficznego pod wpływem antropopresji*, red. J. Lach, Instytut Geografii Akademii Pedagogicznej w Krakowie, 85-94.
12. Nosek, S., Fuka, V., Kukacka, L., Klukova, Z., Janour, Z. (2018), Street-canyon pollution with respect to urban-array complexity: The role of lateral and mean pollution fluxes, *Build. Environ.*, 138, 221-234.
13. Oleniacz, R., Gorzelnik, T. (2021), Assessment of the variability of air pollutant concentrations at industrial, traffic and urban background stations in Krakow (Poland) using statistical methods, *Sustainability*, DOI: 10.3390/su13105623.
14. Portal Jakość Powietrza – Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, WEB: <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/archives> (dostęp: 17.05.2024).
15. Reizer, M., Juda-Rezler, K. (2016), Explaining the high PM10 concentrations observed in Polish urban areas, *Air Qual. Atmos. Health*, 9, 517-531.

16. Sowka, I., Nych, A., Kobus, D., Bezyk, Y., Zathey, M. (2019), Analysis of exposure of inhabitants of Polish cities to air pollution with particulate matters with application of statistical and geostatistical tools, E3S Web Conf. 100, 00075, DOI: 10.1051/e3sconf/201910000075.
17. StatSoft (2006), Elektroniczny podręcznik statystyki PL, Kraków, WEB: <http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html>.
18. Suris, F.N.A., Bakar, M.A.A., Ariff, N.M., Mohd Nadzir, M.S., Ibrahim, K. (2022), Malaysia PM10 air quality time series clustering based on dynamic time warping, Atmosphere, 13, 503, DOI: 10.3390/atmos13040503.
19. Volná, V., Hladký, D. (2020), Detailed assessment of the effects of meteorological conditions on PM10 concentrations in the northeastern part of the Czech Republic, Atmosphere, 11, 497.
20. Wang, S., Gao, J., Guo, L., Nie, X., Xiao, X. (2022), Meteorological influences on spatio-temporal variation of PM2.5 concentrations in atmospheric pollution transmission channel cities of the Beijing-Tianjin-Hebei region, China, Int. J. Environ. Res. Pub. Health 19, 1607, DOI: 10.3390/ijerph19031607.
21. Wu, W.B., Yu, Z.W., Ma, J., Zhao, B. (2022), Quantifying the influence of 2D and 3D urban morphology on the thermal environment across climatic zones, Landsc. Urban Plan., 226, 104499.
22. Zhang, C., Hu, Y., Adams, M.D., Bu, R., Xiong, Z., Liu, M., Du, Y., Li, B., Li, C. (2023), Distribution patterns and influencing factors of population exposure risk to particulate matters based on cell phone signaling data, Sustain. Cities Soc., 89, 104346.
23. Žibert, J., Pražnikar, J. (2012), Cluster analysis of particulate matter (PM10) and black carbon (BC) concentrations, Atmos. Environ., 57, 1-12.

The optimal number of clusters representing the daily patterns of PM10 concentrations in the silesian voivodeship

Abstract: The aim of the chapter was to determine the optimal number of clusters illustrating possibly diverse daily patterns of PM10 suspended dust concentrations for various types of monitored areas in the Silesian Voivodeship. The study used average 1-hour PM10 concentration values from 4 selected automatic air monitoring stations from the period 2021-2023. Data belonging to the Chief Inspectorate of Environmental Protection were obtained through the Air Quality Portal. The data were arranged into a matrix, where the rows were the 1-hour course of PM10 concentration values in subsequent days of the year and normalized to the average daily values. The *k*-means algorithm using the V-fold cross-validation technique and the Ward's hierarchical agglomeration method were adopted as the grouping method for the data prepared in this way. The obtained cluster centers were called patterns of daily patterns of PM10 concentrations. It was found that regardless of the type of monitored area, the optimal number of daily patterns of PM10 concentrations is the same. For each station, three cluster centers, possibly different from each other, were identified, illustrating the patterns of daily PM10 concentration patterns. The results were confirmed by visual analysis of dendrograms. It was found that knowledge of the optimal number *k* of possibly different daily patterns of PM10 concentrations is basic information for conducting

further analyzes related to the prediction of monitoring data based on daily concentration patterns. *K*-means cluster analysis using *V*-fold cross-validation was recommended as a routine method for determining the optimal number of patterns of daily patterns of air pollution concentrations.

Keywords: cluster analysis, dendrogram, daily patterns, PM10, silesian voivodeship

Rozdział 23

Biologiczne metody uszlachetniania biogazu

Anna TURLEJ, Anna GROSSER

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
anna.turlej@pcz.pl

Streszczenie: W rozdziale dokonano syntetycznego omówienia biologicznych metod uszlachetniania biogazu, mających na celu poprawę jego wartości opałowej poprzez usunięcie z niego niepożądanych składników, takich jak: dwutlenek węgla, woda, siarkowodór, siloksany, tlenek węgla i azot. Omówiono metody uszlachetniania biogazu bazujące na chemoautotroficznym uzdatnianiu, działające zarówno w systemie *in-*, jak i *ex-situ*, a także przedstawiono możliwość zastosowania do tego celu procesów fermentacji oraz metod opartych na fotosyntetycznych właściwościach glonów. Dodatkowo w analizie uwzględniono nową koncepcję uszlachetniania biogazu, jaką jest metanizacja podziemna. Przeprowadzona analiza wykazała, że metody biologiczne charakteryzują się wysokim potencjałem, jednak ich implementacja wciąż napotyka na ograniczenia techniczne. W metodach *in-situ* najbardziej problematyczną kwestią jest ograniczona rozpuszczalność wodoru w medium fermentacyjnym oraz ryzyko destabilizacji procesu związane z wahaniami pH. Natomiast metody *ex-situ*, choć bardziej efektywne, są kosztowne i wymagają specjalistycznej infrastruktury. Z kolei wdrożenie metod opartych na procesach fotoautotroficznych wiąże się z rozwiązaniem kwestii niskiego transferu gazów i koniecznością zapewnienia odpowiedniego naświetlania. Z kolei metanizacja podziemna, pomimo obiecujących wyników w testach terenowych, wciąż pozostaje w fazie badawczej. Znacznie niższym poziomem gotowości technologicznej odznaczają się metody bazujące na fermentacji, choć w ich przypadku przekształcanie dwutlenku węgla w cenne produkty, takie jak kwas bursztynowy czy bioetanol, otwiera nowe perspektywy w produkcji biopaliw.

Słowa kluczowe: biogaz, uszlachetnianie biogazu, biometan, fermentacja beztlenowa

Wprowadzenie

Paliwa kopalne są obecnie dominującym źródłem energii, bowiem pokrywają one około 80% globalnego zapotrzebowania. Ciągły wzrost cen produkcji energii elektrycznej oraz jej stale rosnące zapotrzebowanie spowodowane rozwojem przemysłu i urbanizacją społeczeństwa wymuszają rozwój branży energetycznej. W obliczu kurczących się zasobów naturalnych priorytetem stał się rozwój alternatyw źródeł energii. Wśród nich bogaty w metan biogaz wydaje się być jedną z interesujących metod walki z globalnym kryzysem energetycznym (Ahmet i in., 2021). Dodatkowym atutem procesu jest możliwość przetwarzania szerokiej gamy odpadów, ponieważ

stabilizacja beztlenowa pozwala nie tylko na ich efektywne wykorzystanie (biogaz, poferment), ale również niweluje ich negatywny wpływ na środowisko, bowiem zmniejsza emisję gazów cieplarnianych do atmosfery, rozwiązując również problem przetwarzania tych odpadów (Nyamukamba i in., 2020).

Biogaz wytwarzany w następstwie fermentacji metanowej odpadów organicznych, w tym osadów ściekowych, składa się głównie z metanu (CH_4) i dwutlenku węgla (CO_2), najczęściej w proporcji objętościowej ok. 60:40, choć może ona ulec zmianie w zależności od charakterystyki wsadu oraz warunków operacyjnych procesu (np. intensywności mieszania, temperatury czy obciążenia reaktora ładunkiem zanieczyszczeń organicznych), a także rodzaju reaktora. Obok wymienionych gazów w skład biogazu wchodzi również niewielkie ilości azotu (od 0 % do 3 % v/v), tlenu (do ok. 1 %), pary wodnej (od 5 % do 10 %), siloksanów (do ok. 40 mg/m³), amoniaku (do ok. 200 mg/m³) czy siarkowodoru (do ok. 10 000 ppm) (Khan i in., 2021). To ich obecność obok dwutlenku węgla sprawia, że wartość opałowa biogazu (21 MJ/m³) jest znacznie niższa niż gazu zmiennego (34 MJ/m³), a także może sprawiać problemy podczas stosowania nieoczyszczonego biogazu (Schmid i in., 2019). Przykładowo: siloksany mogą odkładać się na powierzchni urządzeń i powodować ich mechaniczne uszkodzanie, a siarkowodor niszczy infrastrukturę w następstwie korozji. Z tego powodu biogaz przed zastosowaniem jest oczyszczany (usuwane są z niego wspomniane śladowe zanieczyszczenia) i/lub uszlachetniany/uzdatniany do biometanu (oprócz oczyszczania z biogazu usuwany jest dwutlenek węgla, tak aby zawartość metanu wynosiła co najmniej 90 %) (Abd i in., 2021; Golmakani i in., 2022).

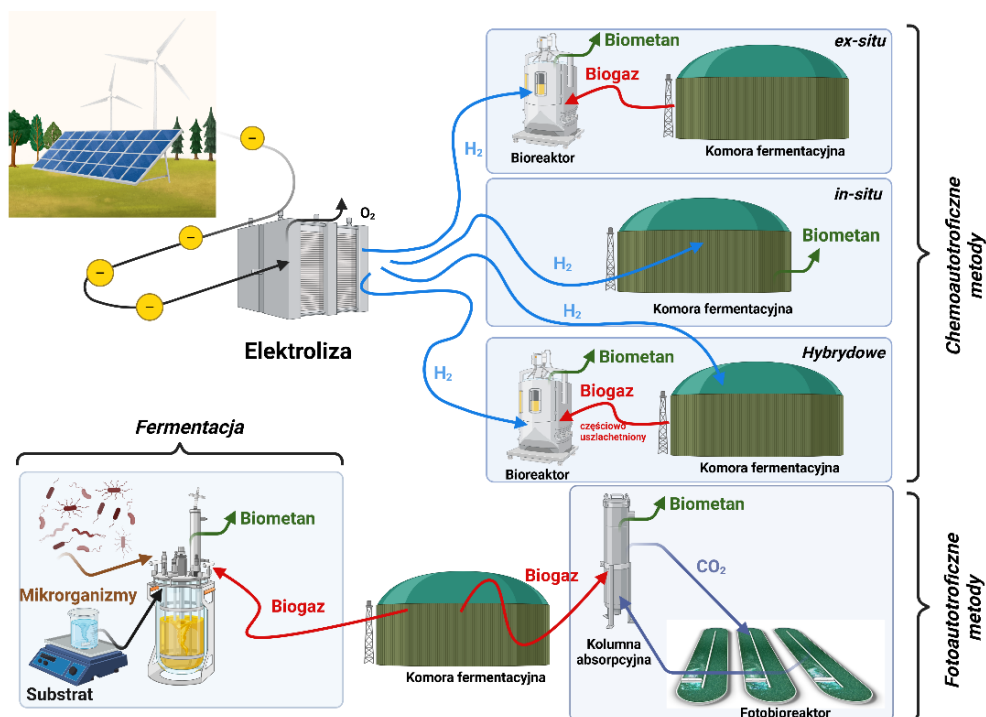
Biometan powstający w efekcie oczyszczenia i uszlachetnienia biogazu, w przeciwieństwie do wodoru, nie wymaga aż tak znacznych zmian w istniejącej infrastrukturze, z uwagi na podobną charakterystykę do gazu ziemnego. W 2018 roku produkcja biometanu osiągnęła 35 milionów ton ekwiwalentu ropy (Mtoe). Szacuje się jednak, że do 2030 roku wzrośnie ona do 95 Mtoe. O możliwościach energetycznych biometanu oraz biogazu może świadczyć fakt, że ich potencjał określa się na odpowiednio 730 Mtoe i 560 Mtoe. Obecnie większość biogazu jest stosowana w miejscu produkcji do wytwarzania energii cieplnej i elektrycznej (w następstwie spalania w jednostkach kogeneracyjnych). Konwersja biogazu w biometan zwiększa nie tylko możliwości jego transportu, ale również poszerza zakres jego zastosowania jako np. paliwo do pojazdów albo substytut gazu ziemnego i wtłaczanie go w takiej postaci do sieci gazowej (Rafiee i in., 2021).

Zgodnie z danymi Międzynarodowej Agencji Energetycznej (ang. *International Energy Agency*, IEA) na świecie działa ponad 600 instalacji uszlachetniania biogazu (IEA, 2024). Jednak są to instalacje opierające się na procesach adsorpcji, absorpcji, separacji membranowej lub kriogenicznej. Stosunkowo nowym, pożądanym rozwiązaniem są metody oparte na procesach biologicznych (tab. 23.1). W niniejszym rozdziale syntetycznie omówiono ich istotę, wykorzystując przy tym najczęściej

stosowany w literaturze podział (rys. 23.1), czyli uwzględniając procesy metaboliczne, dzieląc metody na procesy konwersji chemoautotroficzne oraz wiązania dwutlenku węgla przez fotoautotroficzne organizmy. W rozdziale uwzględniono również całkiem nowe podejście do produkcji biometanu na drodze procesów biologicznych, czyli procesy fermentacyjne oraz metanizację podziemną.

Tabela 23.1. Porównanie metod biologicznych (Khan i in., 2021; Lóránt, Tardy, 2022; Wu i in., 2021)

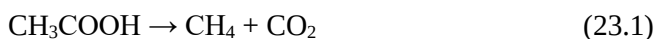
Metoda	Warunki procesu	Zawartość CH ₄ w biometanie %	Zalety	Wady
<i>In-situ</i>	30 °C - 88 °C, pH 6,5-8,0 Usuwa siarkowodor	70-90	Relatywnie niskie koszty inwestycyjne; zintegrowana z procesem fermentacji, nie ma konieczności budowy dodatkowej infrastruktury	Generalnie niska zawartość metanu, przez co biometan nie może być wprowadzany do sieci gazowej, wysokie zapotrzebowanie na energię urządzeń generujących wodór, wzrost pH medium fermentacyjnego
<i>Ex-situ</i>		> 90-95	Wysoki odzysk metanu, biometan może być wprowadzany do sieci gazowej, proste biochemiczne procesy	Wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne, wymaga osobnego reaktora do biometanizacji, wymaga oddzielnego usuwania siarkowodoru, wzrost pH medium fermentacyjnego
Układy hybrydowe	–	99	Mniejsze straty metanu w porównaniu z konwencjonalnymi rozwiązaniami; niższe koszty, wyższa wydajność, elastyczność	
Fotoautotroficzna		> 90-97	Wysoki odzysk metanu, produkcja biomasy, symultaniczne usuwanie siarkowodoru, możliwość symultanicznego oczyszczania ścieków	Wysokie koszty inwestycyjne i zapotrzebowanie na energię, wysokie ryzyko kontaminacji biologicznej, niski pobór dwutlenku węgla, wysokie zapotrzebowanie na surowce naturalne
Fermentacja	25 °C - 30 °C, pH 5,5-6,5	60-96	Prostota, niskie zapotrzebowanie na energię	Większość energii zawarta jest w formie rozpuszczonych produktów fermentacji niż metanu Dodatkowe koszty wynikające z konwersji metabolitów do metanu



Rysunek 23.1. Podział biologicznych metod uszlachetniania biogazu (Angelidaki i in., 2018; Antukh i in., 2022; Bellini i in., 2022; González i in., 2023; Khan i in., 2021; Lóránt, Tardy, 2022)

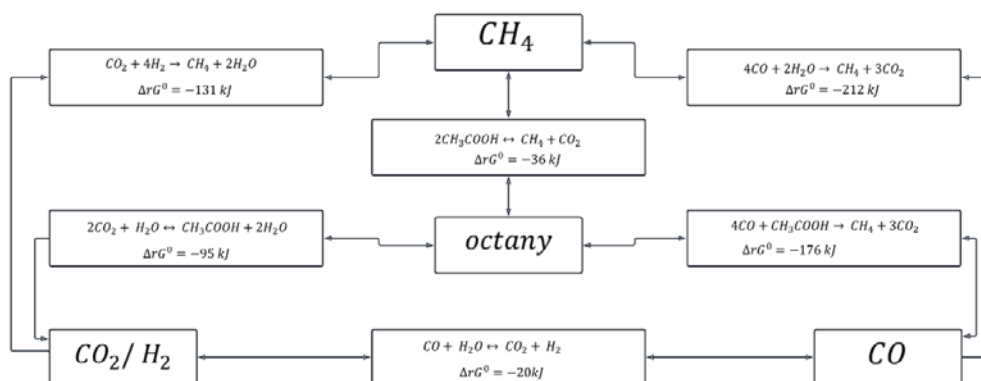
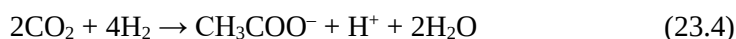
23.1. Metody chemoautotroficzne

Siedemdziesiąt procent pozyskiwanego w fermentacji metanowej metanu powstaje w wyniku rozkładu kwasu octowego prowadzonego przez bakterie heterotroficzne (metanogeny acetotroficzne) (równanie 23.1), pomimo że tylko kilka gatunków bakterii jest zdolne produkować ten gaz z wykorzystaniem ww. substratu. Pozostała ilość generowana jest na drodze redukcji dwutlenku węgla (równanie 23.2), z czego tylko od 5 % do 6 % uzyskiwane jest z rozpuszczonego wodoru (rys. 23.2). Zjawisko to tłumaczone jest międzygatunkowym transferem wodoru, podczas którego wodór nie jest rozpuszczany w medium fermentacyjnym, lecz przemieszczany bezpośrednio z acetogenów do metanogenów (Deublein, Steinhauser, 2008):



W metodach chemoautotroficznych najczęściej wykorzystywana jest zdolność hydrogenotroficznych metanogenów do wytwarzania metanu w myśl reakcji (23.2), przy czym wodór dostarczany jest z zewnętrznych źródeł. Wodór może być wytwarzany

jako produkt hydrolizy wody z wykorzystaniem nadwyżek energii pochodzącej z odnawialnych źródeł energii, takich jak elektrownie wiatrowe i słoneczne, które cechują się wysokim zróżnicowaniem wielkości produkcji w czasie. Wadami tego rozwiązania są wysokie koszty produkcji zewnętrznej wodoru, ryzykowne przechowywanie substratu z uwagi na jego wybuchowość oraz często konieczność wykorzystywania toksycznych substratów. Konwersja chemoautotroficzna może być również prowadzona przy udziale metanogenów homoacetogennych na drodze redukcyjnego szlaku acetylo-CoA, zwanego szlakiem Wooda-Ljungdahla, w którym to dwutlenek węgla przekształcany jest pośrednio najpierw do octanu, a następnie do metanu. W tym procesie wodór jest produktem utleniania kwasu octowego, przy czym kluczowe jest zachowanie jego ciśnienia cząsteczkowego na niskim poziomie (Fu i in., 2021; González i in., 2023; Kapoor i in., 2019; Zhao i in., 2021). W prawidłowo funkcjonującym układzie ciśnienie parcjale gazu powinno się mieścić w przedziale od 10^{-4} Ba (warunek niezbędny do redukcji dwutlenku węgla) do 10^{-6} Ba (utlenianie kwasu propionowego). Z tego względu acetogeny egzystują w ścisłej symbiozie z innymi gatunkami bakterii, między którymi ma miejsce tzw. międzygatunkowy transfer (międzygatunkowe przenoszenie) wodoru. Powstający wodór może być nie tylko wykorzystywany przez metanogeny, tzw. hydrogenotrofy (równanie 23.2), ale również bakterie redukujące siarczan (SRB), np. *Desulfovibrio desulfuricans* (równanie 23.3) (czasami pomiędzy wymienionymi grupami mikroorganizmów może dochodzić do konkurencji o wodór). W komorach fermentacyjnych wodór może być także zużywany przez homoacetogenne bakterie, takie jak *Acetobacterium woodii* i *Clostridium thermoaceticum*, w procesie oddychania węglanowego (równanie 23.4); reakcja ta jednak ze względów termodynamicznych nie zachodzi w typowych warunkach fermentacji (Deublein, Steinhauser, 2008; Gallert, Winter, 2005; Khanal, 2008).



Rysunek 23.2. Drogi produkcji metanu wraz z odpowiadającymi im reakcjami oraz wielkościami entalpii swobodnej rozkładu substratów (Rafrafi i in., 2021)

Procesy uszlachetniania metanu na drodze biokonwersji chemosyntetycznej mogą być prowadzone zarówno *in-*, jak i *ex-situ* (Angelidaki i in., 2018).

Technologie *in-situ* nie wymagają stosowania zewnętrznych instalacji, a co za tym idzie, nie generują dodatkowych kosztów z uwagi na realizację procesów w jednym reaktorze. Niesie to jednak za sobą ryzyko załamania procesu, z uwagi na zmiany pH (wzrost powyżej 9,0 w następstwie usuwania wodorowęglanu) i nieprawidłową proporcję wodoru do dwutlenku węgla (zbyt niska prowadzi do niekompletnej konwersji, zbyt wysoka do wysokiej zawartości tego gazu w biogazie) (Sarker i in., 2018). Wtłaczanie wodoru bezpośrednio do konwencjonalnych komór fermentacyjnych nie jest rozwiązaniem korzystnym, bowiem nie są one zaprojektowane, aby pokonać ograniczenia przepływu masy gaz-ciecz (stała Henriego wodoru jest znacząco niższa niż dwutlenku węgla), przez co szybkość przenikania wodoru jest czynnikiem ograniczającym tę metodę uszlachetnia. Wobec tego faktu jej dalszy rozwój uzależniony będzie od opracowania nowych wydajnych metod doprowadzania i rozpuszczania wodoru. Mieszanie może poprawić transfer mas gaz-ciecz i podnieść jego efektywność do 75 %, jednak zbyt wysoka intensywność mieszania może powodować zakłócenia pracy komór fermentacyjnych. Z tego powodu prowadzone są liczne badania. Przetestowano m.in. systemy aplikacji za pomocą zwężki Venturiego (transfer masowy wodoru rósł wraz ze wzrostem szybkości jego wtrysku, ale uzyskane współczynniki konwersji stanowiły tylko 10 % - 26 % szybkości wtrysku) (Jensen i in., 2018), moduły membranowe typu „hollow fiber” (98 % poziom konwersji wodoru) (Díaz i in., 2015), a także realizacje procesu w reaktorach UASB (Bassani i in., 2016). Ciekawą alternatywą są reaktory wysokociśnieniowe (Zhao i in., 2021). Podwyższone ciśnienie zwiększa rozpuszczalność dwutlenku węgla w cieczy, co skutkuje zwiększeniem zawartości metanu w oczyszczanym gazie powyżej 85 % (Aertsen i in., 2009; Sarker i in., 2018). Badania prowadzone przez Merkle i in. (2016) wskazują na wysoką odporność metanogenów na ciśnienia dochodzące nawet do 100 barów, które nie wpływają negatywnie na efektywność procesu.

Z kolei metody *ex-situ* prowadzone są w dwóch różnych bioreaktorach. W pierwszym realizowany jest proces fermentacji metanowej, po czym biogaz kierowany jest do jednostki biometanizacji, do której doprowadzany jest również pochodzący ze źródeł zewnętrznych wodór. Realizowane w ten sposób uszlachetnianie biogazu niweluje potencjalne problemy fermentacji metanowej związane z bezpośrednim wtłaczaniem wodoru do bioreaktora. Poza tym proces jest elastyczny (można zastosować inne źródła węgla, np. syngaz), a jego stabilność zależy tylko od dostępności dwutlenku węgla, wodoru, niezbędnych składników odżywczych oraz stanu fizjologicznego metanogenów. Analogicznie jak w przypadku metod *in-situ* jednym z najważniejszych czynników ograniczającym osiągnięcie wysokiej efektywności jest niska dyfuzja wodoru do cieczy. Poza nią kluczowy wpływ na efekt końcowy procesu mają: stosunek molowy wodoru do dwutlenku węgla (najczęściej 2:1-4:1), warunki operacyjne (temperatura, pH, ciśnienie), źródło pochodzenia inokulum, intensywność

mieszania, recyrkulacja gazu, szybkość jego dozowania oraz konstrukcja bioreaktora (Angelidaki i in., 2018). Przykładowo: w przypadku temperatury wykazano, że warunki termofilowe zwiększają biokonwersję wodoru i dwutlenku węgla o co najmniej 60 % w porównaniu z procesem prowadzonym w warunkach mezofilowych (Luo, Angelidaki, 2012).

Wspomniany zewnętrzny dopływ wodoru do fazy ciekłej reaktora ma silny wpływ na skład społeczności drobnoustrojów (Ács i in., 2019), prowadzi on do proliferacji zarówno metanogenów hydrogenotroficznych (np. *Methanobacterium*, *Methanomicrobium* czy *Methanoculleus*), jak i homoacetogenów (np. *Moorella thermoacetica*, *Clostridium* sp. czy *Acetobacterium woodii*) wytwarzających octan z H_2 i CO_2 . Z drugiej strony zewnętrzny dodatek wodoru może skutkować zahamowaniem wzrostu syntroficznych acetogenów i syntroficznych bakterii utleniających octany (ang. SAO – *syntrophic acetate oxidation*) (Demirel, Scherer, 2008). Przy czym proliferację bakterii SAO można zwiększyć poprzez akumulację octanu (Szuhać i in., 2016). Ponieważ przemiany mikrobiologiczne zachodzą głównie w fazie wodnej, dozowany gaz, zanim dotrze do komórek mikroorganizmów, przechodzi przez szereg warstw (faza gaz-ciecz, faza ciekła, granica faz ciecz-komórka). Jak już wspomniano, bardzo niska szybkość przenikania masy przez fazy gaz-ciecz ogranicza dostępność wodoru dla metanogenów, z tego względu kluczowe jest zwiększanie powierzchni kontaktu z cieczą (Kougias i in., 2020). Często w celu zwiększenia powierzchni kontaktu pomiędzy fazą gazową a ciekłą stosowany jest immobilizowany biofilm, co pozwala w warunkach mezofilowych na zwiększenie skuteczności biokonwersji dwutlenku węgla do 96 % (Rachbauer i in., 2016). W dystrybucji gazów zastosowanie znajdują również ceramiczne dystrybutory (np. SiC o średnicach 14 μm , 7 μm i 0,5 μm oraz Al_2O_3 o średnicy 1,2 μm). Ghofrani-Isfahani i in. (2021) wykazali w swoich badaniach, że zastosowanie takich dystrybutorów pozwala na osiągnięcie wyższego współczynnika przenikania masy dzięki uzyskaniu mniejszych rozmiarów pęcherzyków gazu. Poza tym dzięki dodatkowi SiC uzyskano lepsze mieszanie, co w konsekwencji prowadziło do otrzymania gazu o 99 % zawartości metanu. Ponadto przeprowadzona analiza mikrobiologiczna wykazała wysoką względną obecność metanogenów hydrogenotroficznych i proliferujących bakterii syntroficznych, potwierdzając wpływ wodoru na alternatywny mikrobiom procesu. Uzyskane wyniki pozwalają na postawienie hipotezy, że dalsze badania na pograniczu hydro- i aerodynamiki pozwolą na optymalizację pracy bioreaktorów oraz ułatwią dalsze skalowanie procesu (Rafrafi i in., 2021; Voelklein i in., 2019).

Z analiz ekonomicznych wynika, że metody *ex-situ* są opłacalne dla instalacji fermentacji metanowej, których dzienna produkcja biogazu przekracza 2,4 tys. $m^3/dobę$. W przypadku biogazowni średnich (poniżej 0,5 tys. $m^3/dobę$) oraz małych (do 0,15 tys. $m^3/dobę$) koszty inwestycyjne stanowią zaporową barierę, skutecznie blokując dostęp do stosowania powyższych rozwiązań (Zhao i in., 2021).

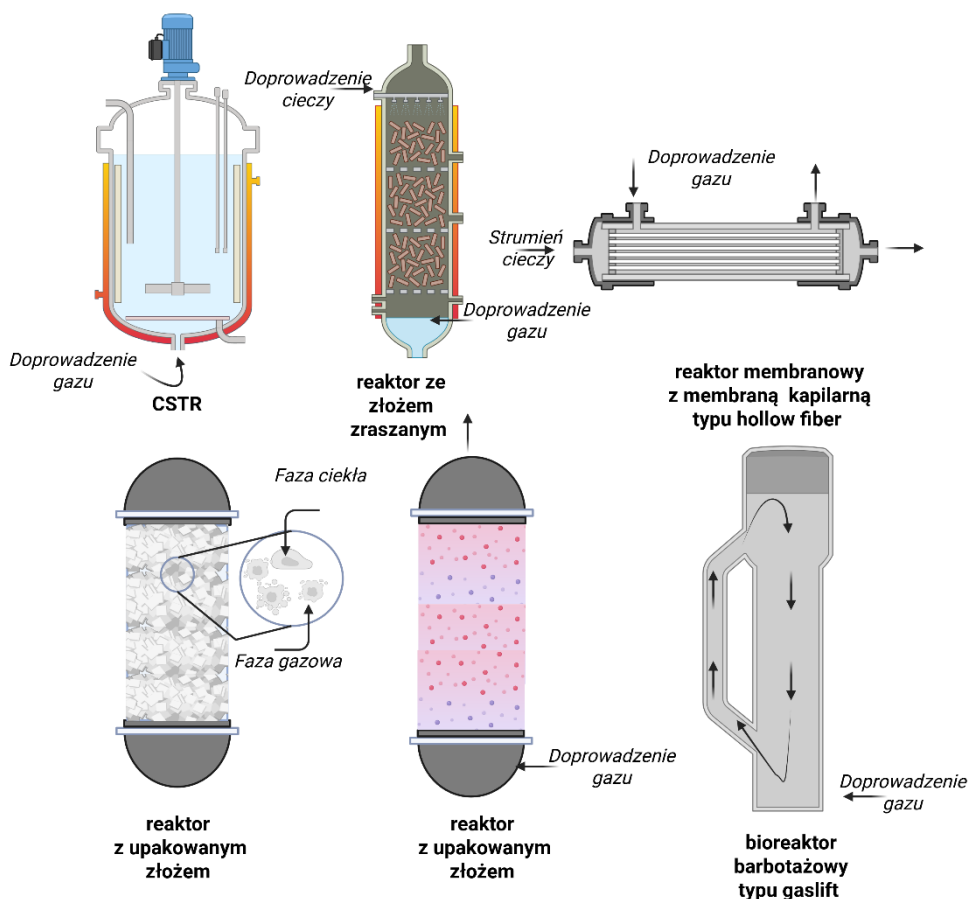
Nowe podejście zakłada integrację metod *ex-situ* i *in-situ*. Stosowanie układów hybrydowych, bo o nich mowa, pozwala na pełne wykorzystanie zaadaptowanych

do biometanizacji kultur hydrogenotroficznych, jak to ma miejsce w metodach *ex-situ*, jednocześnie ogranicza wady technologii *in-situ*. W rozwiązaniach tych wstępne uszlachetnianie biogazu odbywa się w komorach fermentacyjnych, następnie taki biogaz o podwyższonej zawartości metanu trafia do bioreaktorów biometanizacji, dzięki czemu dalej zwiększa się w nim zawartość metanu. Do obu reaktorów dozowany jest wodór z zewnętrznych źródeł. Przykładowo: Wahid i in. (2021) w układzie hybrydowym, w porównaniu z biometanizacją *in-situ*, uzyskali wzrost produkcji metanu o 39 %, co więcej – zawartość metanu wzrosła do 80 % w biogazie, a wodór został wykorzystany w 62 %.

Konwersja wodoru w metan może być prowadzona w różnych typach reaktorów. Często stosowane są w tym celu reaktory z pełnym wymieszaniem (ang. CSTR – *continuously stirred tank reactor*). Zwiększenie w nich intensywności mieszania sprzyja procesowi przenoszenia masy, jednak wiąże się ze wzrostem kosztów (wzrost zapotrzebowania na energię), co jest już znaczącym kosztem przy wymiarach reaktorów na poziomie kilku tysięcy metrów sześciennych. Z tego względu coraz częściej w biometanizacji zastosowanie znajdują reaktory z immobilizowaną biomasą, takie jak reaktory ze złożem zraszanym (ang. *trickle-bed reactor*) czy reaktory z upakowanym złożem (ang. *packed bed reactor*). Istnieją również doniesienia literaturowe o możliwości zastosowania w biometanizacji reaktorów membranowych (np. membran kapilarnych typu *hollow fiber* – ang. *hollow-fiber membrane reactor*), kolumn bąbelkowych (ang. *bubble column*) czy bioreaktorów barbotażowych typu *gas lift* (ang. *gas lift reactor*) (rys. 23.3) (González i in., 2023).

Do niedawna instalacje biometanizacji biologicznej działały tylko w skali pilotażowej (np. Szwandorf, Niemcy; Avedøre, Dania; Solothurn, Szwajcaria) (Antukh i in., 2022). Zmieniło się to w kwietniu 2022 roku, kiedy do eksploatacji została oddana instalacja w oczyszczalni ścieków w Dietikon (Szwajcaria). Może ona przetworzyć 200 m³/h surowego biogazu; obok bioreaktora działa w niej elektrolizer o mocy 2,5 MW, który wytwarza 450 m³/h wodoru, wykorzystując odnawialną energię pochodzącą z pobliskiej spalarni odpadów. Powstający w efekcie uszlachetniania biogazu biometan następnie jest doprowadzany do sieci gazowej, co ogranicza emisję dwutlenku węgla odpowiadającą emisji z 2000 gospodarstw domowych (Lima i in., 2023).

Koszty biometanizacji przy zastosowaniu metod biologicznych uszlachetniania biogazu niestety są wyższe niż w przypadku innych rozwiązań. Przykładowo: system *ex-situ* z produkcją wodoru z wody z zastosowaniem elektrolizera PEM, pomimo niższego zużycia energii elektrycznej w sekcji biometanizacji, w porównaniu z separacją membranową (0,16 kW/Nm³ v. 0,26 kW/Nm³), wciąż charakteryzuje się wyższymi kosztami (0,73-0,8 EUR/Nm³ v. 0,65 EUR/m³) (Menin i in., 2021). Podobnie sytuacja wygląda przy porównaniu absorpcji wodnej i biometanizacji *ex-situ* (0,225 EUR/Nm³ v. 0,47 EUR/m³) (Junaidi i in., 2016).



Rysunek 23.3. Typy bioreaktorów stosowanych w biometanizacji (na podstawie González i in., 2023)

23.2. Metody uszlachetniania oparte na fermentacji

Obecny w biogazie dwutlenek węgla może być substratem do produkcji wielu użytecznych związków. Przykładowo: *Butyribacterium methylotrophicum*, *Acetobacterium woodii* czy *Clostridium scatologenes* są w stanie wykorzystywać dwutlenek węgla do syntezy octanów, maślanów czy kwasów tłuszczowych, istotnych w produkcji biopaliw z uwagi na łatwość ich separacji. Z kolei *Clostridium ragsdalei* jest zdolne do produkcji bioetanolu oraz octanów z gazu zawierającego mieszaninę wodoru i dwutlenku węgla. Dodatkowym atutem przemawiającym za rozwojem tych metod jest to, iż obecność niektórych związków powstałych jako produkt fermentacji, np. glukozy, może hamować autotroficzny metabolizm mikroorganizmów (Angelidaki i in., 2018; Kennes i in., 2016).

Ostatnio szczególnie interesującym kierunkiem badań jest możliwość wykorzystania dwutlenku węgla do produkcji kwasu bursztynowego. Ten 4-atomowy kwas

jest prekursorem wielu związków (surfaktantów, 1,4-butanodiolu, tworzyw biodegradowalnych, pestycydów, herbicydów oraz farmaceutyków). Dotychczas produkowany był głównie z LPG lub ropy naftowej na drodze reakcji chemicznej. Jednak najnowsze doniesienia literaturowe sugerują, że procesy biologiczne mogą być nie tylko tańsze, ale również charakteryzować się niższym śladem węglowym (0,85 v. 1,8 kg CO₂ eq/kg) (Adnan i in., 2019). Jednym ze sposobów przeprowadzenia procesu wiązania CO₂ jest cykl Krebsa (Sahoo i in., 2022). Prowadzone są również badania nad wykorzystaniem CO₂ oraz obecnych w zawieszynie hodowlanej cukrów w celu produkcji kwasu bursztynowego (C₄H₆O₄) na drodze fermentacji glukozy przy udziale np. *Actinobacillus succinogenes* (stężenie glukozy 30 g/l - 32 g/l, 37 °C, pH 6,75, 200 rpm). W następstwie procesu uzyskiwano gaz o 95 % zawartości metanu (Gunnarsson i in., 2014). Z kolei w badaniach Babaei i in. (2019) z powodzeniem zastąpiono glukozę organiczną frakcją odpadów komunalnych, przy czym proces realizowany był przy udziale *Basfia succiniciproducens* (DSM 22022). Badania również wykazały, że szczep ten prowadzi proces znacznie szybciej i z wyższą wydajnością niż *Actinobacillus succinogenes*, a proces najlepiej jest prowadzić ze stopniowym zwiększaniem stężenia substratu, niż zaczynać go od razu od jego wysokiego stężenia.

Pomimo obiecujących rezultatów uszlachetnianie biogazu na drodze procesów fermentacyjnych nie jest obiektem zaawansowanych prac badawczych. Dalszy rozwój technologii wymagać będzie rozszerzenia puli możliwych do stosowania mikroorganizmów, jak również prowadzenia procesu w warunkach z wykorzystaniem mieszanych kultur mikrobiologicznych (Angelidaki i in., 2018).

23.3. Fotoautotroficzne wiązanie dwutlenku węgla

Wiązanie dwutlenku węgla na drodze fotosyntezy stanowi interesującą alternatywę uszlachetniania biogazu. Główną rolę w tej metodzie odgrywają fotosyntezujące mikroorganizmy (np. eukariotyczne glony i prokariotyczne cyjanobakterie), które mają możliwość wykorzystywania zawartego w biogazie dwutlenku węgla i wbudowywania go w swoją biomasę. Siarkowodór, będący jednym z zanieczyszczeń biogazu, może być usuwany chemicznie wraz z niepożądanym tlenem lub na drodze biologicznej przez koegzystujące wraz z algami bakterie siarkowe. W efekcie procesu uszlachetniony biometan zawiera od 94 % do 98 % metanu (Bahr i in., 2014). Oprócz biogazu do bioreaktorów (fotobioreaktorów) z algami wprowadzane są pożywki hodowlane będące źródłem biogenów. Rolę tę mogą pełnić różnego rodzaju ścieki albo odciek z odwadniania pofermentu (Lóránt, Tardy, 2022).

Proces wiązania dwutlenku węgla przez fotoautotroficzne organizmy może być prowadzony bezpośrednio albo pośrednio. W pierwszym podejściu procesy prowadzone są w jednym zbiorniku, z kolei w drugim – w co najmniej dwóch, bowiem układ ten rozbudowany jest o kolumnę absorpcyjną, w której ma miejsce wiązanie

dwutlenku węgla albo do hydrowęglanów, albo węglanów, dopiero w takiej postaci (jako źródło węgla) wykorzystywany jest on przez algi. Podczas wiązania CO₂ węglan jest regenerowany z wodorowęglanów i może być wykorzystany w kolejnym cyklu uszlachetniania biogazu (Lóránt, Tardy, 2022; Xia i in., 2015). Wadami pierwszego podejścia są wysokie koszty oddzielenia wytworzonego przez algi tlenu w późniejszych etapach oczyszczenia, ryzyko wybuchu mieszaniny metan-tlen oraz problemy z utrzymaniem odpowiedniego pH w reaktorze. Wynika to z faktu, że większość alg stosowanych do uszlachetniania biogazu preferuje pH neutralne bądź lekko zasadowe. Obniżenie pH na skutek absorpcji CO₂ prowadzi do spowolnienia, a nawet zahamowania wzrostu alg (Xia i in., 2016). Z kolei w drugim podejściu ograniczenia wynikają z warunków procesu, bowiem wysokie pH – efekt wiązania CO₂ – wymaga stosowania szczepów alg zdolnych do wzrostu w warunkach środowiska zasadowego, poza tym sprzyja ono wytrącaniu biogenów, zwiększając przez to ryzyko ich niedoboru w formach dostępnych dla mikroorganizmów (Toledo-Cervantes i in., 2016; Wu i in., 2021).

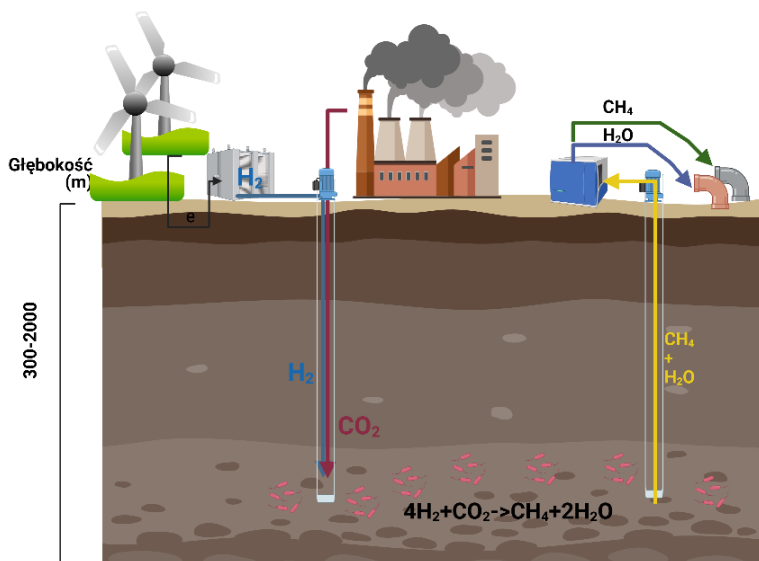
Największym wyzwaniem technologicznym metody jest niska rozpuszczalność dwutlenku węgla i niski jego transfer do komórek alg. Poza tym należy wziąć pod uwagę dostęp do światła, zróźnicowany nie tylko sezonowo, ale również pod względem geograficznym. Wykorzystanie sztucznego oświetlenia wiąże się z dodatkowymi kosztami, które również w dużym stopniu zależą od zastosowanego systemu. Systemy pośrednie są tańsze, bardziej wydajne, jednak ograniczenia przestrzenne sprawiają, że częściej stosowana jest druga wersja. Kluczową rolę w metodzie odgrywa wybór odpowiedniego szczepu, który nie tylko musi wykazywać wysoką tolerancję na zasadowe warunki i wysokie stężenie CO₂, ale również charakteryzować się wysoką aktywnością anhidrazy węglanowej, zdolnością miksotroficzną oraz być łatwy w zbiorze, co jest istotne z uwagi na mały rozmiar komórek alg (< 30 µm), ich duże rozcieńczenie (0,02 % - 0,05 % suchej masy) oraz szybkie tempo wzrostu. Łatwiej oddzielić gatunki nitkowate, dlatego też prawdopodobnie wspólna uprawa mikroalg i grzybów jest interesującą alternatywą. Poza tym, w odróżnieniu od monokultur, charakteryzuje się ona niższą konsumpcją energii (Lóránt, Tardy, 2022). *Chlorella vulgaris*, *Synechococcus* sp., *Anabaena cylindrica*, *Spirulina platensis*, *Tetraselmis suecica* to przykładowe gatunki alg, które z powodzeniem były stosowane do wiązania dwutlenku węgla z biogazu (Wu i in., 2021).

23.4. Metanizacja podziemna

Metanizacja podziemna (ang. *underground bio-methanation*) to nowy kierunek badań, w którym zakłada się konwersję mieszaniny wodoru i dwutlenku węgla wtłaczanych do odpowiednio wybranych zbiorników podziemnych. Zgodnie z koncepcją proces ma być katalizowany przez archeony metanogenne obecne w złożu/zbiorniku

(np. wyczerpane złoża węglowodorów, warstwy wodonośne o dużym zasoleniu – rys. 23.4). Wybór podziemnego zbiornika, do którego będą włączane gazy, uzależniony jest od warstw geologicznych przylegających do niego, przy czym uwzględnić należy nie tylko ich szczelność, tak aby uniemożliwić migrację gazów, ale również potencjalne interakcje gazów ze składnikami skał, które w przyszłości mogłyby prowadzić do zmian ich właściwości (np. porowatości, przepuszczalności i właściwości mechanicznych). Z tego względu na zbiorniki reakcyjne preferuje się formacje geologiczne ze skałami krzemoklastycznymi, takimi jak piaskowce o porowatości powyżej 20 %. Idea rozwiązania zakłada, że zbiorniki takie będą miały grubość co najmniej 20 m, 10-procentową saturację wody i przepuszczalność na poziomie 50 mD. Poza tym ciśnienie w nich nie powinno przekraczać 150 barów, a poziom zasolenia nie może być wyższy niż 90 g/l (Bellini i in., 2022; Molíková i in., 2022; Strobel i in., 2020). Obecnie badania w tym zakresie są przedmiotem następujących projektów (Bellini i in., 2022):

- The Hychico-BRGM Pilot Project – Patagonia, modelowanie, optymalizacja procesu konwersji, charakterystyka mikroorganizmów;
- The Underground Sun Conversion-Flexible Storage – testy terenowe w Pilsbach (Austria);
- The Bio-UGS – Biological Conversion of Carbon Dioxide and Hydrogen to Methane Potential Analysis of Underground Bio-Methanation Project – wykorzystanie istniejącej infrastruktury pod kątem metanizacji.



Rysunek 23.4. Idea podziemnej metanizacji (na podstawie Bellini i in., 2022; Strobel i in., 2020)

Rozwój technologii limitowany jest dostępnością odnawialnych źródeł energii, które na skalę przemysłową umożliwiają wytwarzanie wystarczającej ilości wodoru,

oraz ograniczeniami procesu metanizacji, w tym niską rozpuszczalnością wodoru w wodzie, rozwojem biofilmu, który może prowadzić do zmniejszenia porowatości skał oraz konkurencją metanogenów o wodór z innymi grupami mikroorganizmów, np. bakteriami redukującymi siarczany (Bellini i in., 2022; Molíková i in., 2022; Strobel i in., 2020).

Podsumowanie

Uszlachetnianie biogazu na drodze biologicznej jest niewątpliwie ciekawym podejściem do tematyki uzdatniania biogazu, cechującym się dużym potencjałem. Technologia tworzy nowe perspektywy integracji różnych form energii odnawialnej, będąc równocześnie siłą napędową do rozwoju rozwiązań z zakresu magazynowania energii. Jednak na dzień dzisiejszy istnieją nieliczne przykłady udanej implementacji rozwiązania w skali komercyjnej. Kluczowym czynnikiem do dalszego rozwoju technologii jest poprawienie efektywności elektrolizerów wody, a tym samym obniżenie kosztów wytwarzania biometanu. Niezależnie od zastosowanego rozwiązania ważne jest także dalsze prowadzenie testów w celu optymalizacji procesu, zwłaszcza pod kątem dyfuzji wodoru w medium fermentacyjnym, rozwoju systemów zwiększających kontakt ciecz-gaz, możliwości stosowania mieszanych kultur (obecnie badania często są prowadzone tylko na czystych kulturach) oraz przede wszystkim redukcji kosztów i integracji z siecią elektryczną. Metanizacja *ex-situ* oraz podziemna wydają się najbardziej perspektywicznymi kierunkami rozwoju.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Abd, A.A., Othman, M.R., Naji, S.Z., Hashim, A.S. (2021), Methane enrichment in biogas mixture using pressure swing adsorption: process fundamental and design parameters, *Mater. Today Sustain.*, 11-12, 100063, DOI: 10.1016/j.mtsust.2021.100063.
2. Adnan, A.I., Ong, M.Y., Nomanbhay, S., Chew, K.W., Show, P.L. (2019), Technologies for biogas upgrading to biomethane: A review, *Bioengineering*, 6(4), 92.
3. Aertsen, A., Meersman, F., Hendrickx, M., Vogel, R., Michiels, C. (2009), Biotechnology under high pressure: Applications and implications, *Trends Biotech.*, 27, 434-441.
4. Ahmed, S., Mofijur, M., Tarannum, K., Chowdhury, A., Raf, N., Nuzhat, S., Kumar, P., Vo, D., Lichtfouse, E., Mahlia, T.M. (2021), Biogas upgrading, economy and utilization: A review, *Environ. Chem. Lett.*, 19, 4137-4164.

5. Angelidaki, I., Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., Kougias, P. (2018), Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives, *Biotechnol. Adv.*, 36/2, 452-466.
6. Antukh, T., Lee, I., Joo, S., Kim, H. (2022), Hydrogenotrophs-based biological biogas upgrading technologies, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 10, 833482.
7. Ács, N., Szuhaj, M., Wirth, R., Bagi, Z., Maróti, G., Rákhely, G., Kovacs, K.L. (2019), Microbial community rearrangements in power-to-biomethane reactors employing mesophilic biogas digestate, *Front. Ener. Res.*, 7, 132.
8. Babaei, M., Tsapekos, P., Alvarado-Morales, M., Hosseini, M., Ebrahimi, S., Niaei, A., Angelidaki, I. (2019), Valorization of organic waste with simultaneous biogas upgrading for the production of succinic acid, *Biochem. Eng. J.*, 147, 136-145.
9. Bahr, M., Diaz, I., Dominguez, A., Sanchez, A., Munoz, R. (2014), Microalgal-biotechnology as a platform for an integral biogas upgrading and nutrient removal from anaerobic effluents, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 573-581.
10. Bassani, I., Kougias, P.G., Angelidaki, I. (2016), In-situ biogas upgrading in thermophilic granular UASB reactor: Key factors affecting the hydrogen mass transfer rate, *Bioresour. Technol.*, 221, 485-491.
11. Bellini, R., Bassani, I., Vizzarro, A., Azim, A.A., Vasile, N.S., Pirri, C.F., Menin, B. (2022), Biological aspects, advancements and techno-economical evaluation of biological methanation for the recycling and valorization of CO₂, *Energies*, 15(11), 4064.
12. Demirel, B., Scherer, P. (2008), The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 7, 173-190.
13. Deublein, D., Steinhauser, A. (2008), *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*, John Wiley & Sons.
14. Díaz, I., Pérez, C., Alfaro, N., Fdz-Polanco, F. (2015), A feasibility study on the bioconversion of CO₂ and H₂ to biomethane by gas sparging through polymeric membranes, *Bioresour. Technol.*, 185, 246-253.
15. Fu, S., Angelidaki, I., Zhang, Y. (2021), In situ biogas upgrading by CO₂-to-CH₄ bioconversion, *Trends Biotechnol.*, 39, 336-347, DOI: 10.1016/j.tibtech.2020.08.006.
16. Gallert, C., Winter, J. (2005), *Bacterial metabolism in wastewater treatment systems, Environmental Biotechnology, Concepts and Applications*.
17. Ghofrani-Isfahani, P., Tsapekos, P., Peprah, M., Kougias, P., Zhu, X., Kovalovszki, A., Zervas, A., Zha, X., Jacobsen, C., Angelidaki, I. (2021), Ex-situ biogas upgrading in thermophilic up-flow reactors: The effect of different gas diffusers and gas retention times, *Bioresour. Technol.*, 340, 5259-5282.
18. Golmakani, A., Ali Nabavi, S., Wadi, B., Manovic, V. (2022), Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation, *Fuel*, 317, 123085, DOI: 10.1016/j.fuel.2021.123085.
19. González, R., Cabeza, I.O., Casallas-Ojeda, M., Gómez, X. (2023), Biological hydrogen methanation with carbon dioxide utilization: Methanation acting as mediator in the hydrogen economy, *Environments*, 10(5), 82.
20. Gunnarsson, I.B., Alvarado-Morales, M., Angelidaki, I. (2014), Utilization of CO₂ fixating bacterium *Actinobacillus succinogenes* 130Z for simultaneous biogas upgrading and bio-succinic acid production, *Environ. Sci. Technol.*, 48(20), 12464-12468.
21. IEA (2024), IEA bioenergy Plant Lists Available online: <http://task37.ieabioenergy.com/plant-list.html>.

22. Jensen, M.B., Kofoed, M.V.W., Fischer, K., Voigt, N.V., Agneessens, L.M., Batstone, D.J., Ottosen, L.D.M. (2018), Venturi-type injection system as a potential H₂ mass transfer technology for full-scale in situ biomethanation, *App. Ener.*, 222, 840-846.
23. Junaidi, M.U.M., Leo, C.P., Ahmad, A.L. (2016), Biogas upgrading system: techno-economic analysis of membrane separation process implementation, *Int. J. Appl. Eng. Res.*, 11, 973-4562.
24. Kapoor, R., Ghosh, P., Kumar, M., Vijay, V.K. (2019), Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: A review, *Environ. Sci. Poll. Res.*
25. Kennes, D., Abubackar, H., Diaz, M., Veiga, M., Kennes, C. (2016), Bioethanol production from biomass: carbohydrate vs syngas fermentation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 91(2), 304-317.
26. Khan, M., Lee, J., Bashir, M., Dissanayake, P., Tong, Y., Shariati, M., Wu, S., Ahring, B. (2021), Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review, *Renew. Sust. Ener. Rev.*, 149, 111343.
27. Khanal, S.K. (2008), *Anaerobic biotechnology for bioenergy production, Principles and Application*, Wiley and Blackwell, 161-86.
28. Kougias, P.G., Tsapekos, P., Treu, L., Kostoula, M., Campanaro, S., Lyberatos, G., Angelidaki, I. (2020), Biological CO₂ fixation in up-flow reactors via exogenous H₂ addition, *J. Biotechnol.*, 319, 1-7.
29. Lima, D., Appleby, G., Li, L. (2023), A Scoping review of options for increasing biogas production from sewage sludge: Challenges and opportunities for enhancing energy self-sufficiency in wastewater treatment plants, *Energies*, 16(5), 2369.
30. Lóránt, B., Tardy, G.M. (2022), Current status of biological biogas upgrading technologies, *Per. Polytech. Chem. Eng.*, 66(3), 465-481.
31. Luo, G., Angelidaki, I. (2012), Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture, *Biotechnol. Bioeng.*, 109(11), 2729-2736.
32. Menin, L., Vakalis, S., Benedetti, V., Patuzzi, F., Baratieri, M. (2021), Techno-economic assessment of an integrated biomass gasification, electrolysis, and syngas biomethanation process, *Biomass Conv. Bioref.*, 11, 445-459.
33. Merkle, W., Baer, K., Haag, N., Zielonka, S., Orloff, F., Graf, F., Lemmer, A. (2016), High-pressure anaerobic digestion up to 100 bar: Influence of initial pressure on production kinetics and specific methane yields, *Environ. Technology*, 38(3), 1-20.
34. Molíková, A., Vítězová, M., Vítěz, T., Buriánková, I., Huber, H., Dengler, L., Urbanová, I. (2022), Underground gas storage as a promising natural methane bioreactor and reservoir, *J. Ener. Stor.*, 47, 103631.
35. Nyamukamba, P., Mukumba, P., Chikukwa, E.S., Makaka, G. (2020), Biogas upgrading approaches with special focus on siloxane removal – A review, *Energies*, 13, 6088.
36. Rachbauer, L., Voith, G., Bochmann, G., Fuchs, W. (2016), Biological biogas upgrading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor, *Applied Energy*, 180, 483-490.
37. Rafiee, A., Khalilpour, K., Prest, J., Skryabin, I. (2021), Biogas as an energy vector, *Biomass Bioen.*, 144, 105935.
38. Rafrafi, Y., Laguillaumie, L., Dumas, C. (2021), Biological methanation of H₂ and CO₂ with mixed cultures: Current advances, hurdles and challenges, *Waste and Biomass Valorization*, 12.

39. Sahoo, K.K., Datta, S., Nayak, A., Pranaw, K., Dutta, D., Goswami, G. (2022), Biological production of succinic acid: State of the art and future perspectives, *Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 427-461.
40. Sarker, S., Lamb, J., Hjelme, D., Lien, K. (2018), Overview of recent progress towards in-situ biogas upgradation techniques, *Fuel*, 226, 686-697.
41. Schmid, C., Horschig, T., Pfeiffer, A., Szarka, N., Thrän, D. (2019), Biogas upgrading: A review of national biomethane strategies and support policies in selected countries, *Energies*, 12, 3803.
42. Strobel, G., Hagemann, B., Huppertz, T.M., Ganzer, L. (2020), Underground bio-methanation: Concept and potential, *Renew. Sustain. Ener. Rev.*, 123, 109747.
43. Suzhaj, M., Ács, N., Tengölics, R., Bodor, A., Rákhely, G., Kovács, K.L., Bagi, Z. (2016), Conversion of H₂ and CO₂ to CH₄ and acetate in fed-batch biogas reactors by mixed biogas community: A novel route for the power-to-gas concept, *Biotechnol. Biofuel.*, 9, 1-14.
44. Toledo-Cervantes, A., Serejo, M., Blanco, S., Pérez, R., Lebrero, R., Muñoz, R. (2016), Photosynthetic biogas upgrading to bio-methane: Boosting nutrient recovery via biomass productivity control, *Algal Res.*, 17, 46-52.
45. Voelklein, M., Rusmanis, D., Murphy, J. (2019), Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion, *Appl. Ener.*, 235, 1061-1071.
46. Wahid, R., Horn, S.J. (2021), Impact of operational conditions on methane yield and microbial community composition during biological methanation in in situ and hybrid reactor systems, *Biotechnol. Biofuel.*, 14, 1-15.
47. Wu, L., Wei, W., Song, L., Woźniak-Karczewska, M., Chrzanowski, Ł., Ni, B. (2021), Upgrading biogas produced in anaerobic digestion: Biological removal and bioconversion of CO₂ in biogas, *Renew. Sustain. Ener. Rev.*, 150.
48. Xia, A., Cheng, J., Murphy, J. (2016), Innovation in biological production and upgrading of methane and hydrogen for use as gaseous transport biofuel, *Biotechnol. Adv.*, 34(5), 451-472.
49. Xia, A., Herrmann, C., Murphy, J. (2015), How do we optimize third-generation algal bio-fuels?, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 9, 358-367.
50. Zhao, J., Li, Y., Dong, R. (2021), Recent progress towards in-situ biogas upgrading technologies, *Sci. Total Environ.*, 800, 149667.

Biological methods for biogas upgrading

Abstract: The chapter synthetically analyzes biological biogas upgrading methods aimed at improving its calorific value by removing undesirable components such as carbon dioxide, water, hydrogen sulfide, siloxanes, carbon monoxide and nitrogen. Refining methods based on chemoautotrophic upgrading, operating both *in-* and *ex-situ* conditions, are discussed. The possibility of using fermentation processes, methods based on the photosynthetic properties of algae, is also presented. Additionally, the analysis included a new concept of upgrading biogas, underground methanation. The analysis showed that biological methods have high potential, but their implementation still encounters technical limitations. In *in-situ* methods, the most problematic issue is the limited solubility of hydrogen in the fermentation medium and the risk of process destabilization associated with pH fluctuations. On the other hand, *ex-situ* methods, although more effective, are expensive and require specialized infrastructure. In turn, implementing strategies based on photoautotrophic processes is associated with solving the issue of low gas transfer and ensuring

adequate irradiation. In turn, underground methanation is still in the research phase despite promising results in field tests. Methods based on fermentation have an even lower level of technological readiness. However, in their case, converting carbon dioxide into valuable products such as succinic acid or bioethanol opens up new perspectives in producing biofuels.

Keywords: biogas, biogas upgrading, biomethane, anaerobic digestion

Rozdział 24

Złote algi w wodach powierzchniowych w Polsce – analiza przypadków

Krzysztof KNAPCZYK, Anna GROSSER, Ewa NECZAJ

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
krzysztof.knapczyk@pcz.pl

Streszczenie: Latem 2022 roku na rzece Odrze doszło do pierwszego w Polsce masowego zakwitów glonów określanych mianem „złotych alg”, który spowodował śmierć ogromnej liczby ryb, zarówno po stronie polskiej, jak i niemieckiej. W podanym okresie z Odry wydłowno około 3,3 mln martwych ryb o łącznej masie 1650 ton. Szacuje się, że w efekcie katastrofy ekologicznej populacja ryb w rzece na odcinku 560 km spadła o 60 % w porównaniu z poziomem przed jej wystąpieniem. W rozdziale przeanalizowano przyczyny i skutki wspomianej katastrofy ekologicznej. Omówiono wprowadzone w następstwie katastrofy zasady monitoringu obecności złotych alg w wodach powierzchniowych w Polsce oraz przedstawiono jego szczegółowe wyniki dla zbiornika Czernica i Kanału Gliwickiego. W pracy wykorzystano narzędzia statystyczne do określenia zależności, pomiędzy liczebnością komórek glonów a wybranymi właściwościami fizyczno-chemicznymi wody. Przeprowadzona analiza statystyczna danych z monitoringu jakości z analizowanych punktów pomiarowych wskazała, że w celu określenia zależności pomiędzy liczebnością złotych alg a parametrami fizyczno-chemicznymi wody konieczne jest dalsze prowadzenie pełnej i ciągłej kontroli tych parametrów.

Słowa kluczowe: katastrofa ekologiczna na Odrze, złote algi, *Prymnesium parvum*, prymnezyny, monitoring złotych glonów

Wprowadzenie

Znaczący wzrost zarówno częstotliwości, jak i intensywności zakwitów glonów w wodach powierzchniowych ma negatywny wpływ nie tylko na same ekosystemy, ale również na gospodarkę. Za tym zjawiskiem stoi działalność bytowa i gospodarcza człowieka, prowadząca do nadmiernej emisji zanieczyszczeń do wszystkich macryc środowiskowych, w tym przede wszystkim do wody. W zbiornikach wodnych drastycznie wzrasta stężenie azotu i fosforu, przekraczając poziom umożliwiający ich samooczyszczanie, w wyniku czego dochodzi do zakwitów glonów. Niższe stężenie w wodzie tlenu rozpuszczonego, wyższe zmętnienie i pH prowadzi do obumierania roślin wodnych oraz masowej śmierci ryb, co w konsekwencji powoduje eutrofizację zbiorników wodnych. Eutrofizacja wód powierzchniowych jest poważnym zagrożeniem dla ekosystemów wodnych i skutkuje ograniczeniem możliwości

wykorzystania ich jako źródło wody pitnej dla ludzi, wody do celów przemysłowych i rekreacyjnych.

W Polsce zjawisko zakwitów glonów jest powszechne z uwagi na niską jakość wód powierzchniowych, których prawie 95 % ma jakość złą. Latem 2022 roku na rzece Odrze doszło do pierwszego w Polsce masowego zakwitów glonów określanych mianem „złotych alg”, co spowodowało śmierć ogromnej liczby ryb, zarówno po stronie polskiej, jak i niemieckiej (Caron i in., 2023). Zjawisko to nie tylko wywołało poważne straty w populacji ryb i innych organizmów wodnych, ale również wpłynęło na gospodarkę regionu i turystykę. Straty ekonomiczne, społeczne oraz ekologiczne były ogromne, co uzasadnia potrzebę zrozumienia i ograniczenia takich zakwitów w przyszłości (Svendsen i in., 2018).

Jednym z kluczowych czynników, który mógł przyczynić się do szkodliwego zakwitów alg, było zwiększenie stopnia zasolenia wody, niski stan wód oraz wysokie temperatury w okresie letnim. Jednak brak szczegółowych danych z monitoringu jakości wód powierzchniowych z okresu przed katastrofą ekologiczną w 2022 roku utrudnia określenie prawdziwych przyczyn tego zjawiska. Ponadto zdolność złotych alg do aklimatyzacji w szerokim zakresie parametrów środowiskowych dodatkowo komplikuje identyfikację czynników warunkujących wydzielanie przez nie toksyn (Caron i in., 2023).

Badania nad złotymi algami są kluczowe dla opracowania skutecznych strategii zapobiegania i kontroli zakwitów. Istnieje konieczność zbadania możliwości ich usuwania za pomocą konwencjonalnych metod stosowanych obecnie do usuwania innych glonów z wód oraz opracowania nowych rozwiązań umożliwiających ich sprawną naturalizację. Kluczowe jest również określenie zależności pomiędzy parametrami fizyczno-chemicznymi wody a wzrostem liczebności komórek glonów i wydzielanych przez nie toksyn.

W rozdziale przeanalizowano przyczyny i skutki katastrofy ekologicznej na Odrze, która miała miejsce w 2022 roku. Omówiono wprowadzone zasady monitoringu obecności złotych alg w wodach powierzchniowych w Polsce oraz przedstawiono jego szczegółowe wyniki dla zbiornika Czernica i Kanału Gliwickiego (stanowisko Pyskowice) z uwzględnieniem analizy statystycznej mającej na celu określenie zależności pomiędzy liczebnością komórek glonów a wybranymi właściwościami fizyczno-chemicznymi wody.

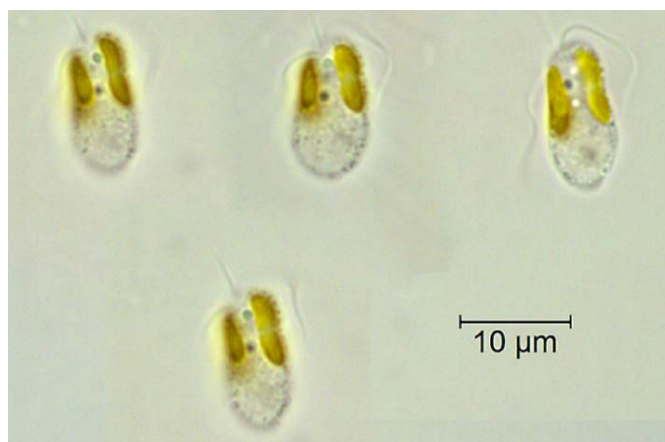
24.1. Złote algi – charakterystyka gatunku, toksyczność, czynniki wpływające na wzrost, metody usuwania

24.1.1. Charakterystyka gatunku

Prymnesium spp. należą do chromistów, gromady *Haptophyta*. Jest to oddzielna grupa glonów, wyróżniającą się odmienną budową chloroplastów. Chromisty w większości są organizmami jednokomórkowymi, przybierającymi brązowy lub

żółty kolor. Zaliczamy do nich zarówno glony słono-, jak i słodkowodne, takie jak brunatnice, okrzemki, lęgniowce oraz haptofity, do tej ostatniej grupy należy jednokomórkowy glon *Prymnesium parvum* nazywany potocznie „złotą algą”.

Złote algi to organizmy jednokomórkowe, dwuwiciowe, posiadające haptonemę, specjalistyczną zewnętrzną strukturę przypominającą wici, która umożliwia komórkom przyczepianie się do powierzchni, a także pomaga im wychwytywać cząstki pokarmu. *Prymnesium parvum* (rys. 24.1) jest gatunkiem kosmopolitycznym. Inne gatunki z tego rodzaju, które nie są tak szeroko rozpowszechnione jak wyżej wspomniane, to *Prymnesium calathiferum*, *Prymnesium saltans*, *Prymnesium lepailleurii* i *Prymnesium faveolatum* (Granéli i in., 2012).



Rysunek 24.1. *Prymnesium parvum* (Larsen, 1999)

Glony *P. parvum* są organizmami mikotroficznymi, czyli mogą wykorzystywać zarówno energię słoneczną w procesie fotosyntezy, jak i odżywiać się martwą materią organiczną. W momencie zakwitu następuje zmiana w sposobie odżywiania alg. W normalnych warunkach glon jest samożywny i częściowo cudzożywny, natomiast w warunkach stresowych zaczyna pobierać związki organiczne pochodzące m.in. z rozkładających się zwierząt oraz z fagocytozy innych komórek glonów. W trakcie zakwitu przy dużej gęstości komórek glonów kolor wody przybiera złotawy kolor i stąd wzięła się potoczna nazwa „złote algi” dla *P. parvum* (Roelke i in., 2016). Dodatkowo podczas zakwitu algi te mogą znacząco wpływać na jakość wody, zwiększając jej mętność i zmieniając fizykochemiczne parametry wody, takie jak stężenie tlenu czy pH (Raport, b.d.).

24.1.2. Występowanie złotych alg na świecie

Złote algi występują na całym świecie, ich obecność została udokumentowana w Europie, Ameryce Północnej, Ameryce Południowej, Australii czy Azji. Od wielu

lat z kwestią toksycznych zakwitów złotych alg borykają się Stany Zjednoczone, a problem ten obejmuje tam co najmniej 23 stany, w tym Maine, Waszyngton oraz Hawaje. Pierwszy potwierdzony przypadek powiązania występowania złotych alg ze śniętymi rybami odnotowano w 1985 roku na rzece Pecos w dorzeczu Rio Grande (na 660 km odcinku zginęło 110 000 ryb). Kilka lat później, w 2001 roku, zakwit w wylęgarni ryb w Dundee State Fish Hatchery zniszczył całoroczną produkcję okonia prądkowanego i hybrydowego (zniszczeniu uległo ponad 5 mln narybku) (Texas Parks & Wildlife, b.d.).

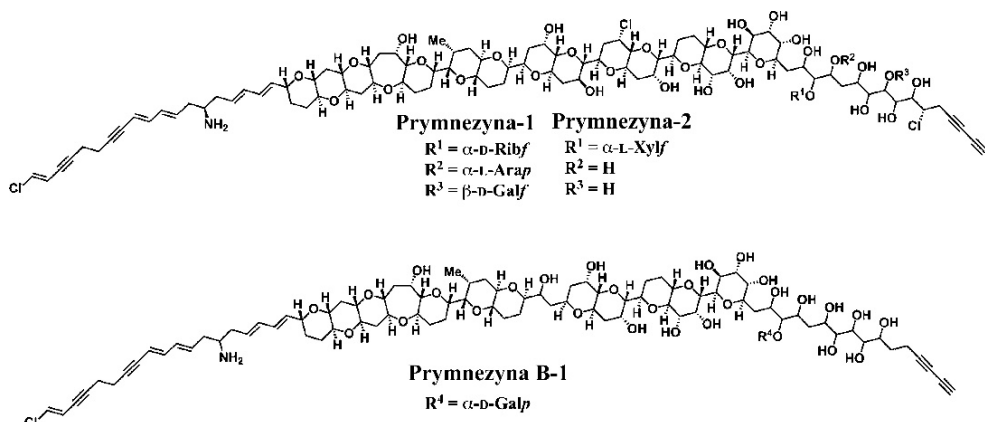
Przed katastrofą ekologiczną na Odrze negatywny wpływ złotych alg na stan ryb odnotowano wcześniej w norweskich fiordach, na rzece Thurne w Anglii i w zatoce Jasmund (Jasmunder Boddena). Jednak w odróżnieniu od Odry wody te charakteryzują się znacznie wyższym naturalnym zasoleniem (Walter, b.d.). Poza tym skala działania złotych alg w wymienionych akwenach wodnych była znacznie mniejsza, niż to miało miejsce w lipcu i sierpniu 2022 roku na Odrze.

24.1.3. Toksyczność

Złote algi wydzielają toksyczne metabolity, tzw. prymnezy, które w bezpośredni sposób niszczą i zabijają inne organizmy wodne. Udało się zidentyfikować kilkanaście substancji wytwarzanych przez te glony, różniących się budową i toksycznością, w zależności od szczepu. Związki te mają silne działanie cytotoksyczne, hemolityczne, neurotoksyczne i ichtiotoksyczne. Prymnezy są szczególnie szkodliwe dla organizmów oddychających skrzelami, takich jak ryby i skorupiaki, ze względu na ich zdolność do uszkodzania błon komórkowych oskrzeli. Prymnezy zostały zidentyfikowane jako glikolipidy, galaktolipidy, proteolipidy i związki lipidowo-węglowodanowe. Toksyny te są amfipatyczne. Oznacza to, że posiadają zarówno właściwości hydrofilowe, jak i hydrofobowe, co pozwala im na interakcję z błonami komórkowymi, doprowadzając do lizy komórek. Aktywności hemolityczne i ichtiotoksyczne prymnezyn powodują szybkie pęcznienie komórek, ich śmierć oraz masowe śnięcie ryb podczas zakwitów (Manning, La Claire, 2010).

Dostępność składników odżywczych, zasolenie i intensywność światła wpływają na produkcję i skład prymnezyn. Różne szczepy *P. parvum* wykazują specyficzne zmiany w profilach prymnezyn w różnych warunkach. Generalnie toksyny te można podzielić na trzy główne typy w zależności od struktury węglowej (rys. 24.2) (Bannon i in., 2024), tj. typ A, B i C. Aktualnie jest tendencja do dalszego rozbijania tych trzech głównych klas na mniejsze, które pozwalają na bardziej precyzyjne definiowanie jednostki.

Dodatkowo toksyczność wydzielanych przez glony substancji modyfikowana jest przez wiele innych czynników, np. toksyny są mniej aktywne w niskim pH, mogą ulegać dezaktywacji w świetle słonecznym albo wymagać obecności innych związków chemicznych jako aktywatorów. Generalnie toksyczność prymnezyn wzrasta w momencie zakwitów glonów.



Rysunek 24.2. Struktura chemiczna prymnezyny-1, prymnezyny-2 i prymnezyny B-1 (Wagstaff i in., 2021)

24.1.4. Czynniki wpływające na wzrost złotych alg

Prymnesium parvum rozwija się w różnych warunkach środowiskowych. Badania wykazały, że *P. parvum* może żyć w szerokim zakresie zasolenia, od niemal słodkiej wody po warunki morskie, oraz w temperaturach od 5 °C do 35 °C. W wodach słodkich obecność *P. parvum* jest związana z podwyższonym poziomem przewodności właściwej oraz jonów, takich jak siarczany i chlorki. W Teksasie, gdzie śnięcia ryb spowodowane przez *P. parvum* stały się powszechne i przyczyniły się do znacznych strat w rybołówstwie, śnięcie ryb następowało w wyniku rozwoju glonów w temperaturach od 10 °C do 27 °C. Równie szeroki jest zakres przewodności wody, przy której obserwowano zakwit złotych alg. Badania laboratoryjne przeprowadzone z udziałem szczepu *P. parvum* odpowiedzialnego za śnięcie ryb w Dunkard Creek (na granicy Pensylwanii i Zachodniej Wirginii) wykazały, że glony te mogą się rozwijać przy przewodności 500-2700 $\mu\text{S/cm}$, jednak przy przewodności około 4000 $\mu\text{S/cm}$ obserwowane było zahamowanie wzrostu. Wykazano również, że po aklimatyzacji w zbiorniku wodnym *P. parvum* może wytwarzać formy przetrwalnikowe, które pozostają w stanie uśpienia, aż powrócą odpowiednie warunki do ich rozwoju. Stężenie nutrientów, wartość pH ($\text{pH} > 7,0$) oraz wysokie poziomy chlorków i kationów (np. Ca^{2+} i Mg^{2+}) są wymieniane jako główne czynniki odpowiedzialne za toksyczność zakwitów *P. parvum* (Hartman i in., 2021).

Różne jony wywierają odmienne efekty na mikroalgi, a zależność pomiędzy stężeniem jonów a tempem ich wzrostu jest złożona. Jony metali, w szczególności Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} i Mg^{2+} , mogą stymulować tempo wzrostu glonów. Z kolei jony SO_4^{2-} mogą powodować akumulację toksyn w komórkach mikroalg, podczas gdy jony Cl^- skutecznie redukują gęstość komórek i zawartość chlorofilu. Natomiast jony Pb^{2+} mają toksyczne działanie na komórki glonów (Liu i in., 2022).

24.1.5. Metody usuwania i ograniczenia populacji glonów

Skuteczna redukcja biomasy glonów, zmniejszenie częstotliwości i intensywności zakwitów oraz przeciwdziałanie katastrofom ekologicznym związanym z zakwitami złotych alg wymaga przede wszystkich działań prewencyjnych (m.in. organiczenie zrzutu ścieków przemysłowych, spływów powierzchniowych, stały monitoring wód), a w przypadku wystąpienia zakwitu – zastosowania technologii pozwalającej na redukcję liczebności glonów oraz ograniczenie ich toksyczności w stosunku do organizmów wodnych.

W tabeli 24.1 przedstawiono technologie usuwania glonów z wód powierzchniowych, które częściowo zostały lub mogą w przyszłości być zaadoptowane do usuwania złotych glonów.

Tabela 24.1. Metody usuwania glonów z wód powierzchniowych

Metody fizyczne	Metody biologiczne	Metody chemiczne
Mechaniczne Zaciemnianie Flotacja powietrzem Flokulacja z użyciem gliny Ultradźwięki Filtracja Promieniowanie UV Adsorpcja Biostabilizator ze słomy jęczmiennej	Inaktywacja za pomocą odpowiednich szczepów wirusów i bakterii Wykorzystanie roślin intensywnie pobierających nutrieny z wody Odbudowa biomów i kontrola wzrostu glonów poprzez konkurencję biologiczną	Dodatek koagulantów (np. $AlCl_3$, PACl, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$) Dodatek utleniaczy Zaawansowane metody utleniania

Do ograniczenia zakwitu złotych alg najczęściej wykorzystuje się techniki oparte na metodach fizycznych. Metody mechaniczne polegają na użyciu urządzeń do fizycznego zbierania i usuwania glonów z jezior, co pozwala na zmniejszenie stężenia glonów poprzez usunięcie dużej ilości biomasy (Mareďová i in., 2021). W trakcie katastrofy ekologicznej na Odrze została wykorzystana słoma jęczmienna jako środek biostabilizujący. Jednym z powodów wyboru słomy jęczmiennej jest jej zdolność do wydzielania podczas rozkładu związków allelopatycznych, które mogą hamować wzrost glonów (Mary i in., 2024).

Metody chemiczne usuwania glonów polegają głównie na bezpośrednim wprowadzaniu substancji chemicznych do środowiska wodnego w celu inhibicji rozwoju populacji glonów, co jest szeroko stosowaną praktyką w kontroli zakwitów alg. Koszt tych technik chemicznych jest znaczący, co stanowi poważne ograniczenie w ich implementacji (Moreno-Andrés i in., 2023). Metody biologiczne ograniczenia wzrostu glonów oparte są na konkurencji międzygatunkowej i wprowadzaniu do wody odpowiednich szczepów bakterii oraz wirusów i bezwzględnie musi obejmować analizę bezpieczeństwa środowiskowego, co przekłada się na znaczne utrudnienia w masowym zastosowaniu tych metod (Wang i in., 2024).

Należy podkreślić, że nie ma skutecznej i taniej metody pozwalającej na usunięcie złotych alg z wód powierzchniowych. Większość metod przedstawionych w tabeli 24.1 pozostaje wciąż w fazie intensywnych prac badawczo-rozwojowych. Na dzień dzisiejszy pozostaje nam, przynajmniej w Polsce, monitorowanie jakości wód, stężenia glonów oraz zarządzanie zrzutami zasolonych ścieków w celu ograniczenia wystąpienia warunków środowiskowych sprzyjających zakwitowi glonów (Raport, b.d.).

24.2. Katastrofa ekologiczna na Odrze – jej przyczyny i następstwa

Szacuje się, że w efekcie katastrofy ekologicznej populacja ryb w rzece na odcinku 560 km spadła o 60 % w porównaniu z poziomem przed nią. Z rzeki wyłowiono około 3,3 mln martwych ryb o łącznej masie 1650 ton (w tym 1025 ton wzdłuż dolnej Odry). Największe straty stwierdzono w populacji jazgarza (*Gymnocephalus cernua*), leszcza (*Abramis brama*) i okonia (*Perca fluviatilis*). Ponadto odnotowano 88 % spadek liczebności małż; największy, bo kształtujący się na poziomie 95 %, zauważono dla rodzimej małży *Anodonta anatina*, podczas gdy w przypadku inwazyjnego omułka *Sinanodonta woodiana* populacja obniżyła się jedynie o 15 %. Z kolei populacja ślimaków, głównie wodnych *Viviparus viviparus*, spadła o 85 % (Szlauer-Lukaszewska i in., 2024). Straty odnotowano również w populacji innych zwierząt, w tym m.in. ptaków czy bobrów.

W newralicznym okresie pierwsze duże zjawiska śnięcia ryb na rzece Odrze zaobserwowano 14 lipca 2022 roku na Kanale Gliwickim, zebrano wówczas do utylizacji prawie 920 kg ryb. W późniejszym okresie największe natężenie zjawiska odnotowano od końca lipca 2022 roku do 12 września 2022 roku, przy czym nie było to zjawisko ciągłe, bowiem śnięcie ryb występowało w różnych odcinkach rzeki, w różnych interwałach czasowych. Przykładowo, w województwie zachodnio-pomorskim największe straty stwierdzono 15 i 22 sierpnia, podczas gdy na terenie województwa lubelskiego miało to miejsce 11 sierpnia (Instytut Ochrony Środowiska, b.d.-b).

Najwięcej danych dotyczących zmian jakości wód w okresie katastrofy ekologicznej dostarczyły stacje monitoringu jakości wód w Polsce i Niemczech. Monitoring on-line prowadzony przez stację we Frankfurcie wykazał wzrost przewodności wody w okresie od 1 do 4 sierpnia 2022 roku, przy czym wartości te uległy podwojeniu, co może wskazywać na zrzut ścieków ze źródeł przemysłowych lub komunalnych. W dolnym biegu Odry wg danych niemieckich (Hoenwutzen) w latach 2005-2020 przewodność wahała się od 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (wzrost nachylenia linii trendu o 12,79 rocznie). W okresie od 1 do 9 sierpnia 2022 roku, przewodność wód wzrosła z 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 1900 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na stacji odnotowano również wyraźny wzrost chlorofilu *a*, z 20 $\mu\text{g}/\text{l}$ do 140 $\mu\text{g}/\text{l}$, a w późniejszym okresie nawet do 300 $\mu\text{g}/\text{l}$, wskazujący na rozwój fitoplanktonu. Obserwacje te potwierdziły również dane teledetekcji zakwitów glonów udostępnione przez Brockmann Consult (European

Commission. Joint Research Centre, 2023). Z kolei dane zebrane w Hohenwutzen wykazały, że od 5 do 15 sierpnia 2022 roku sumaryczny ładunek chlorku sodu transportowany wraz z wodami rzeki zwiększył się o 23 500 ton. Ponadto w porównaniu z ostatnim tygodniem lipca odnotowano 50 % - 100 % wzrost stężenia bromu, litu, molibdenu, cezu i talu. Dla magnezu, potasu i siarki nie odnotowano znaczących zmian, podczas gdy dla wapnia zmniejszył się o około 25 %. Największą liczebność fitoplanktonu w punkcie poboru próbek we Frankfurcie odnotowano 19 sierpnia, było to 203 milionów komórek na litr, z czego około 48 % stanowiły komórki *Prymnesium parvum*. Z kolei w Hohenwutzen 3 dni wcześniej zaobserwowano rekordową ilość komórek złotych alg (141 mln/l) (Raport, b.d.).

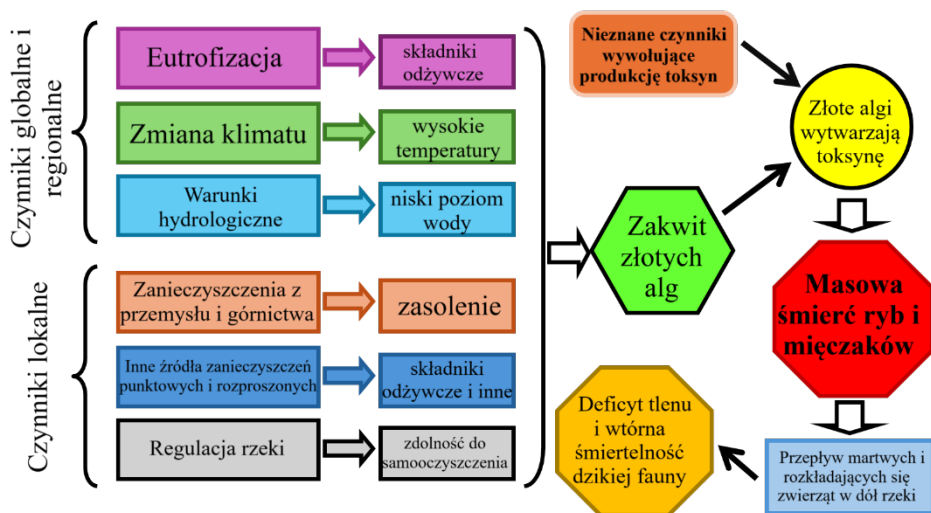
Znacznie wyższe zasolenie w Odrze odnotowano w polskich punktach pomiarowych. W okresie śnięcia ryb zasolenie przekroczyło poziom 2000 $\mu\text{S/cm}$ i było znacznie wyższe niż średnie z lat ubiegłych (1030 $\mu\text{S/cm}$ - 1287 $\mu\text{S/cm}$). W większości przypadków wartości przewodności elektrolitycznej znacząco przekraczały normy tego wskaźnika dla rzek nizinnych (690 $\mu\text{S/cm}$) i wielkich rzek nizinnych (850 $\mu\text{S/cm}$). Najniższe wartości wskaźnika obserwowano na stanowiskach w Chałupach i na wysokości Chlewic w województwie lubuskim (średnia poniżej 780 $\mu\text{S/cm}$, maksymalna wartość poniżej 1020 $\mu\text{S/cm}$). Natomiast najwyższe zasolenie odnotowano na stanowiskach w Kłodnicy i w Kanale Gliwickim, w których średnia przewodność kształtowała się powyżej 5000 $\mu\text{S/cm}$, a maksymalne wartości przekraczały pułap 7000 $\mu\text{S/cm}$. Dynamika zmian zasolenia w okresie katastrofy ekologicznej była różna. W górnym i środkowym odcinku rzeki maksimum obserwowane było przed 20 sierpnia, później na skutek nawalnych deszczów przewodność zdecydowanie zmalała. Z kolei w wodach Kłodnicy i w Kanale Gliwickim obserwowano nieznaczne zmiany przewodności, a w punktach pomiarowych zlokalizowanych w województwach opolskim, dolnośląskim i lubuskim odnotowano jej wzrost na początku września. Obok zasolenia obserwowany był wzrost pH (średnia powyżej 7,0, przy maksymalnych wartościach dochodzących nawet do 9,6) oraz nasycenia wody tlenem, które kształtowało się powyżej wartości granicznej dla dużych rzek nizinnych, czyli 7,5 mg/l; poza tym jedynie dla Kanału Gliwickiego zaobserwowano nasycenie tlenem powyżej 250 %, czyli takie, które może zaczopowywać naczynia krwionośne ryb i powodować u nich chorobę gazową. Z kolei stężenia biogenów były bardziej podwyższone niż w ubiegłych latach. Opisane skokowe zmiany wskazują na aktywność fotosyntetyczną glonów. Obecność złotych alg stwierdzono w ponad 79 % analizowanych próbach, co więcej w 35 % próbach liczebność komórek glonów kształtowała się powyżej 50 mln (graniczna wartość wskazywana w literaturze, powyżej której obserwowane jest masowe śnięcie ryb). Najwyższe wartości odnotowano w Kanale Gliwickim na stanowisku Marina Gliwice (414 mln) oraz na stanowisku Pyskowice (383 mln) (Instytut Ochrony Środowiska, b.d.-b).

Średnia temperatura obszarowa w lipcu 2022 roku nie odbiegała znacząco od średniej wieloletniej, podczas gdy dla sierpnia sytuacja kształtowała się diametralnie inaczej. W porównaniu ze średnią wieloletnią ten wakacyjny miesiąc był o 2 °C cieplejszy, przez co został zakwalifikowany na 3. miejscu pod względem temperatur w skali pomiarowej prowadzonej od 1951 roku (Instytut Ochrony Środowiska, b.d.-b).

Ponadto przepływy obserwowane na stacjach pomiarowych zlokalizowanych wzdłuż Odry w okresie od czerwca do sierpnia 2022 roku były znacznie niższe w stosunku do analogicznego okresu rok wcześniej, co więcej – w porównaniu z sytuacją przeciętną (z wielolecia) były one od 39 % do nawet 76 % niższe. W sierpniu dzięki dopływowi wody opadowej przepływy wzrosły, niemniej jednak dalej kształtowały się poniżej wartości przeciętnych (Instytut Ochrony Środowiska, b.d.-a).

Należy również podkreślić, że ocena stanu wód powierzchniowych za lata 2016-2021 dla Odry wykazała jej zły stan, co było przede wszystkim następstwem tego, że dla większości jednolitych części wód powierzchniowych (JCWP) potencjał ekologiczny oraz stan chemiczny zostały zaklasyfikowane odpowiednio jako zły lub słaby oraz poniżej dobrego. O takiej klasyfikacji zdecydowały przede wszystkim przekroczenia w zakresie wskaźników charakteryzujących zasolenie (stężenie siarczanów, chlorków, przewodność elektrolityczna właściwa, ilość substancji rozpuszczonych) oraz azotu (Panek, 2024).

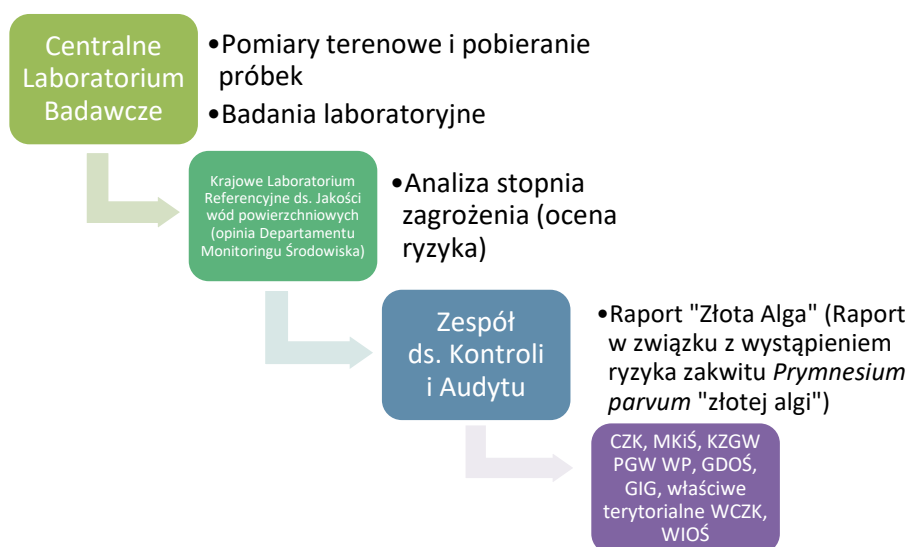
Początkowe hipotezy zakładały, że przyczyną masowego śnięcia ryb w Odrze może być wyciek do niej nieznanymi substancji organicznych lub czynników utleniających, jednak analiza jakości wód wskazała, że bezpośrednią przyczyną katastrofy ekologicznej na Odrze był zakwit złotych alg i skorelowane z nią uwalnianie przez nie do wód toksyny (prymnezyiny). Zdjęcia satelitarne zmian stężenia chlorofilu dodatkowo potwierdzają tę hipotezę, wskazując jednoznacznie na intensywny rozwój złotych alg w górnym biegu Odry i ich przemieszczanie się w dół rzeki. Wysoka zawartość biogenów, temperatura w połączeniu z wysokim nasłonecznieniem, niskim poziomem wody, niskimi jej przepływami oraz zwiększonym zasoleniem były głównymi czynnikami intensywnego rozwoju glonów latem 2022 roku. Ich kompilacja sprzyjała rozwojowi złotych alg (rys. 24.3).



Rysunek 24.3. Czynniki wpływające na rozwój złotych alg i ich skutki ekologiczne (Szlauder-Lukaszewska i in., 2024)

24.3. Monitoring złotej algi w Polsce

Następstwem opisanej sytuacji było – zgodnie z zaleceniami Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ) – objęcie wytypowanych 20 punktów pomiarowo-kontrolnych zlokalizowanych na Odrze i jej dopływach oraz kanałach dodatkowym stałym monitoringiem interwencyjnym. W punktach tych obok parametrów fizykochemicznych pobrane próbki wody badane są pod kątem oceny stopnia rozwoju fitoplanktonu ze szczególnym uwzględnieniem *P. parvum*, a wyniki analiz dostępne są on-line na stronie: <https://www.gov.pl/web/odra/badania-odry>. Monitoring obejmuje badanie przewodności elektrolitycznej, stężenia chlorów, siarczanów, temperaturę wody, poziom tlenu rozpuszczonego, przewodność, pH oraz stężenie sodu (Instytut Ochrony Środowiska, b.d.-a).



Rysunek 24.4. Droga przekazywania informacji o zagrożeniu zakwitem złotej algi

Ponadto w odpowiedzi na ekologiczne wyzwania, takie jak masowe zakwity złotych alg *Prymnesium parvum*, wprowadzono procedurę monitoringu interwencyjnego, która pozwala na ocenę ryzyka zakwitu haplofitów z ww. gatunku, definiuje cztery poziomy alarmowe oraz drogę informowania odpowiednich służb (rys. 24.4). Zgodnie z procedurą monitorowania interwencyjnego *Prymnesium parvum* „złotej algi” (Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2023) zdefiniowano specyficzne progi liczby komórek alg na litr wody, które wyznaczają różne stopnie zagrożenia dla różnych typów zbiorników wodnych:

- Stopień ostrzegawczy: przypisuje się, gdy liczba *Prymnesium parvum* waha się od 3 mln do 10 mln komórek na litr wody.
- I stopień zagrożenia: aktywowany, gdy stężenie alg osiąga od 10 mln do 100 mln komórek na litr.

- II stopień zagrożenia: przypisuje się dla stężeń od 100 mln do 300 mln komórek na litr.
- III stopień zagrożenia: określa sytuację, gdy stężenie przekracza 300 mln komórek na litr.

Ocena ryzyka bazuje nie tylko na danych dotyczących wskaźników biologicznych, ale również wartościach wybranych wskaźników fizykochemicznych (tab. 24.2).

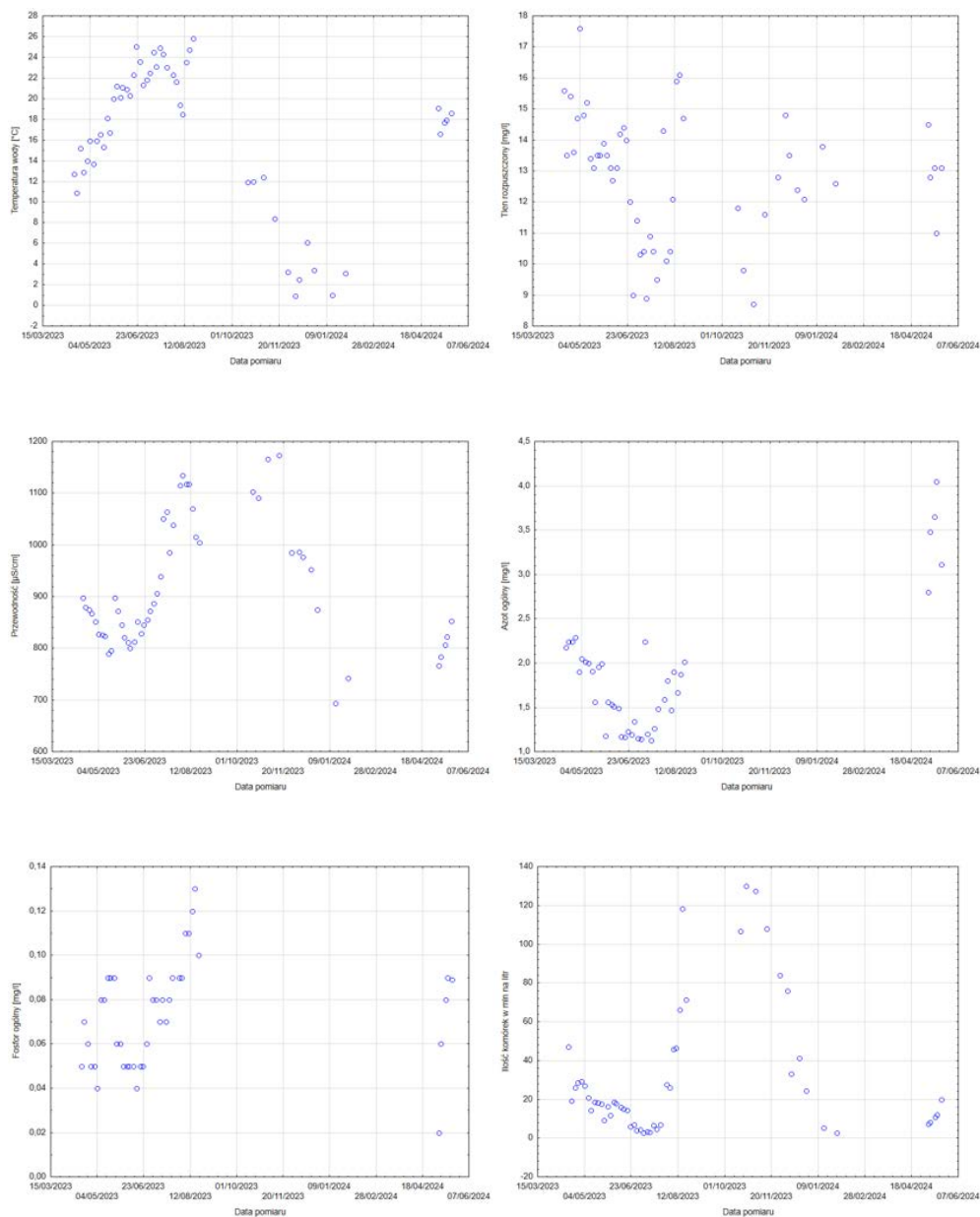
Tabela 24.2. Wskaźniki fizykochemiczne i biologiczne objęte oceną wraz z przypisanymi poziomami alarmowymi (Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2023)

Badany wskaźnik	Jednostka	Stopień ostrzegawczy	I stopień zagrożenia	II stopień zagrożenia	III stopień zagrożenia
PEW w 20 °C	μS/cm	–	≥ 2400	≥ 3800	≥ 5500
Odczyn pH	–	–	≥ 7,9	≥ 8,4	≥ 8,9
Tlen rozpuszczony	mg/l O ₂	–	≥ 12	≥ 14	≥ 16
Fosfor ogólny	mg/l N	–	≥ 0,4	≥ 0,55	≥ 0,7
Stosunek atomów N:P	–	–	≤ 12	≤ 3	≤ 1,5

Centralne Laboratorium Badawcze Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ) odgrywa kluczową rolę w tym procesie oceny ryzyka zakwitu złotych alg, wykonując regularne pomiary terenowe i laboratoryjne. Wyniki tych badań, po przetworzeniu i analizie, są szybko przekazywane odpowiednim służbom, aby mogły podjąć niezbędne działania interwencyjne. System ten nie tylko umożliwia bieżącą ocenę ryzyka, ale także informuje o konieczności intensyfikacji działań, gdy stwierdzi się wyższe stopnie zagrożenia (<https://www.gov.pl>, b.d.). Przykładowe dane monitoringowe przedstawiono na rysunkach 24.5 i 24.6.

W przypadku osiągnięcia poziomu ostrzegawczego dla złotych alg, określonego przez aktualne przepisy i procedury monitoringu środowiskowego, niezbędne staje się natychmiastowe podjęcie szeregu działań prewencyjnych i interwencyjnych. Alarm ten inicjuje zintegrowane odpowiedzi ekologiczne, które obejmują intensyfikację badań terenowych i laboratorium w celu potwierdzenia danych wstępnych oraz określenia rzeczywistego zagrożenia.

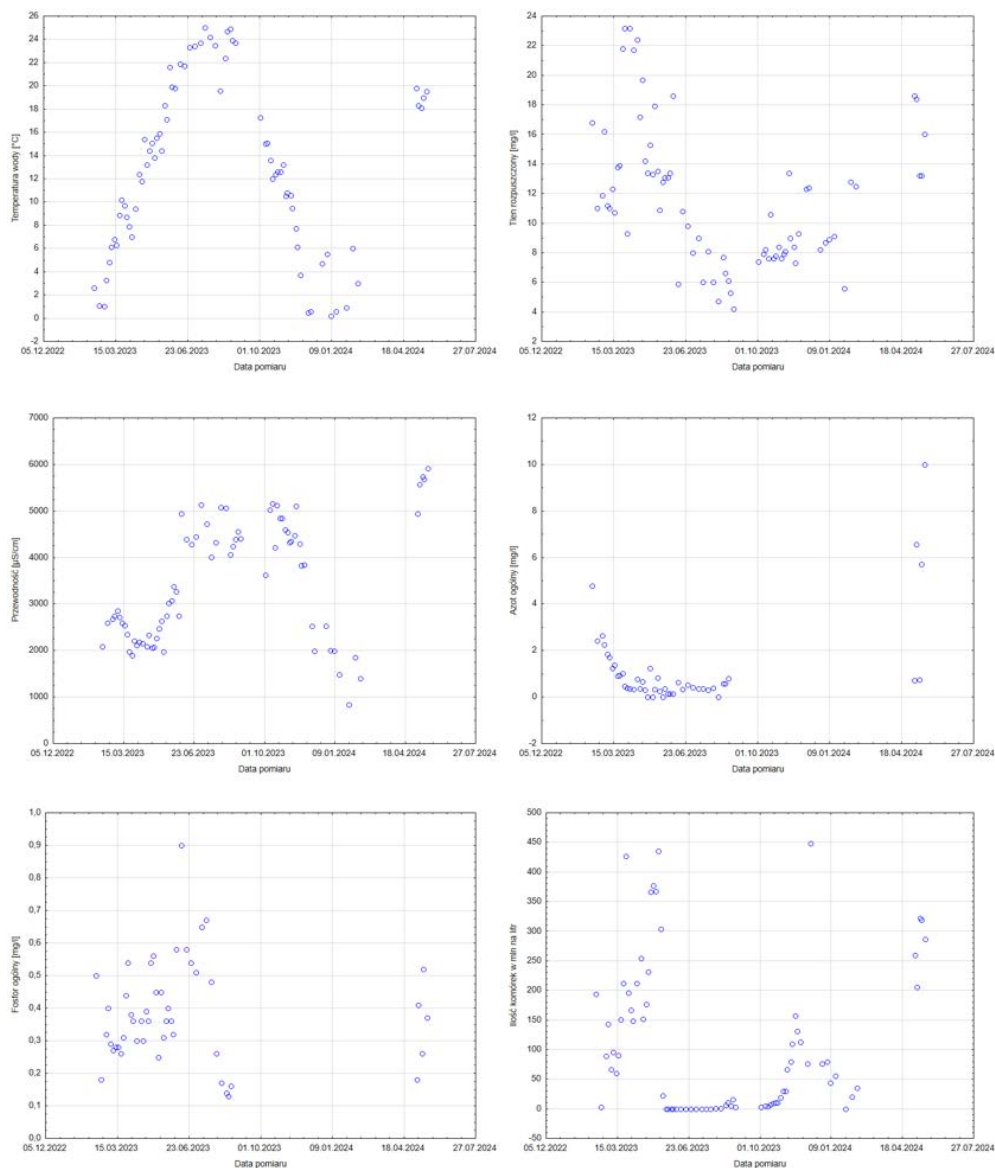
Zastosowanie zaplanowanej procedury pozwala na szybką identyfikację obszarów o wysokim ryzyku oraz koncentrację zasobów na najbardziej krytycznych segmentach ekosystemu. Wzmoczone działania monitorujące, takie jak zwiększenie częstotliwości pobierania próbek wody oraz dokładniejsze badanie wskaźników fizykochemicznych, stają się kluczowe dla efektywnej oceny sytuacji. W odpowiedzi na potwierdzenie zagrożenia odpowiednie jednostki zarządzające są zobowiązane do informowania lokalnych władz i społeczności, co umożliwia wdrożenie działań ochronnych, mających na celu minimalizację szkód dla fauny i flory wodnej.



Rysunek 24.5. Wyniki monitoringu wody ze zbiornika Czernica w okresie 2023-2024

Dodatkowo wyniki badań i analiz są dokumentowane i archiwizowane, co umożliwia ich wykorzystanie w przyszłości do lepszego zrozumienia mechanizmów prowadzących do zakwitów złotych alg i przyczynia się do optymalizacji metod zapobiegawczych. Procedura ta nie tylko gwarantuje bieżącą ochronę ekosystemów

wodnych, ale również dostarcza cennych informacji naukowych, które mogą przyczynić się do opracowania długoterminowych strategii zarządzania jakością wód (Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2023).



Rysunek 24.6. Wyniki monitoringu wody w Kanale Gliwickim – Pyskowice w okresie 2023-2024

24.4. Monitoring złotej algi w praktyce – studium przypadków na przykładzie zbiornika Czernica oraz Kanału Gliwickiego, stanowisko Pyskowice

Na rysunkach 24.5 i 24.6 przedstawiono zmiany parametrów fizykochemicznych oraz biologicznych w wybranych punktach pomiarowych monitoringu interwencyjnego prowadzonego przez GIOŚ od lutego/kwietnia 2023 roku do maja 2024 roku. Próbkę wody pobrane z punktu pomiarowego na Kanale Gliwickim charakteryzowały się znacznie wyższą przewodnością (wahania od 841 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 5920 $\mu\text{S}/\text{cm}$, średnia 3467 $\mu\text{S}/\text{cm} \pm 1292 \mu\text{S}/\text{cm}$) oraz stężeniem fosforu ogólnego (wahania od 0,13 mg/l do 0,9 mg/l, średnia 0,38 mg/l $\pm 0,16 \text{ mg/l}$), podczas gdy stężenie azotu ogólnego było znacznie niższe (wahania od 0,0 mg/l do 9,99 mg/l, średnia 1,22 mg/l $\pm 1,91 \text{ mg/l}$). Z kolei w zbiorniku Czernica w analizowanym interwale czasowym przewodność, stężenie azotu ogólnego i fosforu ogólnego wahały się odpowiednio od 694 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 1173 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (średnia 919 $\mu\text{S}/\text{cm} \pm 122 \mu\text{S}/\text{cm}$), od 1,13 mg/l do 4,05 mg/l (średnia 1,87 mg/l $\pm 0,7 \text{ mg/l}$), od 0,02 mg/l do 0,13 mg/l (średnia 0,07 mg/l $\pm 0,02 \text{ mg/l}$). Temperatura wody była znacznie wyższa w zbiorniku Czernica (mediana 18,3 °C) niż w Kanale Gliwickim (mediana 15,1 °C). Odwrotną tendencję odnotowano dla poziomu tlenu rozpuszczonego (mediana 13,1 mg/l dla zbiornika oraz 9,1 mg/l dla Kanału). Z kolei liczebność złotych alg była znacznie wyższa w Kanale Gliwickim, w którym liczba komórek wahała się od 0 do 448 mln (średnia 109 mln $\pm 127 \text{ mln}$, mediana 63 mln), podczas gdy w zbiorniku Czernica liczba komórek oscylowała od 2,6 mln do 130 mln (średnia 31,4 mln $\pm 34,4 \text{ mln}$, mediana 18,4 mln). Przedstawione dane następnie poddano analizie statystycznej w celu określenia, czy istnieje zależność pomiędzy występowaniem *Prymnesium parvum* a zmiennymi środowiskowymi (rys. 24.7-24.16, tab. 24.3-24.14). Generalnie znacznie wyższe współczynniki korelacji uzyskano dla analizy korelacji rang Spearmana niż Pearsona (tab. 24.3-24.14), co wskazuje na nieliniowy charakter większości zależności.

Analizując całą pulę wyników, istotnie statystyczne dodatnie korelacje dla zbiornika Czernica pomiędzy liczbą komórek złotych alg odnotowano dla tego wskaźnika oraz przewodności ($r = 0,48$) i stężenia azotu ogólnego ($r = 0,37$). Jednak były to korelacje niskie (tab. 24.4). Liniową zależność dla omawianego punktu pomiarowego odnotowano pomiędzy liczbą komórek alg oraz stężeniem tlenu ($r = 0,48$) i fosforu ogólnego ($r = 0,52$) (tab. 24.3). Podział wyników monitorowanych w zbiorniku Czernica na dwie pule w zależności od temperatury wody ($< 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i $> 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) wykazał w okresie temperatur wyższych niż 20 °C średnią dodatnią liniową zależność pomiędzy liczbą komórek *Prymnesium parvum* a poziomem tlenu ($r = 0,59$), stężeniem azotu ogólnego ($r = 0,56$) oraz stężeniem fosforu ogólnego ($r = 0,7$) (tab. 24.5). W przypadku korelacji rang Spearmana wartości współczynnika korelacji były nieco wyższe, przy czym istotne statystycznie były tylko pomiędzy liczebnością *Prymnesium parvum* a poziomem tlenu ($r = 0,68$) i stężeniem fosforu ($r = 0,58$) (tab. 24.6).

Dla prób o temperaturze poniżej 20 °C odnotowano średnią ujemną korelację pomiędzy liczbą złotych alg a temperaturą wody oraz średnią dodatnią korelację pomiędzy nimi a stężeniem tlenu i przewodnością (tab. 24.7 i 24.8).

Z kolei w Kanale Gliwickim liczebność alg była skorelowana prawie ze wszystkimi wskaźnikami, jedyne odstępstwo odnotowano dla stężenia fosforu ogólnego (tab. 24.9 i 24.10). Niskie ujemne korelacje obserwowano dla liczby komórek i temperatury wody ($r = -0,41$) oraz przewodności ($r = -0,36$). Z kolei pomiędzy liczbą komórek *Prymnesium parvum* a stężeniem azotu ogólnego zauważono niską dodatnią korelację, a dla tlenu rozpuszczonego średnią dodatnią korelację. Analogicznie jak dla zbiornika Czernica wyniki podzielono na dwie pule w zależności od temperatury wody ($< 20\text{ °C}$ i $> 20\text{ °C}$). Uwzględniając podział, odnotowano dla temperatur $> 20\text{ °C}$ średnią liniową dodatnią korelację pomiędzy liczebnością *Prymnesium parvum* a przewodnością ($r = 0,68$), stężeniem azotu ogólnego ($r = 0,69$) i poziomem tlenu ($r = 0,61$) oraz średnią ujemną korelację pomiędzy temperaturą wody ($r = -0,7$) (tab. 24.11). Przeprowadzenie testów z wykorzystaniem analizy rang Spearmana dla podanej puli danych wykazało podobne zależności pomiędzy liczbą komórek alg a temperaturą wody, przewodnością oraz azotem ogólnym. Jedyne odstępstwa odnotowano dla fosforu ogólnego oraz stężenia tlenu (tab. 24.12). Z kolei dla danych o temperaturze $< 20\text{ °C}$ charakter zależności był analogiczny, niezależnie od tego, czy dane poddano analizie z wykorzystaniem testów parametrycznych, czy nieparametrycznych. Obserwowano ujemną korelację pomiędzy liczebnością *Prymnesium parvum* a przewodnością oraz dodatnią korelację pomiędzy nią a tlenem rozpuszczonym i fosforem ogólnym (tab. 24.13 i 24.14).

Tabela 24.3. Korelacje Persona – przeprowadzone dla zbiornika Czernica dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 41$ (braki danych usuwano przypadkami, kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [µS/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	-0,374				
Przewodność [µS/cm]	0,437	-0,332			
Azot ogólny [mg/l]	-0,452	0,175	-0,300		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,249	-0,234	0,626	0,018	
Liczba komórek [mln/l]	0,053	0,481	0,399	0,048	0,519

Tabela 24.4. Korelacje nieparametryczne – przeprowadzone dla zbiornika Czernica dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 41$ (kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [μ S/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	-0,123				
Przewodność [μ S/cm]	0,128	-0,338			
Azot ogólny [mg/l]	-0,589	0,339	-0,265		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,225	-0,268	0,533	0,025	
Liczba komórek [mln/l]	-0,418	0,271	0,484	0,373	0,217

Tabela 24.5. Korelacje Persona – przeprowadzone dla zbiornika Czernica dla danych zebranych w okresie 2023-2024, przypadki dla prób wody o temp. > 20 °C, $N = 24$ (braki danych usuwano przypadkami, kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [μ S/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	0,090				
Przewodność [μ S/cm]	0,127	-0,209			
Azot ogólny [mg/l]	0,111	0,181	0,374		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,156	-0,018	0,784	0,464	
Liczba komórek [mln/l]	0,134	0,593	0,403	0,558	0,700

Tabela 24.6. Korelacje nieparametryczne – przeprowadzone dla zbiornika Czernica dla danych zebranych w okresie 2023-2024, przypadki dla prób wody o temp. > 20 °C, $N = 24$ (kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

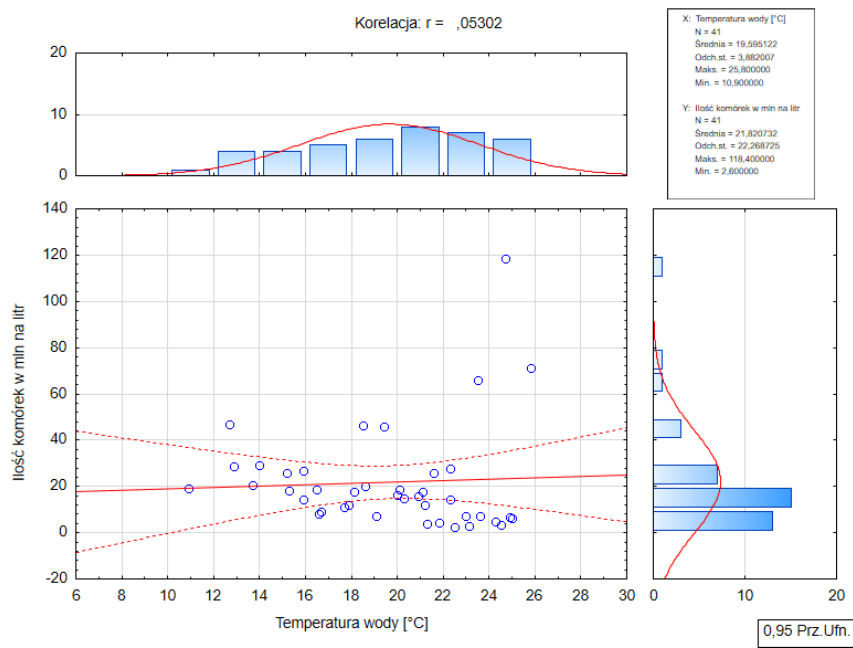
	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [μ S/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	0,090				
Przewodność [μ S/cm]	0,183	-0,245			
Azot ogólny [mg/l]	0,023	0,229	0,272		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,185	-0,103	0,827	0,434	
Liczba komórek [mln/l]	-0,232	0,638	0,244	0,583	0,374

Tabela 24.7. Korelacje Persona – przeprowadzone dla zbiornika Czernica dla danych zebranych w okresie 2023-2024, przypadki dla prób wody o temp. < 20 °C, N = 17 (braki danych usuwano przypadkami, kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

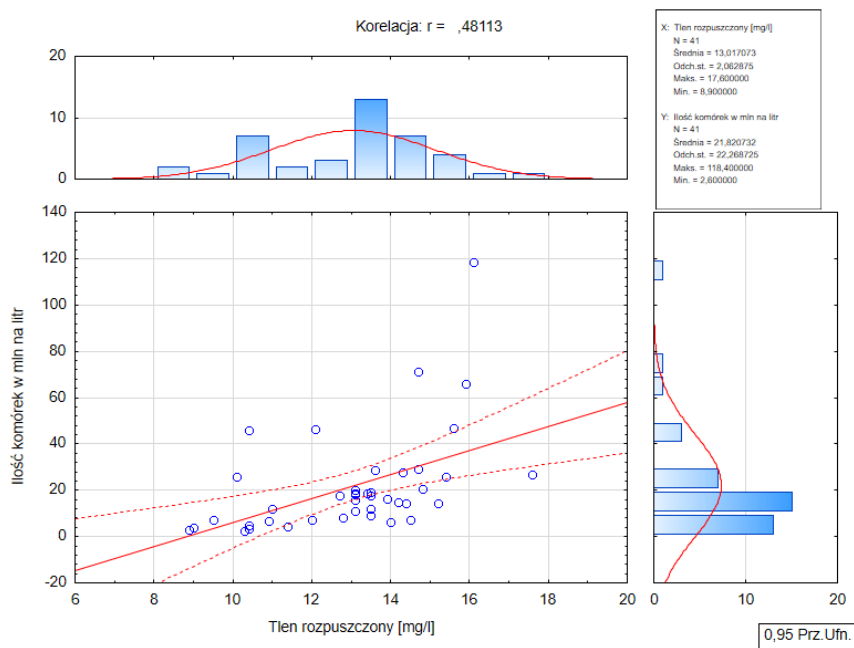
	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [µS/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	-0,298				
Przewodność [µS/cm]	-0,452	0,178			
Azot ogólny [mg/l]	0,467	-0,548	-0,313		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,154	-0,554	0,036	0,080	
Liczba komórek [mln/l]	-0,624	0,528	0,583	-0,416	-0,218

Tabela 24.8. Korelacje nieparametryczne – przeprowadzone dla zbiornika Czernica dla danych zebranych w okresie 2023-2024, przypadki dla prób wody o temp. < 20 °C, N = 17 (kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

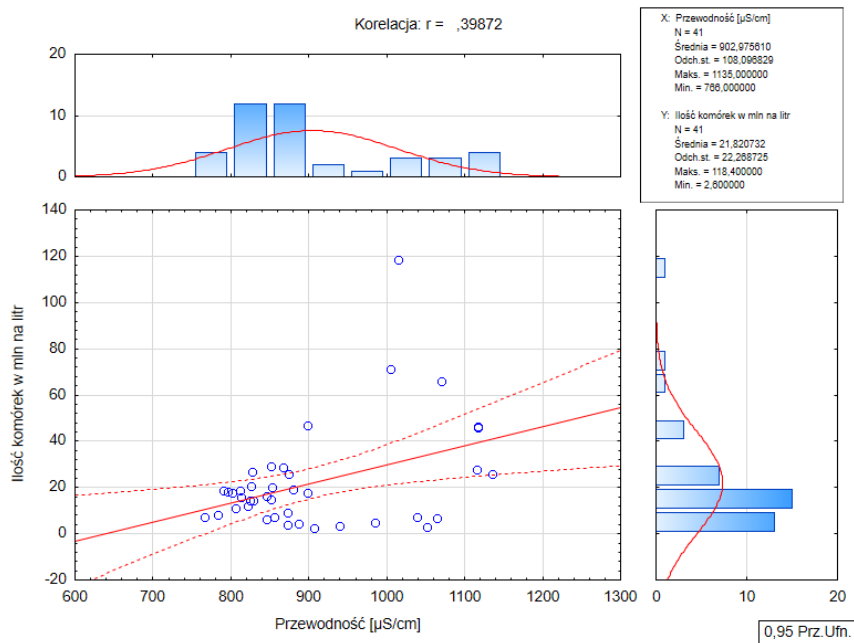
	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [µS/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	-0,489				
Przewodność [µS/cm]	-0,406	0,412			
Azot ogólny [mg/l]	0,296	-0,327	-0,164		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,275	-0,613	-0,114	-0,148	
Liczba komórek [mln/l]	-0,706	0,581	0,562	-0,281	-0,262



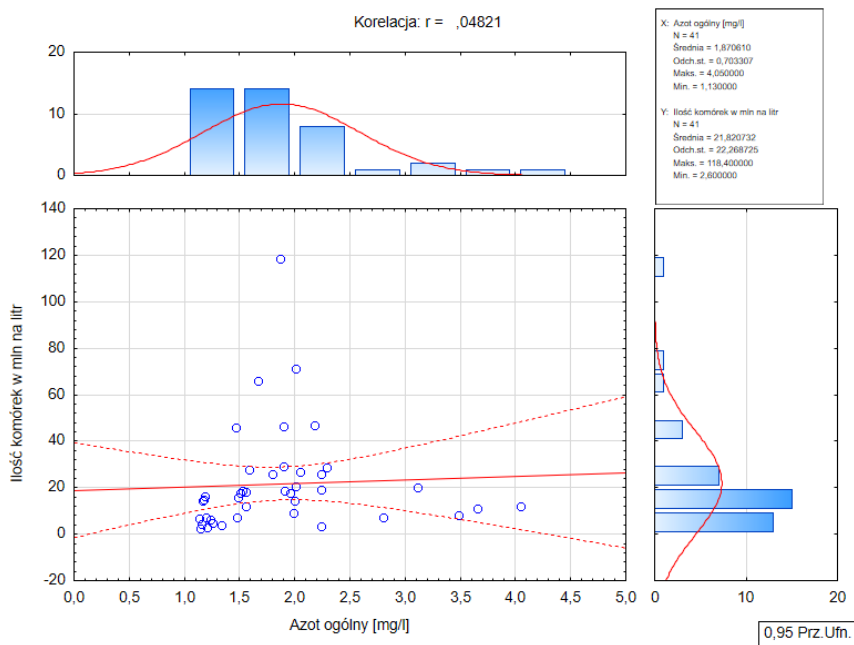
Rysunek 24.7. Wykres rozrzutu danych dla liczby komórek glonów vs. temperatury wody dla zbiornika Czernica dla danych zebranych w okresie 2023-2024, N = 41



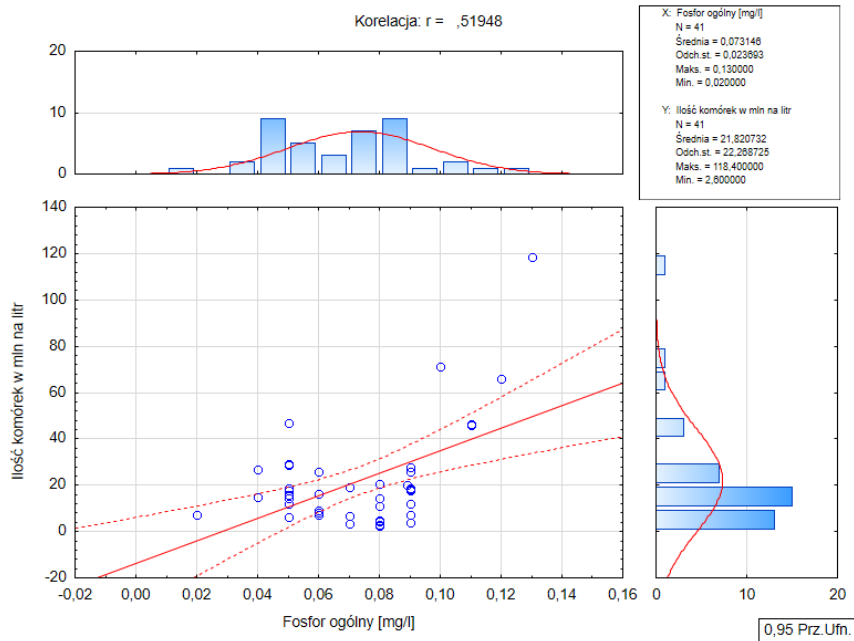
Rysunek 24.8. Wykres rozrzutu danych dla liczby komórek glonów vs. tlen rozpuszczony dla zbiornika Czernica dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 41$



Rysunek 24.9. Wykres rozrzutu danych dla liczby komórek glonów vs. przewodność dla zbiornika Czernica dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 41$



Rysunek 24.10. Wykres rozrzutu danych dla liczby komórek glonów vs. azot ogólny wody dla zbiornika Czernica dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 41$



Rysunek 24.11. Wykres rozrzutu danych dla liczby komórek glonów vs. fosfor ogólny wody dla zbiornika Czernica dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 41$

Tabela 24.9. Korelacje Persona – przeprowadzone w Kanale Gliwickim – Pyskowice dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 47$ (braki danych usuwano przypadkami, kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [μS/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	-0,433				
Przewodność [μS/cm]	0,697	-0,427			
Azot ogólny [mg/l]	-0,156	0,163	0,323		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,216	0,013	0,109	0,015	
Liczba komórek [mln/l]	-0,292	0,598	-0,294	0,253	0,017

Tabela 24.10. Korelacje nieparametryczne – przeprowadzone w Kanale Gliwickim – Pyskowice dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 47$ (kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [μS/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	-0,219				
Przewodność [μS/cm]	0,597	-0,383			
Azot ogólny [mg/l]	-0,398	0,136	0,003		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,168	0,111	0,061	-0,118	
Liczba komórek [mln/l]	-0,408	0,615	-0,360	0,328	-0,093

Tabela 24.11. Korelacje Persona – przeprowadzone w Kanale Gliwickim – Pyskowice dla danych zebranych w okresie 2023-2024, przypadki dla prób wody o temp. > 20 °C, $N = 20$ (braki danych usuwano przypadkami, kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [μS/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	-0,721				
Przewodność [μS/cm]	-0,427	0,271			
Azot ogólny [mg/l]	-0,469	0,473	0,589		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,109	-0,023	-0,013	0,007	
Liczba komórek [mln/l]	-0,696	0,612	0,681	0,690	-0,179

Tabela 24.12. Korelacje nieparametryczne – przeprowadzone w Kanale Gliwickim – Pyskowice dla danych zebranych w okresie 2023-2024, przypadki dla prób wody o temp. > 20 °C, N = 20 (kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

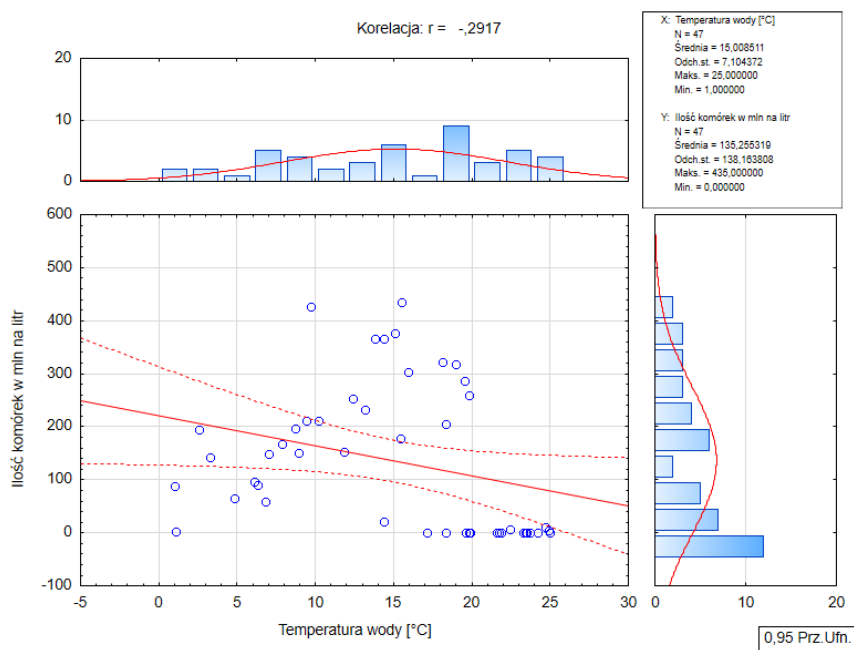
	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [μS/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	-0,633				
Przewodność [μS/cm]	-0,561	0,278			
Azot ogólny [mg/l]	-0,240	0,204	0,529		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,061	0,072	0,015	-0,154	
Liczba komórek [mln/l]	-0,505	0,262	0,579	0,740	-0,574

Tabela 24.13. Korelacje Persona – przeprowadzone w Kanale Gliwickim – Pyskowice dla danych zebranych w okresie 2023-2024, przypadki dla prób wody o temp. < 20 °C, N = 17 (braki danych usuwano przypadkami, kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

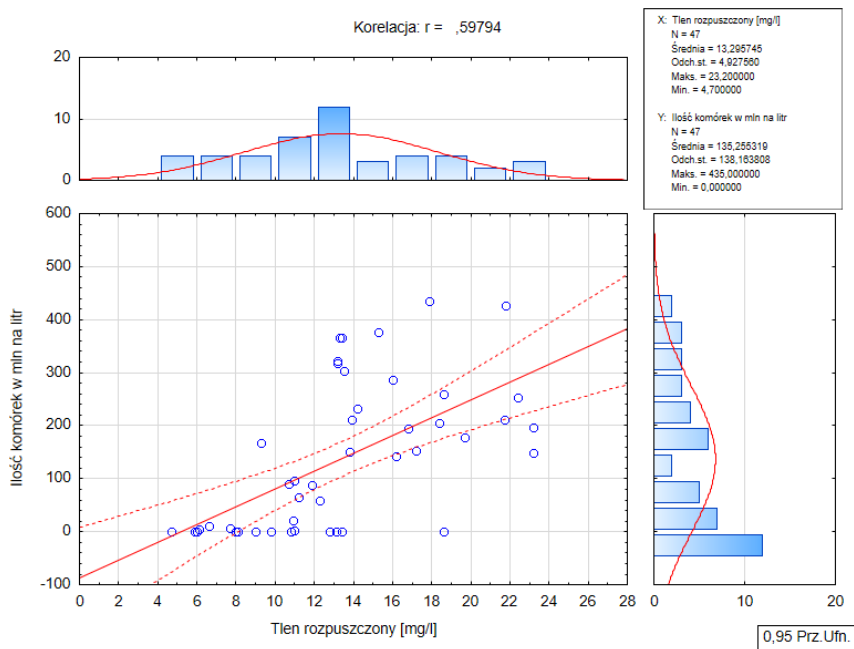
	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [μS/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	0,114				
Przewodność [μS/cm]	0,091	-0,569			
Azot ogólny [mg/l]	-0,742	-0,146	0,006		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,312	0,306	-0,124	-0,036	
Liczba komórek [mln/l]	0,337	0,425	-0,620	-0,210	0,504

Tabela 24.14. Korelacje nieparametryczne – przeprowadzone w Kanale Gliwickim – Pyskowice dla danych zebranych w okresie 2023-2024, przypadki dla prób wody o temp. < 20 °C, N = 17 (kolorem czerwonym oznaczano istotne statystycznie korelacje)

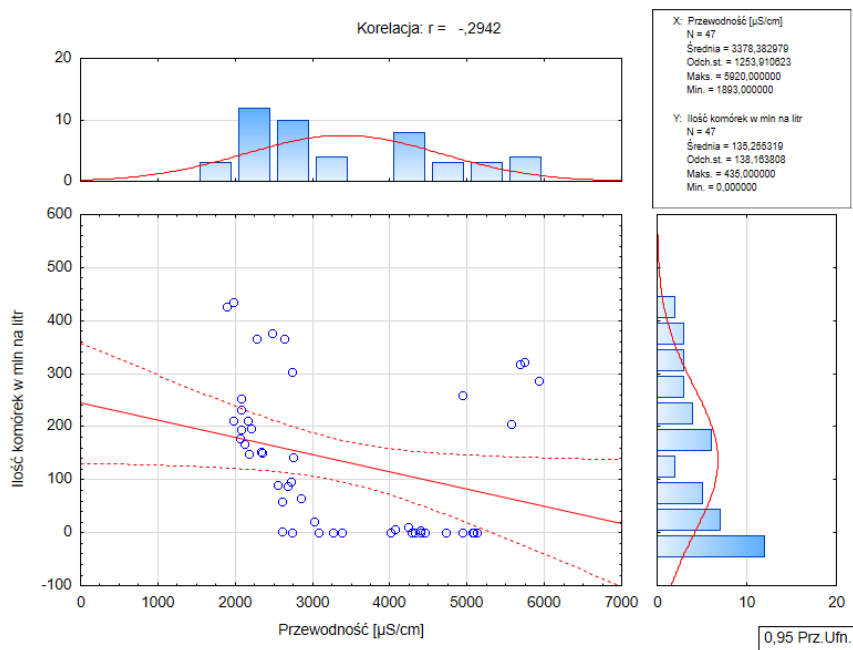
	Temperatura wody [°C]	Tlen rozpuszczony [mg/l]	Przewodność [μS/cm]	Azot ogólny [mg/l]	Fosfor ogólny [mg/l]
Tlen rozpuszczony [mg/l]	0,194				
Przewodność [μS/cm]	-0,019	-0,597			
Azot ogólny [mg/l]	-0,736	-0,161	0,066		
Fosfor ogólny [mg/l]	0,317	0,342	-0,072	-0,176	
Liczba komórek [mln/l]	0,335	0,569	-0,668	-0,231	0,433



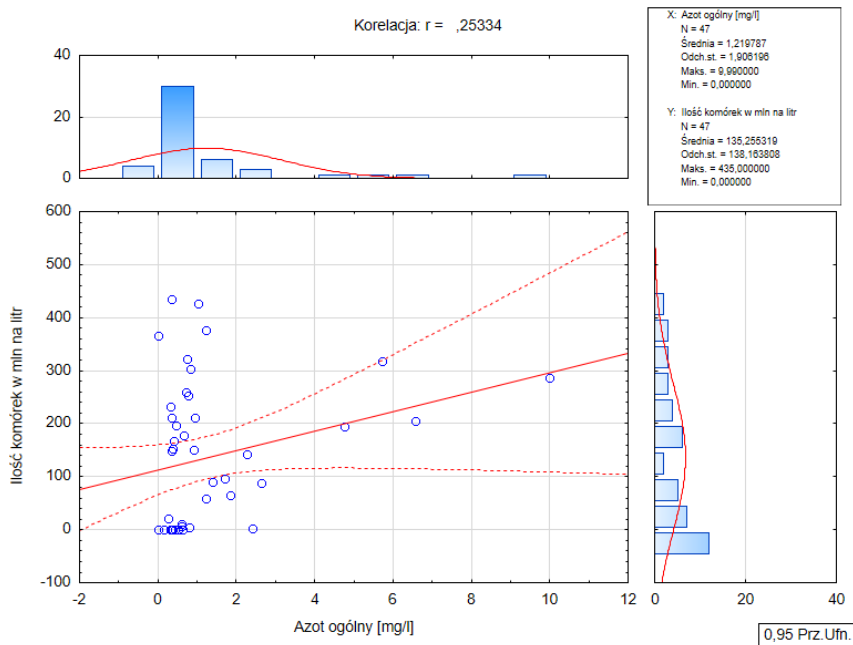
Rysunek 24.12. Wykres rozrzutu danych dla liczby komórek glonów vs. temperatury wody w Kanale Gliwickim – Pyskowice dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 47$



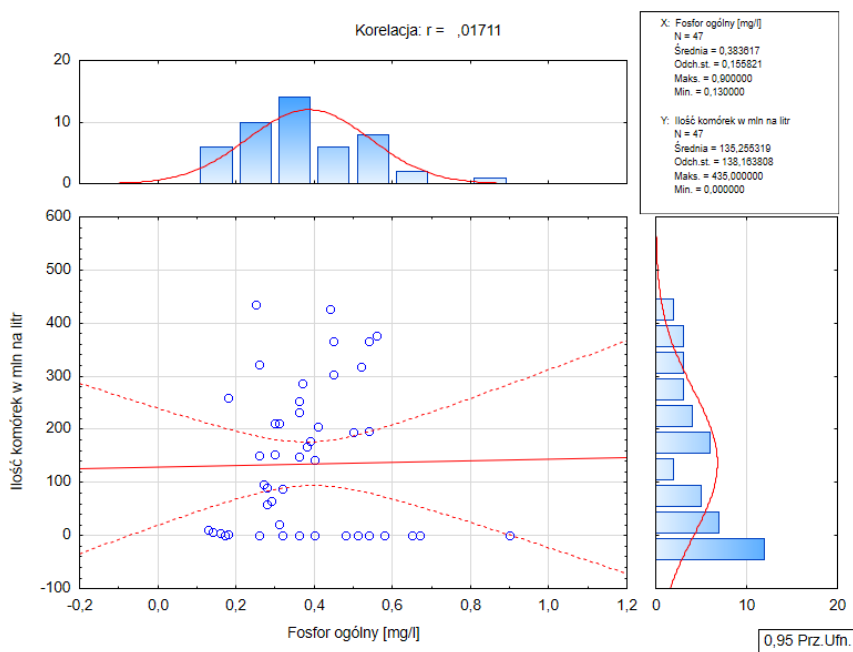
Rysunek 24.13. Wykres rozrzutu danych dla liczby komórek glonów vs. tlenu rozpuszczonego wody w Kanale Gliwickim – Pyskowice dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 47$



Rysunek 24.14. Wykres rozrzutu danych dla liczby komórek glonów vs. przewodność w Kanale Gliwickim – Pyskowice dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 47$



Rysunek 24.15. Wykres rozrzutu danych dla liczby komórek glonów vs. azot ogólny wody w Kanale Gliwickim – Pyskowice dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 47$



Rysunek 24.16. Wykres rozrzutu danych dla liczby komórek glonów vs. fosfor ogólny wody w Kanale Gliwickim – Pyskowice dla danych zebranych w okresie 2023-2024, $N = 47$

Podsumowanie

Analiza dostępnych danych dotyczących monitoringu złotych alg w polskich wodach powierzchniowych wskazuje na krytyczne znaczenie rozwinięcia skutecznych strategii monitoringu i zarządzania ekosystemami wodnymi. Wyniki te pokazują, że w odpowiedzi na szkodliwe zakwity, jak te obserwowane na Odrze w 2022 roku, konieczne jest zastosowanie zintegrowanych i różnorodnych metod monitorowania, które pozwolą na szybszą i bardziej precyzyjną reakcję. Wprowadzenie w Polsce zaktualizowanego systemu poziomów ostrzeżeń pozwala na efektywniejsze zarządzanie ryzykiem związanym z nagłymi zmianami w ekosystemach wodnych. W kontekście przeciwdziałania szkodliwym zakwitom złotych alg kluczowe znaczenie mają rekomendacje zawarte w analizie Unii Europejskiej dotyczącej katastrofy ekologicznej na Odrze (European Commission. Joint Research Centre, 2023). Istotne jest, by kraje w dorzeczu Odry, w tym Polska, wdrożyły zalecenia UE dotyczące ulepszenia systemów monitorowania on-line oraz wprowadzenia obowiązkowego raportowania o incydentach związanych z zanieczyszczeniem.

W kontekście przyszłych badań oraz praktycznych zastosowań kluczowe będzie dalsze doskonalenie technik pomiarowych oraz opracowywanie nowych, jeszcze bardziej efektywnych metod analizy i interpretacji danych. Ponadto niezbędne jest dalsze badanie i zrozumienie czynników środowiskowych wpływających na rozwój

i toksyczność złotych alg, co umożliwi opracowanie celniej ukierunkowanych strategii ochrony zdrowia wód oraz zapobiegania szkodliwym zakwitom alg w przyszłości. Przeprowadzona analiza statystyczna danych z monitoringu jakości wód w zbiorniku Czernica i na Kanale Gliwickim wskazuje, że w celu określenia zależności pomiędzy liczebnością złotych alg a parametrami fizyczno-chemicznymi wody konieczne jest dalsze prowadzenie pełnego i ciągłego monitoringu tych parametrów. W wielu przypadkach w obu miejscach pomiarowych brak jest informacji na temat stężenia związków azotu i fosforu, co ma kluczowe znaczenie dla wzrostu glonów.

Niniejszy tekst stanowi krok w kierunku zrozumienia problemu złotych alg w Polsce, oferując wgląd w ich dynamikę i potencjalne zagrożenia dla ekosystemów wodnych. Implementacja zmian wymaga jednak współpracy międzynarodowej oraz standaryzacji metod zbierania i udostępniania danych, co zwiększy skuteczność monitorowania złotych alg i uchroni przed innymi potencjalnymi katastrofami w przyszłości.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Bannon, C.C., Wang, X., Uhlig, S., Samdal, I.A., McCarron, P., Larsen, T.O., Mudge, E.M. (2024), Influence of Biotic and Abiotic Factors on Pymnesin Profiles in Three Strains of *Pymnesium Parvum*, *Algal Research*, 78 (March), 103390, DOI: 10.1016/j.algal.2024.103390.
2. Caron, D.A., Lie, A.A.Y., Buckowski, T., Turner, J., Frabotta, K. (2023), The Effect of pH and Salinity on the Toxicity and Growth of the Golden Alga, *Pymnesium Parvum*, *Protist*, 174(1), 125927, DOI: 10.1016/j.protis.2022.125927.
3. European Commission. Joint Research Centre (2023), An EU Analysis of the Ecological Disaster in the Oder River of 2022: Lessons Learned and Research Based Recommendations to Avoid Future Ecological Damage in EU Rivers, a Joint Analysis from DG ENV, JRC and the EEA. LU: Publications Office, <https://data.europa.eu/doi/10.2760/067386>.
4. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (2023), Procedura monitorowania interwencyjnego *Pymnesium parvum* „ZŁOTEJ ALGI”, [https://orka2.sejm.gov.pl/INT9.nsf/klucz/ATTCRMHB9/\\$FILE/i39033-o2_1.pdf](https://orka2.sejm.gov.pl/INT9.nsf/klucz/ATTCRMHB9/$FILE/i39033-o2_1.pdf).
5. Granéli, E., Bente, E., Roelke, D.L., Hagström, J.A. (2012), The Ecophysiology and Bloom Dynamics of *Pymnesium* Spp, *Harmful Algae*, 14 (February), 260-70, DOI: 10.1016/j.hal.2011.10.024.
6. Hartman, K.J., Wellman, D.I., Kingsbury, J.W., Cincotta, D.A., Clayton, J.L., Eliason, K.M., Jernejcic, F.A., Owens, N.V., Smith, D.M. (2021), A Case Study of a *Pymnesium Parvum* Harmful Algae Bloom in the Ohio River Drainage: Impact, Recovery and Potential for Future Invasions/Range Expansion, *Water*, 13(22), 3233, DOI: 10.3390/w13223233.
7. Instytut Ochrony Środowiska (b.d.-a.), Raport kończący prace zespołu ds. sytuacji w Odrze, <https://ios.edu.pl/wp-content/uploads/2022/12/raport-konczacy-prace-zespołu-ds-sytuacji-w-odrze-2.pdf> (dostęp: 20.05.2024).

8. Larsen, A. (1999), *Prymnesium parvum* and *P. patelliferum* (Haptophyta) – one species, *Phycologia*, 38(6), 541-43, DOI: 10.2216/i0031-8884-38-6-541.1.
9. Liu, S.-Y., Zhao, R.-Z., Qiu, X.-C., Guo, Q. (2022), Optimization analysis to evaluate the relationships between different ion concentrations and *Prymnesium parvum* growth rate, *Water*, 14(6), 928.
10. Manning, S.R., La Claire, J.W. (2010), *Prymnesins: Toxic Metabolites of the Golden Alga, Prymnesium Parvum* Carter (Haptophyta), *Marine Drugs*, 8(3), 678-704, DOI: 10.3390/md8030678.
11. Maredová, N., Altman, J., Kaštovský, J. (2021), The Effects of Macrophytes on the Growth of Bloom-Forming Cyanobacteria: Systematic Review and Experiment, *Sci. Total Environ.*, 792 (October), 148413, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148413.
12. Moreno-Andrés, J., Romero-Martínez, L., Seoane, S., Acevedo-Merino, A., Moreno-Garrido, I., Nebot, E. (2023), Evaluation of Algacide Effectiveness of Five Different Oxidants Applied on Harmful Phytoplankton, *J. Hazard. Mater.*, 452 (June), 131279, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131279.
13. Mousumi, M.A., Tábora-Sarmiento, S., Nash, S., Mayer, G.D., Crago, J., Patiño, R. (2024), Plant-Derived Products Selectively Suppress Growth of the Harmful Alga *Prymnesium Parvum*, *Water*, 16(7), 930, DOI: 10.3390/w16070930.
14. Panek, P. (2024), Monitoring i ocena jednolitych części wód powierzchniowych rzecznych, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska Portal jakości wód powierzchniowych, 6 lutego 2024.
15. Raport, (b.d.), Fish Die-off in the Oder River, August 2022 – Status Report, as of September 30, 2022.
16. Roelke, D.L., Barkoh, A., Brooks, B.W., Grover, J.P., Hambright, K.D., LaClaire, J.W., Moeller, P.D.R., Patino, R. (2016), A Chronicle of a Killer Alga in the West: Ecology, Assessment, and Management of *Prymnesium Parvum* Blooms, *Hydrobiologia*, 764(1), 29-50, DOI: 10.1007/s10750-015-2273-6.
17. Svendsen, M.B.O., Andersen, N.R., Hansen, P.J., Steffensen, J.F. (2018), Effects of harmful algal blooms on fish: Insights from *Prymnesium parvum*, *Fishes*, 3(1), 11.
18. Szlauer-Łukaszewska, A., Ławicki, Ł., Engel, J., Drewniak, E., Ciężak, K., Marchowski, D. (2024), Quantifying a mass mortality event in freshwater wildlife within the Lower Odra River: Insights from a large European river, *Sci. Total Environ.*, 907, 167898.
19. Texas Parks & Wildlife. b.d. Harmful Algal Blooms: Golden Alga. <https://tpwd.texas.gov/landwater/water/environconcerns/hab/ga/> (dostęp: 8.06.2024).
20. Wagstaff, B.A., Pratscher, J., Rivera, P.P.L., Hems, E.S., Brooks, E., Rejzek, M., Todd, J.D., Murrell, J.C., Field, R.A. (2021), Assessing the Toxicity and Mitigating the Impact of Harmful *Prymnesium* Blooms in Eutrophic Waters of the Norfolk Broads, *Environ. Sci. Technol.*, 55(24), 16538-16551, DOI: 10.1021/acs.est.1c04742.
21. Walter, J., b.d. Oder River disaster: What is known about the alga *Prymnesium parvum*? <https://www.igb-berlin.de/en/news/oder-river-disaster-what-known-about-alga-prymnesium-parvum> (dostęp: 7.06.2024).
22. Wang, Y., Zhu, Y., Wang, K., Tan, Y., Bing, X., Jiang, J., Fang, W., Chen, L., Liao, H. (2024), Principles and Research Progress of Physical Prevention and Control Technologies for Algae in Eutrophic Water, *iScience*, 27(6), 109990, DOI: 10.1016/j.isci.2024.109990.
23. Wstępny Raport Zespołu ds. Sytuacji na Rzece Odrze, <https://ios.edu.pl/wp-content/uploads/2022/12/raport-konczacy-prace-zespołu-ds-sytuacji-w-odrze-2.pdf> (dostęp: 20.05.2024).

Monitoring of golden algae in surface waters in Poland – a case study

Abstract: In the summer of 2022, the Oder River experienced Poland's first massive bloom of algae known as "Golden Algae", which caused the death of a vast number of fish on both the Polish and German sides. Approximately 3.3 million dead fish were retrieved from the Oder, totaling 1650 tons in weight. It is estimated that as a result of this ecological disaster, the fish population in the river over a 560 km stretch decreased by 60 % compared to the level before the event. The chapter analyzes the causes and effects of this ecological catastrophe. It discusses the introduced rules for monitoring the presence of golden algae in surface waters in Poland and presents detailed results for the Czernica reservoir and the Gliwice Canal. Statistical tools were used in the work to determine the relationship between the number of algal cells and selected physicochemical properties of the water. The statistical analysis of the monitoring data from the analyzed measurement points indicated that in order to determine the relationship between the number of golden algae and the physicochemical parameters of the water, further full and continuous monitoring of these parameters is necessary.

Keywords: Oder River ecological disaster, golden algae, *Prymnesium parvum*, prymnesins, monitoring of golden algae

Rozdział 25

Metody usuwania substancji złowonnych powstających w procesie kompostowania odpadów organicznych

Patrycja ŻESŁAWSKA, Iwona ZAWIEJA, Małgorzata WORWAĞ

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
patrycja.zeslawska@pcz.pl

Streszczenie: Emisja substancji złowonnych i lotnych związków organicznych podczas procesu kompostowania odpadów organicznych jest zagadnieniem o znaczeniu globalnym. Brak regulacji prawnych oraz kontroli emisji przyczynia się do społecznego sprzeciwu wobec emisji odorantów różnego pochodzenia. Niniejszy rozdział zawiera przegląd stosowanych metod dezodoryzacji, tj.: biologicznych, chemicznych i fizycznych, które mogą być skutecznie stosowane do redukcji związków złowonnych. Szczególną uwagę poświęcono biofiltracji ze względu na jej wysoką skuteczność, niskie koszty oraz prostotę procesu. Zwrócono uwagę na emisję odorów z sektora rolnego. Omówiono potencjalne metody ograniczenia emisji amoniaku pochodzącego z obornika kurzego oraz możliwość jego wykorzystania. Stwierdzono, że istnieje konieczność prowadzenia dalszych badań nad skutecznymi metodami oczyszczania powietrza z odorantów. Podkreślono ponadto, że w celu minimalizacji negatywnego wpływu odorantów na zdrowie, jakość życia ludzi oraz środowisko wskazane jest wprowadzenie regulacji prawnych dotyczących jednoznacznego określenia dopuszczalnego poziomu emisji związków złowonnych do atmosfery.

Słowa kluczowe: kompostowanie, metody dezodoryzacji, odoranty, odpady organiczne, pomiot kurzy, regulacje prawne

Wprowadzenie

Odory to związki stanowiące mieszaninę lotnych substancji chemicznych, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. W skład odorów emitowanych do atmosfery wchodzi takie związki, jak: estry, siarczki, aldehydy, merkaptanty, aminy i inne. Do uciążliwych związków należą również amoniak, skatol, pirydyna, aldehydy, ketony oraz lotne kwasy tłuszczowe.

Obecnie problemem o charakterze globalnym jest emisja odorów, jak również lotnych związków organicznych. Uciążliwość zapachowa i liczba skarg osób ekspozowanych na nieprzyjemne zapachy spowodowały wzrost zainteresowania naukowców kwestią normalizacji uregulowań prawnych dotyczących stężeń, częstotliwości występowania i intensywności emisji substancji złowonnych. W związku z tym konieczne jest opracowanie skutecznej metody eliminacji odorantów, której wdrożenie

będzie zasadne ekonomicznie, jak również korzystne dla środowiska naturalnego (Parzentna-Gabor i in., 2020). Działalność gospodarcza człowieka jest przyczyną powstawania odorantów o różnym składzie chemicznym, co stanowi zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi. Sytuacja wymaga podjęcia działań naprawczych, co nieodłącznie związane jest z koniecznością wprowadzenia niezbędnych, klarownych regulacji prawnych w tym zakresie (Kancelaria Senatu, 2014).

25.1. Regulacje prawne w aspekcie emisji odorantów różnego pochodzenia

Obecnie w Polsce nie ma jednoznacznych norm regulujących kwestie związane z emisją substancji złowonnych do powietrza. Wciąż trwają prace legislacyjne nad rozwiązaniem tego problemu. Uciążliwość zapachowa wynikająca z emisji substancji złowonnych do atmosfery, powstających w procesie kompostowania, może wywoływać sprzeciw społeczny w odniesieniu do funkcjonowania tego typu instalacji (Kancelaria Senatu, 2014). Na potrzebę ustanowienia norm prawnych w Polsce dotyczących kontroli uciążliwości zapachowej wpływa fakt, że ponad połowa skarg, petycji, uwag kierowanych do Wojewódzkiego Inspektoratu Środowiska i Głównego Inspektoratu Środowiska dotyczy zanieczyszczania powietrza z uwzględnieniem substancji złowonnych. Fundamentalnym aktem prawnym regulującym w Polsce zagadnienia związane z oddziaływaniem na środowisko m.in. uciążliwości zapachowych jest ustawa *Prawo ochrony środowiska* z 27 kwietnia 2001 r. (Dz.U. z 2016 r. poz. 627 z późn. zm.). Resort środowiska podejmował szereg inicjatyw legislacyjnych w aspekcie uciążliwości zapachowej, w tym określenia metod oceny jakości zapachowej powietrza zgodnie z artykułem 222 powyższej ustawy. Analiza zarzutów dotyczących poprawności metodyki pomiarowej wynikającej z normy EN13725:2007 „Jakość powietrza – oznaczania stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej” oraz presja społeczna dotycząca zagadnienia spowodowały odstępianie od prac legislacyjnych związanych z jakością zapachową powietrza. W 2008 roku rozpoczęto prace nad projektem ustawy o przeciwdziałaniu uciążliwości zapachowej. Obecna sytuacja ekonomiczno-gospodarcza w kraju oraz przeprowadzone konsultacje warunkują konieczność zastosowania alternatywnych rozwiązań bez wprowadzania nowych uregulowań prawnych. W rezultacie dostosowano istniejące przepisy i wprowadzono nowe obowiązki, nakładając je na działalność samorządów oraz przedsiębiorców. Resort środowiska we współpracy z ministrem gospodarki, Ministerstwem Infrastruktury i Rozwoju oraz Ministerstwem Rolnictwa i Rozwoju Wsi w latach 2013-2014 przeprowadził analizę obowiązujących przepisów, które dotyczyły uciążliwości zapachowej. Analizie poddano m.in. kwestie dotyczące minimalnych odległości zabudowań od gospodarstw rolnych lub zakładów produkcyjnych (Ministerstwo Środowiska, 2016).

25.2. Wybrane źródła pochodzenia odorantów

Odory obecne w powietrzu pochodzą ze źródeł naturalnych oraz antropogenicznych, takich jak procesy przemysłowe, w tym spalanie paliw. Obszary zurbanizowane są źródłem znacznej ilości odorów i stanowią ważny czynnik wpływający na pogorszenie jakości powietrza, gleby i wody. Zapachy i inne zanieczyszczenia powietrza są problemem narastającym, który odnosi się nie tylko do aspektów ekologicznych, ale również społecznych. Składowiska odpadów komunalnych, oczyszczalnie ścieków, zakłady przemysłowe w latach ubiegłych budowane były na obrzeżach miast. Postępująca urbanizacja zmniejsza odległość między zakładami a budynkami mieszkalnymi. Zapachy stały się problemem narastającym i w ciągu ostatniej dekady odnotowano wzrost liczby skarg mieszkańców na występowanie uciążliwych zapachów w powietrzu atmosferycznym. Gospodarka komunalna ze względu na zajmowanie dużych powierzchni (od kilku do kilkunastu hektarów) często uznawana jest za lidera emisji zapachów.

Oczyszczalnia ścieków to sieć połączonych ze sobą systemów technologicznych. Ścieki odprowadzane do oczyszczalni różnią się między sobą właściwościami fizycznymi i chemicznymi, co w rezultacie powoduje generowanie różnych grup zanieczyszczeń powietrza. Z rozkładu węglowodorów powstają takie związki, jak: alkohole, lotne kwasy tłuszczowe, aldehydy. Amoniak powstaje w wyniku rozkładu białek i lipidów. Siarkowodór jest generowany podczas beztlenowego rozkładu białek zawierających siarkę. Procesy rozkładu ryb, odpadów drobiowych, cielęciny powodują emisję etyloaminy, indoloamin, natomiast rozpad warzyw powoduje emisję dwusiarczku węgla i merkaptanów. Przemysły naftowy, garbarski, kosmetyczny czy spożywczy skutkują obecnością szerokiej gamy zapachów oraz prekursorów ich powstawania. Ścieki mogą być mieszkanką wszystkich wyżej wymienionych odpadów. Identyfikacja i oznaczanie powstałych związków chemicznych często okazuje się bardzo złożonym zagadnieniem (Lewkowska i in., 2016).

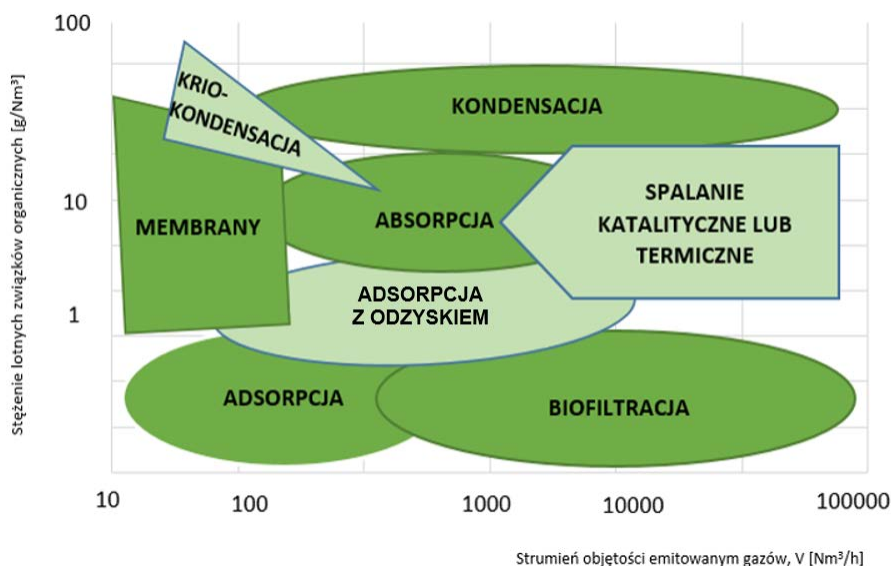
Hodowla zwierząt gospodarskich i wytwarzanie produktów pochodzenia zwierzęcego są podstawą funkcjonowania światowego przemysłu spożywczego i przemysłu rolnego. Popyt na produkty pochodzenia zwierzęcego stale rośnie i prognozuje się wzrost zapotrzebowania w kolejnych latach. Zaspokojenie potrzeb społeczeństwa w tym obszarze jest wyzwaniem dla producentów produktów pochodzenia zwierzęcego, stanowiąc jednocześnie zagrożenie dla środowiska w aspekcie emisji gazów cieplarnianych. Sektor hodowlany jest źródłem około 18 % emisji gazów cieplarnianych w ogólnym bilansie ich produkcji (Hristov i in., 2013). Istotnym zagrożeniem środowiskowym związanym z produkcją zwierzęcą jest emisja uciążliwych substancji złowonnych, w tym amoniaku. Substancje te migrują do powietrza z budynków inwentarskich. Zapachy koncentrują się lokalnie i oddziałują negatywnie na funkcjonowanie okolicznych aglomeracji. Długotrwała ekspozycja na nieprzyjemne zapachy powoduje pogorszenie jakości życia i samopoczucia ludzi (Blanes-Vidal i in., 2012). Rolnictwo i przemysł związany z produkcją rolniczą są głównym

źródłem emisji NH_3 . W 2019 roku zanotowano, że ok. 95 % całkowitej emisji amoniaku pochodziło z sektora rolnego, w tym około 30 % z hodowli trzody chlewnej. Główna emisja amoniaku, wynosząca około 80 %, spowodowana jest składowaniem i nawożeniem pól obornikiem. Stosowanie nawozów azotowych, zawierających azot w postaci związków chemicznych, takich jak mocznik, azotan amonu, azotan wapnia, azotan magnezu i inne, jest źródłem około 20 % emisji amoniaku do atmosfery.

25.3. Stosowane metody dezodoryzacji

Dezodoryzacja jest to proces, który umożliwia usunięcie niepożądanego zapachu. Do głównych metod dezodoryzacji zalicza się (Kennes, Veiga, 2010):

- Metody fizyczne, polegające na usunięciu najbardziej uciążliwych zapachowo substancji. Do metod fizycznych dezodoryzacji zaliczamy np. absorpcję, adsorpcję czy separację gazową.
- Metody biologiczne, które opierają się na wykorzystaniu mikroorganizmów w celu usunięcia niepożądanych substancji. Przykładowe metody to np. biofiltracja, czy dezodoryzacja z wykorzystaniem biopłuczek.
- Metody chemiczne, w których związki uciążliwe zapachowo ulegają przekształceniu do związków bezwonnych lub o niskiej wyczuwalności zapachowej dla człowieka. W dezodoryzacji chemicznej stosuje się takie metody jak spalanie katalityczne czy spalanie termiczne. Na rysunku 25.1 przedstawiono metody dezodoryzacji, których zastosowanie zależy od strumienia objętości emitowanych gazów oraz strumienia lotnych związków organicznych.



Rysunek 25.1. Metody dezodoryzacji (opracowanie własne)

Do rozwiązań technologicznych obiecujących pod względem efektywności procesu należy proces biofiltracji. Biofiltracja jest popularną, stosowaną na świecie od kilkudziesięciu lat, metodą dezodoryzacji gazów. Biofiltracja cechuje się dużą skutecznością, prostotą prowadzenia procesu, niskimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Metoda ta wykorzystywana jest głównie w gospodarce komunalnej m.in. w kompostowaniu, oczyszczaniu ścieków, zagospodarowaniu odpadów oraz rolnictwie i hodowli zwierząt. Oczyszczanie gazów za pomocą biofiltracji opiera się na dwóch głównych procesach, do których należą sorpcja i biodegradacja. Biofiltracja jest metodą wykorzystującą do rozkładu związków złownnych mikroorganizmy heterotroficzne oraz w przypadku związków nieorganicznych mikroorganizmy autotroficzne (Grzelka i in., 2018). Obszar zastosowania procesu biofiltracji jest bardzo szeroki. Istnieje możliwość wykorzystania procesu biofiltracji m.in. w przetwórstwie stałych substancji oleistych, suszarniach drożdży, fabrykach zajmujących się produkcją mączki rybnej, krwi zwierzęcej, wytwórniach pasz, odlewniach, oczyszczalniach ścieków, lakierniach, fermach, ubojniach, wędzarniach, palarniach kawy i kakao (Chmiel, Palica, 2005). Kluczowe w zastosowaniu procesu biofiltracji jest dobranie odpowiedniego złoża wypełniającego biofiltr. Głównym elementem biofiltra jest warstwa materiału porowatego odpowiadającego za filtrację. Najczęściej wybieranymi materiałami przy tworzeniu biofiltra są wypełnienia organiczne, takie jak: kora drzewna, zrębki drzewne, trociny, kompost, torf. Organiczny charakter tych związków powoduje, że są one naturalną pożywką dla mikroorganizmów bytujących w biofiltrze. Najważniejszymi czynnikami, które charakteryzują materiały filtracyjne są m.in.: powierzchnia właściwa, wilgotność, odczyn, porowatość czy spadek ciśnienia związany z przepływem gazów przez złożo filtracyjne. Najistotniejszym czynnikiem jest wilgotność, która powinna wynosić od 40 % do 60 %. Odpowiednia wilgotność przekłada się na aktywność biologiczną mikroorganizmów zasiedlających złożo – zarówno zbyt niska, jak i zbyt wysoka nie jest cechą pożądaną. Przy niskiej wilgotności aktywność mikroorganizmów maleje i stopniowo ustaje, natomiast przy zbyt wysokiej powstają strefy beztlenowe, które zaburzają biooksydację. Nadmierna wilgotność powoduje utratę skuteczności rozkładu związków złownnych. Prowadzi ona do powstania stref beztlenowych, które same w sobie mogą stać się przyczyną emisji związków złownnych. Porowatość jest kluczowym czynnikiem brany pod uwagę przy wyborze materiału wypełniającego złożo, ponieważ wpływa w dużym stopniu na zdolność adsorpcji zanieczyszczeń przez mikroorganizmy (Miller i in., 2018). Natomiast najbardziej optymalny zakres pH wynosi 6-7,5. Z kolei przedział temperatury, powyżej którego aktywność biologiczna spada, to 50 °C - 65 °C. Istotne jest, aby temperatura gazów poddawanych procesowi biofiltracji nie przekraczała 60 °C. W tabeli 25.1 przedstawiono zestawienie przykładowych wypełnień złóż filtracyjnych oraz ich właściwości. Z zawartych w tabeli danych wynika, że zastosowanie kompostu oraz torfu w wypełnieniu złoża biofiltra będzie najefektywniejsze. Zarówno kompost, jak i torf mają dobrą zdolność do przyjmowania wody, zadowalającą pojemność odżywczą

oraz czas użyteczności. Uwzględniając aspekt, jakim jest porowatość materiału filtracyjnego, można stwierdzić, że zasadne jest również stosowanie trocin jako wypełnienia złoża biofiltra.

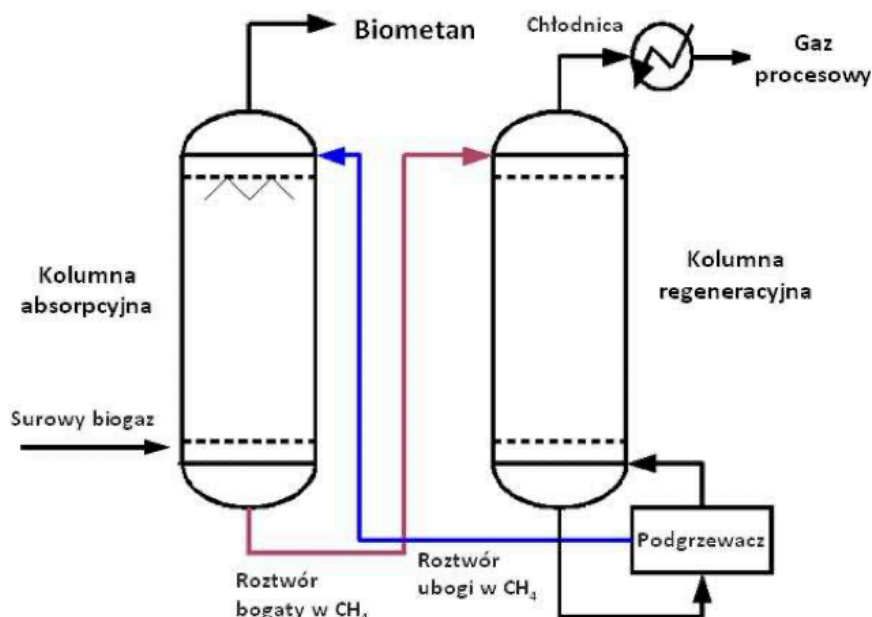
Tabela 25.1. Charakterystyka wybranych materiałów stosowanych jako wypełnienia złóż filtracyjnych (Mcnevi i in., 2000)

Material	Porowatość	Zdolność do przyjmowania wody	Pojemność odżywcza	Czas użyteczności
Torf	średnia	dobra	dobra	dobry
Gleba	zła	dobra	dobra	dobry
Kompost	średnia	dobra	dobra	dobry
Trociny	dobra	średnia	średnia	średni
Słoma	dobra	średnia	zła	zły

Absorpcja jest jedną z metod dezodoryzacji i polega na wyizolowaniu danego związku z powietrza na skrubkach (płuczkach). Niechciany związek może zostać usunięty poprzez rozpuszczanie w wodzie lub poddanie reakcji chemicznej. Stosując zasadę doboru medium, reagującego z niepożądanym związkiem, można np. usunąć zawarty w powietrzu amoniak, wykorzystując kwas siarkowy. Produktem reakcji jest siarczan amonu, który może zostać wykorzystany jako nawóz. W metodzie absorpcji z reakcją chemiczną najczęściej stosowanymi utleniaczami, oprócz ozonu, są nadtlenek wodoru oraz chloran(I) sodu. Absorpcja jest metodą, która nie jest powszechnie stosowana w przypadku usuwania substancji odorowych, charakteryzujących się odmiennymi właściwościami (Kośmider i in., 2002; Szykowska i in., 2009).

Przykładem absorpcji chemicznej jest absorpcja dwutlenku węgla w wodnych roztworach aminy. W większości instalacji stosuje się monoetyloaminę. Chemiczne roztwory posiadające w swoim składzie aminy charakteryzują się wysokim stopniem absorbowania dwutlenku węgla. Do zastosowania chemicznej absorpcji niezbędne jest doprowadzenie wysokotemperaturowego ciepła (około 160 °C). Zastosowanie tej metody pozwala na otrzymanie biometanu zawierającego nawet 99,4 % metanu (Kamiński, 2024). Na rysunku 25.2 przedstawiono schemat obrazujący absorpcję chemiczną opartą na technologii płuczki aminowej. Biogaz wprowadzany jest do kolumny adsorpcyjnej, gdzie przepływa z dołu do góry, jednocześnie roztwór absorbujący zanieczyszczenia zawierający aminy przepływa z góry na dół, tworząc przepływ przeciwpływu. Zastosowanie takiego przepływu jest korzystne, ponieważ pozwala zmniejszyć ilość użytego rozpuszczalnika, dzięki czemu zwiększa się efektywność procesu. W kolumnie absorpcyjnej zachodzi wymiana gazów. Dwutlenek węgla z biogazu absorbowany jest przez roztwór aminy w niskich temperaturach (do 50 °C) i następnie po opuszczeniu kolumny absorpcyjnej kierowany jest do kolumny regeneracyjnej, gdzie poddany jest procesowi wysokotemperaturowemu.

W przypadku zastosowania absorpcji chemicznej straty metanu oscylują w granicach poniżej 0,1 %.

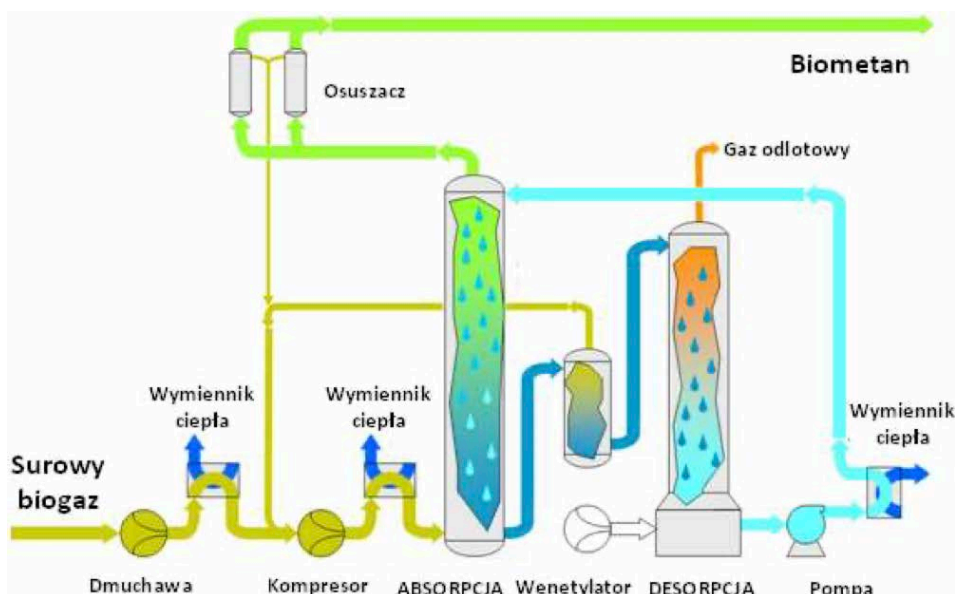


Rysunek 25.2. Płuczka aminowa (Mroczkowski, Seiffert, 2011)

Fizyczna absorpcja wykorzystuje różnice rozpuszczalności w wodzie pomiędzy dwutlenkiem węgla a metanem. Technologia wodna jest najczęściej stosowana ze względu na niskie koszty inwestycyjne. Proces nie wymaga dostarczenia substancji chemicznych oraz ciepła. Zastosowanie płuczek wodnych zakłada odzysk ciepła oraz zminimalizowanie wykorzystania wody. Uproszczony schemat technologii zastosowania płuczki wodnej przedstawiono na rysunku 25.3. Proces rozpoczyna się od sprężenia biogazu i dostarczenia go do kolumny absorpcyjnej. Następnie biogaz przepływa przeciwnieprądowo względem rozpuszczalnika od dołu ku górze. W procesie uzdatniania biogazu za pomocą absorpcji biometan wydziela się w górnej części kolumny. Woda z dwutlenkiem węgla i siarkowodór kierowane są do płuczki, gdzie następuje obniżenie ciśnienia. Etap ten obrazuje odzysk metanu, który wykazuje rozpuszczalność w wodzie. W następnym kroku dochodzi do desorpcji. Woda płuczająca jest regenerowana, a powstałe gazy usuwane są za pomocą powietrza. Następnie, w końcowym etapie, gaz jest osuszany. Zastosowanie fizycznej absorpcji pozwala na uzyskanie biogazu o zawartości 98 % metanu.

Kolejną z metod dezodoryzacji jest adsorpcja. Adsorpcja to proces, w którym substancje złozone zatrzymywane są na powierzchni i wewnątrz adsorbentu. Jest zjawiskiem powierzchniowym, które występuje na granicy zetknięcia się dwóch faz (Antoniewicz, 2017). Metoda ta opiera się na sorpcji powierzchniowej, która

polega na wiązaniu się z powierzchnią cząsteczkami ciekłymi przez cząsteczki stałe (adsorbent).



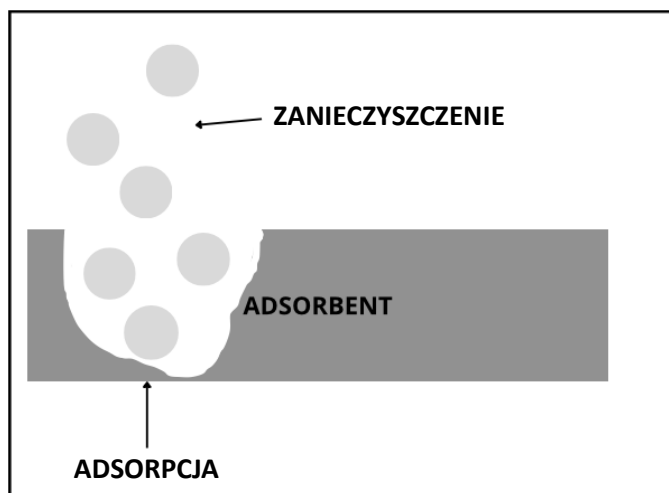
Rysunek 25.3. Płuczka wodna (Mroczkowski, Seiffert, 2011)

Technologie dezodoryzacji opierają się na dwóch podstawowych rodzajach adsorpcji (Dudek, Kowalska-Włodarczyk, 2014):

- Chemicznej – adsorbent wiąże się z adsorbentem, poprzez wykorzystanie sił międzycząsteczkowych typu chemicznego. Chemisorpcja najczęściej jest procesem nieodwracalnym.
- Fizycznej – adsorbent wiąże się z adsorbentem dzięki siłom van der Waalsa. Adsorpcja fizyczna jest procesem egzotermicznym, odwracalnym w podwyższonej temperaturze.

Na rysunku 25.4 przedstawiono proces adsorpcji zanieczyszczeń z powietrza.

Jako adsorbenty można wykorzystać węgiel aktywny, tlenki glinu, żele krzemionkowe, które charakteryzują się dobrze rozwiniętą nierówną powierzchnią właściwą. Wysoko rozwinięta powierzchnia właściwa powoduje wrażliwość na obecne w oczyszczanym gazie zanieczyszczenia występujące w formie stałej. Należy jednak zaznaczyć, że istnieje możliwość zatykania porów w strukturze adsorbentu przez ten rodzaj zanieczyszczeń, w wyniku czego obserwowane jest zmniejszenie powierzchni styku (Wysocka i in., 2019). Do najważniejszych parametrów opisujących dany adsorbent należy wielkość porów i powierzchnia właściwa. Główny podział adsorbentów obejmuje trzy typy strukturalne, opierające się na wielkości porów (tab. 25.2).



Rysunek 25.4. Proces adsorpcji zanieczyszczeń z powietrza (Dudek, Kowalska-Włodarczyk, 2014)

Tabela 25.2. Podział adsorbentów stałych ze względu na wielkość porów (Dudek, Kowalska-Włodarczyk, 2014)

Typ adsorbentu	Promień efektywny porów [nm]	Przykłady adsorbentów
mikroporowaty	< 2	zeolity, węgle aktywne
mezoporowaty	2-50	żele krzemionkowe
makroporowaty	> 50	tlenki metali

Proces spalania jest skuteczną metodą eliminacji związków złoconnych. Obecnie w aspekcie spalania można wyróżnić dwie techniki, wykorzystujące spalanie termiczne i spalanie katalityczne. Spalanie termiczne polegające na utlenianiu palnych gazów i odorantów wymaga podgrzania gazów w piecu, w mieszaninie z powietrzem lub tlenem, w wysokiej temperaturze w zakresie od 650 °C do 800 °C. Spalanie katalityczne polega na utlenianiu gazów na powierzchni katalizatora. Sposób ten pozwala uzyskać taki sam poziom spalania jak przy zastosowaniu niższej temperatury, a efektem jest mniejsze zużycie paliwa (Ministerstwo Środowiska, 2016).

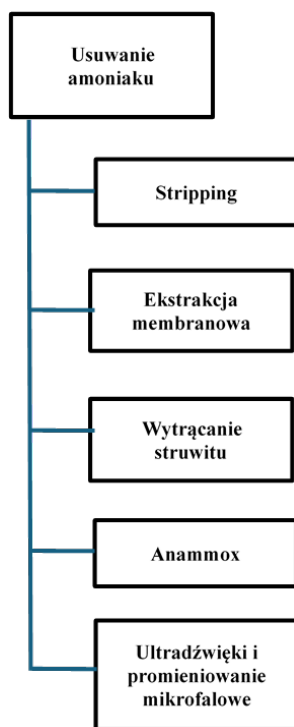
Proces kondensacji polega na zmianie stanu nasycenia gazowego na ciekły przy zastosowaniu obniżonej temperatury lub podwyższonego ciśnienia. Metoda ta zbieżna jest z procesem absorpcji i adsorpcji pod względem wydzielenia danego związku złoconnego z mieszaniny gazów. Kondensacja jest kluczowa w wielu procesach, takich jak np. fermentacja czy oczyszczanie gazów. W procesie fermentacji powstają lotne związki organiczne (LZO) oraz para wodna. Zastosowanie kondensacji pozwala na odzysk cennych produktów ubocznych, jak również zapobiega emisji

substancji szkodliwych i złownnych do atmosfery. W procesie oczyszczania gazów kondensacja jest wykorzystywana, aby wychwycić, zneutralizować bądź usunąć zanieczyszczenia ze strumienia gazu. Kondensację z powodzeniem można zastosować w oczyszczaniu biogazu, który charakteryzuje się obecnością związków takich jak siarkowodór, amoniak czy siloksany (Sarbak, 2014).

25.4. Eliminacja odorów wydzielanych podczas stabilizacji pomiotu kurzego

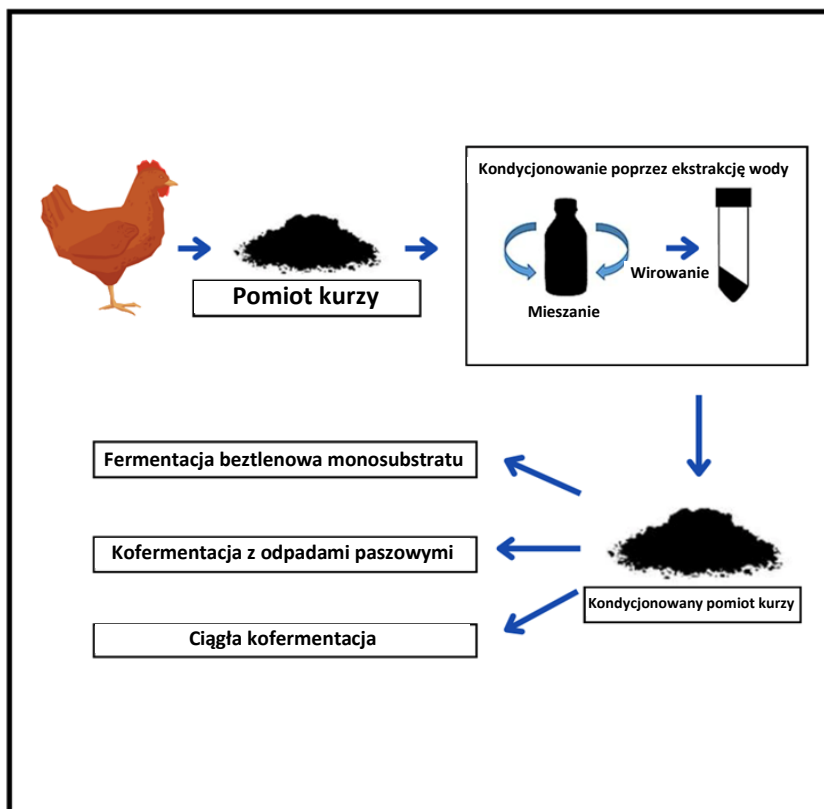
Globalna gospodarka żywieniowa kształtowana jest przez zmieniające się wzorce konsumpcji. Tendencja wzrostowa spożywania produktów pochodzenia zwierzęcego jest zauważalna szczególnie w dynamicznym wzroście światowej produkcji mięsa drobiowego. Sektor rolny bazujący na hodowli drobiu przyczynia się do znacznej emisji odorów oraz produkcji obornika. Zrównoważone unieszkodliwienie tak dużych uzysków obornika jest możliwe jedynie przy odpowiednim ponownym jego zagospodarowaniu. W Polsce i na świecie obserwuje się wzrost liczby ferm drobiowych. Hodowla skupia się głównie na produkcji jaj (drób nieśny) oraz mięsa (brojlery). Ponadto zauważalna jest przewaga hodowli drobiu kurzego, która wynosi blisko 90 % w całkowitej hodowli drobiu (Windhorst, 2006). Na rysunku 25.5 przedstawiono metody wpływające na zmniejszenie emisji amoniaku, stanowiącego główne i problematyczne zanieczyszczenie emitowane do atmosfery w efekcie składowania pomiotu kurzego.

Stripping jest najczęściej stosowaną metodą usuwania amoniaku. Amoniak odzyskiwany jest z gazu przez adsorpcję do kwasu siarkowego. Zastosowanie procesów membranowych, do których należą np. osmoza czy osmoza odwrócona, wykazało potencjał odzysku amoniaku ze ścieków. Zastosowane membrany hydrofobowe działają na zasadzie bariery pomiędzy dwoma fazami – substancjami bogatymi w azot i roztworem absorbującym. Porowatość membran umożliwia absorpcję gazu i przenoszenie amoniaku będącego w fazie gazowej. Amoniak odzyskiwany jest w kwaśnym roztworze absorbującym, który obecny jest we włóknach membran. Inną metodą odzyskiwania amoniaku jest wytrącanie struwitu. Wytrącanie struwitu wykorzystywane jest w procesie oczyszczania końcowego ścieków z fosforanów. Jednak w zależności od konkretnych wymagań wytrącanie struwitu może być zastosowane również w usuwaniu amoniaku lub fosforu. Natomiast zastosowanie metody anammox polega na wykorzystaniu bakterii chemolitycznych *Planctomycetes*I, które przekształcają amoniak w gaz azotowy i niewielkie ilości azotanów. Anammox w połączeniu z azotowaniem, czyli tlenowym tworzeniem azotynu z amoniaku, pozwala wydajnie usunąć amoniak. Wykorzystanie ultradźwięków wraz z wysoką temperaturą polega na przekształceniu cząsteczek amoniaku w azot i wodór poprzez pirolizę. Zastosowanie ultradźwięków wpływa na zwiększoną solubilizację materii organicznej, która zwiększa jej biodostępność.



Rysunek 25.5. Metody wpływające na zmniejszenie emisji amoniaku (Fuchs i in., 2018)

Niewłaściwe i niekontrolowane gospodarowanie pomiotem kurzym powoduje niepożądane konsekwencje, do których można zaliczyć m.in.: zanieczyszczenie wód gruntowych, emisję związków złoonych i gazów cieplarnianych do atmosfery, pogorszenie struktury biologicznej środowiska naturalnego (Böjti i in., 2017). Kurczaki hodowlane spożywają w swojej diecie duże ilości białka i substancji bogatych w azot. Przekształcenie azotu zawartego w pokarmie jest nieefektywne i wydalone jest aż 50 %-80 % tego pierwiastka. W związku z tak dużymi wartościami wydalanego azotu obornik kurzy jest bogaty w substancje azotowe i inne składniki odżywcze. Czynniki wpływające na skład obornika to rodzaj hodowanego drobiu, skład paszy i zawartość w niej składników odżywczych. Na rysunku 25.6 przedstawiono metody stabilizacji pomiotu kurzego z uwzględnieniem procesu kondycjonowania. Schemat uwzględnia proces kondycjonowania polegający na ekstrakcji prowadzącej do wydzielenia fazy ciekłej i stałej. Stosowana metoda kondycjonowania ma szereg zalet, do których należą niska kosztocłoność i prostota. Frakcja składająca się z cząsteczek stałych, po oddzieleniu w wirówce lub poprzez wykorzystanie sedymentacji, nadaje się do wykorzystania jako substrat w biogazowniach. Zastosowanie kofermentacji pomiotu kurzego z odpadami paszowymi poprawia stosunek C/N w podłożu.



Rysunek 25.6. Metody stabilizacji pomiotu kurzego (Böjti i in., 2017)

Podsumowanie

Zmniejszenie emisji substancji złowonnych i lotnych związków organicznych, powstających w procesie kompostowania odpadów organicznych, jest obecnie istotnym problemem badawczym. Brak jednoznacznych uregulowań prawnych oraz kontroli emisji wzbudza sprzeciw społeczny i wymaga działań naprawczych. Stosowane powszechnie metody dezodoryzacji, m.in. proces biofiltracji, stanowią skuteczne narzędzie ograniczenia emisji substancji złowonnych. W przypadku odpadu, jakim jest pomiot kurzy, metody te wymagają jednak optymalizacji, tj. doboru najkorzystniejszych warunków procesowych warunkujących uzyskanie wysokiej efektywności procesu, zwłaszcza w aspekcie usuwania amoniaku. Ponadto skojarzenie procesów jednostkowych może wpłynąć na wzrost efektywności dezodoryzacji.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Antoniewicz, A. (2017), Zastosowanie olfaktometrii do oceny skuteczności oczyszczania powietrza metodami adsorpcyjnymi. W: Z. Lendzion-Bieluń, D. Moszyński (red.), *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej*, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin, 14-23.
2. Blanes-Vidal, V., Suh, H., Nadimi, E.S., Løfstrøm, P., Ellermann, T., Andersen, H.V., Schwartz, J. (2012), Residential exposure to outdoor air pollution from livestock operations and perceived annoyance among citizens, *Environ. Inter.*, 40, 44-50.
3. Böjti, T., Kovács, K.L., Kakuk, B., Wirth, R., Rákhely, G., Bagi, Z. (2017), Pretreatment of poultry manure for efficient biogas production as monosubstrate or co-fermentation with maize silage and corn stover, *Anaerobe*, 46, 38-45.
4. Chmiel, K., Palica, M. (2005), Modelowanie procesu biofiltracji, *Rocz. Ochr. Środ.*, 7, 143-171.
5. Dudek, L., Kowalska-Włodarczyk, M. (2014), Pragmatyczne podejście do adsorpcji w skałach łupkowych złóż typu shale gas, *Nafa-Gaz*, 70(7), 416-424.
6. Fuchs, W., Wang, X., Gabauer, W., Ortner, M., Li, Z. (2018), Tackling ammonia inhibition for efficient biogas production from chicken manure: Status and technical trends in Europe and China, *Renew. Sustain. Ener. Rev.*, 97, 186-199.
7. Grzelka, A., Pawnuk, M., Sówka, I., Miller, U. (2018), Analiza wybranych materiałów złóż biofiltracyjnych. W: J. Kuropka, K. Gaj, I. Sówka (red.), *Aktualne problemy w inżynierii i ochronie atmosfery*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 82-89.
8. Hristov, A.N., Oh, J., Firkins, J.L., Dijkstra, J., Kebreab, E., Waghorn, G., Makkar, H.P.S., Adesogan, A.T., Yang, W., Lee, C. (2013), Mitigation of methane and nitrous oxide emissions from animal operations: I. A review of enteric methane mitigation options, *J. Animal Sci.*, 91(11), 5045-5069.
9. Kamiński, A. (2024), Analiza porównawcza różnych technologii oczyszczania biogazu, *GWITS*, 23-32, DOI: 10.15199/17.2024.5.5.
10. Kancelaria Senatu (2014), Regulacje prawne dotyczące przeciwdziałania uciążliwościom zapachowym (odorum) w wybranych krajach Unii Europejskiej.
11. Kennes, C.H., Veiga, M.C. (2010), Technologies for the abatement of odours and volatile organic and inorganic compounds, *Chem. Eng. Trans.*, 23, 1-6.
12. Kośmider, J., Mazur-Chrzanowska, B., Wyszyński, B. (2002), *Odory*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
13. Lewkowska, P., Cieślík, B., Dymerski, T., Konieczka, P., Namieśnik, J. (2016), Characteristics of odors emitted from municipal wastewater treatment plant and methods for their identification and deodorization techniques, *Environ. Res.*, 151, 573-586.
14. McNevid, D., Barford, J. (2000), Biofiltration as an odour abatement strategy, *Biochem. Eng. J.*, 5(3), 231-242.
15. Miller, U., Pawnuk, M., Nych, A., Sówka, I. (2018), Wstępna ocena wpływu zapachu własnego wybranych materiałów stosowanych w biofiltracji na efekty dezodoryzacji. W: J. Kuropka, K. Gaj, I. Sówka (red.), *Aktualne problemy w inżynierii i ochronie atmosfery*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 136-143.
16. Ministerstwo Środowiska (2016), *Kodeks przeciwdziałania uciążliwości zapachowej*.
17. Mroczkowski, P., Seiffert, M. (2011), Oczyszczanie i zatłaczanie biogazu na przykładzie Niemiec. Możliwość wdrożenia technologii w Polsce, http://www.cire.pl/pliki/2/Mroczkowski_Seiffert_oczyszczanie_biometanu.pdf (dostęp: 21.07.2024).

18. Parzentna-Gabor, A., Barbusiński, K., Kasperczyk, D. (2020), Usuwanie odorów i lotnych związków organicznych w kompaktowych bioreaktorach trójfazowych. W: K. Pikoń, M. Bogacka (red.), *Współczesne problemy inżynierii środowiska i energetyki*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 123-130.
19. Sarbak, Z. (2014), Bezpieczeństwo odorowe środowiska, *Edukacja dla Bezpieczeństwa, Przegląd Naukowo-Metodyczny*, 4(25), 151-171.
20. Szyrkowska, M., Wojciechowska, E., Węglińska, A., Paryjczak, T. (2009), Odory. Aktualny problem w ochronie środowiska, *Przem. Chem.*, 88(6), 712-720.
21. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz.U. 2001 Nr 62 poz. 627, z późn. zm.).
22. Windhorst, H.W. (2006), Changes in poultry production and trade worldwide, *World's Poultry Sci. J.*, 62(4), 585-602.
23. Wysocka, I., Gębicki, J., Namieśnik, J. (2019), Technologies for deodorization of malodorous gases, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26, 9409-9434.

Methods for removing odour substances resulting from composting organic waste

Abstract: The emission of odorous substances and volatile organic compounds during the composting of organic waste is an issue of global importance. The lack of legal regulations and emission control contributes to social opposition to the emission of odorants of various origins. This chapter presents deodorization methods: biological, chemical and physical, which can be effectively used to reduce odorous compounds. Particular attention is paid to biofiltration, due to its high efficiency, low costs and simplicity of the process. Attention is paid to the emission of odors from the agricultural sector. Potential methods of reducing ammonia emissions from chicken manure and the possibility of its use are discussed. It was stated that there is a need for further research on effective methods of air purification from odorants. It was also emphasized that in order to minimize the negative impact of odorants on human health, quality of life and the environment, it is advisable to introduce legal regulations regarding the unambiguous definition of the permissible level of odorous compounds emission.

Keywords: chicken manure, composting, deodorization methods, legal regulations, odorants, organic waste

Rozdział 26

Wpływ aktywacji elektromagnetycznej na właściwości wody

Przemysław SZYMANEK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
przemyslaw.szymanek@pcz.pl

Streszczenie: Przedstawiono podstawowe parametry wzbudnika elektromagnetycznego i zachodzące procesy w komorze reakcyjnej, umożliwiające zmianę właściwości wody. Opisane parametry pozwalają na dostosowanie procesu aktywacji do produktu poddanego procesowi, co umożliwia uzyskanie zakładanych wyników. Utylizacja produktów wymaga innego podejścia do procesu aktywacji elektromagnetycznej. Innego zaś podejścia wymaga komponowanie nowych produktów, w tym nanoproduktów.

Słowa kluczowe: aktywacja elektromagnetyczna, wzbudnik elektromagnetyczny

Wprowadzenie

Wzbudnik elektromagnetyczny, który jest głównym elementem młyna elektromagnetycznego, jest urządzeniem trójfazowym. Zastosowania dla młyna elektromagnetycznego to przede wszystkim rozdrabnianie materiałów antropogenicznych zarówno kopalnych, jak i materiałów antropogenicznych po procesach termicznych czy chemicznych. Dodatkowym ważnym aspektem poddawania materiałów ciekłych i stałych obróbce elektromagnetycznej jest fakt ich aktywacji. Pozwala to na zwiększenie reaktywności materiałów mielonych poddanych oddziaływaniu pola elektromagnetycznego. Mielenie polega na wywieraniu nacisku na kawałki mielonego produktu. W większości metod mielenia nacisk wywierany jest przez grawitacyjny spadek ciężkich elementów lub siły odśrodkowe, działania udarowe oraz wibracyjne, wytwarzające siły mechaniczne podczas szybkich uderzeń. Metody strumieniowe umożliwiają zderzenia strugi cząstek rozdrabnianych z elementami celowo rozmieszczonymi na drodze tej strugi. W niektórych metodach mielenia oddziaływanie elementów mielących na ultradrobne kawałki ogranicza poduszka powietrzna, jaka tworzy się na powierzchni nacierającej, zmieniająca kierunek ruchu kawałka rozdrabnianego na styczny do powierzchni elementu mielącego, uniemożliwiając rozbicie na mniejsze części (Szymanek, 2008).

Młyn elektromagnetyczny jest połączeniem metod opisanych powyżej. Wykorzystuje zderzenia, siłę odśrodkową, oddziaływania udarowe, ciśnienie wytworzone w komorze wskutek odparowywania wody z kapilar mielonego materiału, jak również

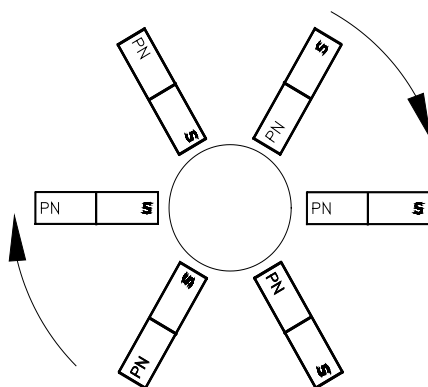
aktywację elektromagnetyczną. Jedną z zalet młyna elektromagnetycznego jest możliwość doboru wielkości elementów mielących, w zależności od wielkości produktu początkowego i zakładanych efektów mielenia. Duża ilość małych elementów poruszająca się z dużą prędkością w komorze mielenia umożliwia wielokrotne uderzenia o struktury ultradrobnych kawałków substancji mielonej z minimalnym wpływem poduszki powietrznej.

26.1. Budowa młyna elektromagnetycznego

Elementami mielącymi w młynie elektromagnetycznym są mielniki w postaci pręcików wykonanych z materiału ferromagnetycznego. W materiale ferromagnetycznym występuje zwiększenie indukcji pola magnetycznego, przez co staje się on dipolem magnetycznym (magnesem o dwóch biegunach). Taki element przyciągany jest przez pole magnetyczne z określoną siłą, proporcjonalną do wartości indukcji tego pola. Jeżeli pole magnetyczne zmieni swój kierunek, to element ferromagnetyczny też będzie podążał za tą zmianą. Ferromagnetyczne elementy mielące będą podążały za zmianami linii sił pola i będą poruszały się tak jak pole. W tym celu komora robocza młyna wykonana jest w kształcie walca, co umożliwia ruch obrotowy pola magnetycznego poprzecznego do osi walca, wytwarzanego przez obracający się układ magnesów rozmieszczonych promieniście wokół pobocznicy walca komory (Sosiński, 2006). Dlatego najważniejszym urządzeniem do wytworzenia pola wirującego, wypełniającego całą przestrzeń wewnętrzną jednakowym wirującym polem magnetycznym jest wzbudnik z biegunami jawnymi. W tym przypadku uzwojenie nie jest umieszczone w żłobkach, jak w przypadku silnika elektrycznego, lecz na rdzeniach biegunów jawnych wykonanych z blach transformatorowych w celu uniknięcia strat spowodowanych przez indukowane prądy wirowe (Smekal, 1942; Sosiński, 2006).

Znany jest również fakt, iż gęstość energii pola magnetycznego jest proporcjonalna do kwadratu wartości indukcji pola magnetycznego. Zjawiska te pozwalają wytworzyć w komorze roboczej wykonanej ze stali austenitycznej magnetyczne pole wirujące o możliwie największej wartości indukcji, co przekłada się na uzyskanie największej gęstości energii pola magnetycznego. Warunki takie mogą być spełnione w przypadku obliczenia właściwych proporcji parametrów elektrycznych i geometryczno-magnetycznych konstrukcji wzbudnika (Sosiński, 2006).

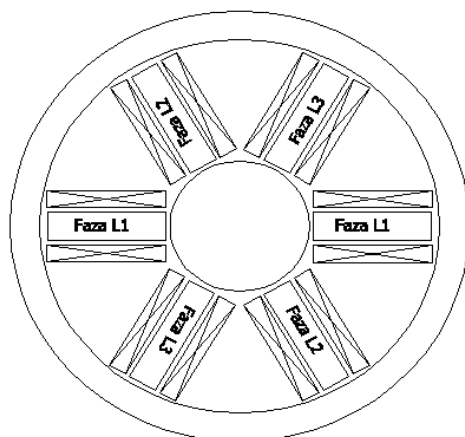
W przypadku stosowania zasilania trójfazowego optymalnym rozwiązaniem jest zastosowanie sześciu biegunów, po dwa na jedną fazę (rys. 26.1). Uzwojenia znajdujące się na przeciwległych rdzeniach biegunów połączone są szeregowo lub równolegle i zasilane są z tej samej fazy sieci zasilającej, w konfiguracji gwiazdy lub trójkąta. W tym przypadku wzbudnik stanowi symetryczne obciążenie sieci o charakterze indukcyjnym ze stosunkowo niskim współczynnikiem mocy (Sosiński, 2006).



Rysunek 26.1. Obracający się układ magnesów do wytwarzania wirującego pola magnetycznego (Sosiński, 2006)

Tak przygotowany układ napięć wymusza symetryczne przepływy prądów w uzwojeniach biegunów. Wytworzenie sinusoidalnie zmiennego pola magnetycznego w rdzeniu biegunów wzbudnika, którego linie sił pola zamykają się poprzez obszar wewnętrzny i jarzmo zewnętrzne wzbudnika, możliwe jest dzięki przesunięciu względem siebie cewek o 120° . Przesunięcie to pozwala na uzyskanie pola o największej indukcji, które wiruje w obszarze wewnętrznym wzbudnika (Sosiński, 2006; Szymanek, 2008).

Tak wykonany wzbudnik młyna elektromagnetycznego pozwala uzyskać bardzo burzliwy i gwałtowny proces, do którego dochodzi w komorze roboczej. Otrzymuje się w ten sposób bardzo reaktywny produkt o wymaganych wielkościach ziaren. W celu zyskania wysoko efektywnego, opisanego powyżej procesu, należy spełnić warunki właściwego doboru parametrów wzbudnika i komory roboczej (Sosiński, 2006; Szymanek, 2008). Na rysunku 26.2 przedstawiono trójfazowe uzwojenia wzbudnika z biegunami jawnymi do wytwarzania poprzecznego pola wirującego.



Rysunek 26.2. Trójfazowe uzwojenia wzbudnika z biegunami jawnymi do wytwarzania poprzecznego pola wirującego (Sosiński, 2006; Szymanek, 2008)

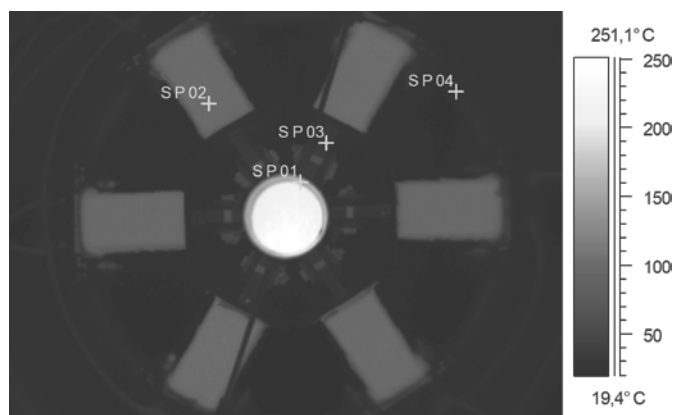
Podstawowe elementy konstrukcyjne młyna elektromagnetycznego to (Sosiński, 2006; Szymanek, 2008):

- trójfazowy, jawnobiegunowy wzбудnik (induktor) pola wirującego o jednej parze biegunów;
- rura z materiału niemagnetycznego (np. tytanowa lub specjalnej stali austenitycznej), usytuowana wewnątrz wzbudnika, stanowiąca komorę roboczą;
- mielniki ferromagnetyczne, umieszczone w komorze roboczej, w przestrzeni działania wirującego pola elektromagnetycznego, tworzące strefę aktywną urządzenia.

26.2. Wyznaczenie rozprężu ciepła

Energia cieplna wydziela się w elementach konstrukcji młyna elektromagnetycznego oraz w obszarze komory roboczej podczas procesu mielenia, który jest energią strat. Tylko część tej energii, wytworzonej w komorze podczas zderzeń i tarcia między mielnikami, mielnikami i nadawą oraz rurą i mielnikami, może zostać pozytywnie wykorzystana w celu uaktywnienia produktu lub jego dosuszenia. Duża gęstość prądowa powoduje wydzielanie dużych ilości energii cieplnej. Rdzeń biegunów i jarzmo nagrzewa się od prądów wirowych w wyniku blachowania, którego nie można w sposób całkowity wyeliminować. Nagrzewanie rury komory roboczej wynika z faktu dużej wartości indukcji pola magnetycznego. Kolejnym elementem strat ciepła są mielniki, które podczas zderzeń nagrzewają komorę roboczą, siebie i materiał poddawany obróbce w młynie. Świadczy to o tym, że mielniki są źródłem ciepła, a rura odbiera od nich ciepło i poprzez przewodzenie i konwekcję oddaje ciepło do otoczenia. Należy jednak wziąć pod uwagę to, że ciepło uzyskane wskutek tarcia może być odbierane przez materiał mielony od mielników. W przypadku szybkiej, kilkudziesięciosekundowej obróbki porcji tego materiału temperatura mielników nie zdąży wrosnąć zbyt wysoko, a ciepło wydzielone zostanie wyniesione z komory z produktem mielenia. Należy zatem projektować urządzenie zapewniające wysokie wydajności z bardzo dużą efektywnością. Wówczas sprawność urządzenia będzie duża, a koszt jednostkowy objętości produktu będzie minimalny. Na rysunku 26.3 przedstawiono termogram nagrzewania się elementów konstrukcyjnych wzbudnika elektromagnetycznego.

Cewki z rdzeniem osiągaają temperaturę między 80 °C a 120 °C. W komorze roboczej młyna temperatura osiąga nawet 250 °C. W tym przypadku komora jest wypełniona mielnikami, a czas pracy młyna to 5 min.



Rysunek 26.3. Termogram elementów młyna elektromagnetycznego (Sosiński, 2006)

26.2.1. Aktywacja elektromagnetyczna

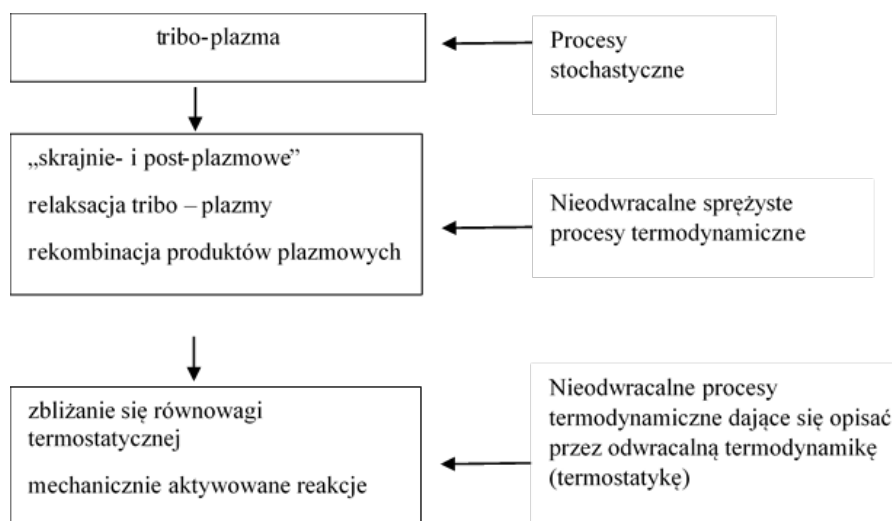
Termin „aktywacja mechaniczna” został wprowadzony przez Smekala, który uważał ją za proces powodujący wzrost reaktywności substancji, która sama pozostaje niezmienna. Stwierdzając zmianę składu lub struktury materiału poddanego aktywacji, należy uważać ją za reakcję mechanochemiczną (Smekal, 1942). Wynika z tego, iż aktywacja mechaniczna poprzedza reakcję i nie ma wpływu na dalszy jej przebieg. Innym podejściem będzie rozpatrywanie procesu aktywacji elektromagnetycznej z wykorzystaniem wzbudnika wirującego pola. Można w tym procesie wyznaczyć kilka faz reakcji. Zakłada się, że reakcja zachodzi, zanim obróbka mechaniczna zostanie wykryta poprzez wzbudzenie termiczne, i dlatego jest funkcją temperatury reakcji. Zastosowanie obróbki w młynie elektromagnetycznym, gdzie wstępuje również energia mechaniczna oddziaływania mielników na materiał poddawany procesom aktywacji, daje znaczny wzrost reakcji w ciele stałym i można to uznać za drugą fazę procesu. Po przejściu zwiększonej fazy wzrostu szybkości reakcji okazuje się ona stała przy niezmiennych warunkach zewnętrznych i jest to trzecia faza procesu. Ostatnia, czwarta faza zmniejszenia szybkości reakcji następuje po przerwaniu procesu. Podczas aktywacji elektromagnetycznej duże znaczenie ma energia mechaniczna, która powoduje wiele procesów wzbudzania charakteryzujących się różnymi czasami relaksacji. Procesy te związane są ze stanami energetycznymi związków. Niemiecki uczoney Thiessen zaproponował model mechanochemii, model magma-plazma. Zgodnie z tym modelem w punkcie styku zderzających się drobin uwalniają się ogromne ilości energii. Energia ta odpowiada za utworzenie szczególnego stanu, który charakteryzuje się emisją wzbudzonych fragmentów ciała oraz elektronów i fotonów w ciągu krótkiego okresu. Powierzchnia stykających się ciał jest nieuporządkowana, a temperatura lokalnie może być bardzo wysoka. Rozważania takie doprowadziły do ważnego wniosku, że reakcje te nie przebiegają wg jednego mechanizmu. Wniosek ten jest poprawny dla materiałów poddanych

aktywacji mechanicznej i elektromagnetycznej. Thiessen wskazał na istotność klasyfikacji reakcji tribo-chemicznych zgodnie z procesem wzbudzającym, zapoczątkowującym poszczególne reakcje, i podzielił te procesy wg ich przebiegu w czasie. Uwzględniając takie podejście, dochodzimy do modelu hierarchiczności, w którym najbardziej wzbudzone stany, mające najkrótsze czasy wzbudzenia, znajdują się na początku, a liczne inne stany włączane są zgodnie z ich czasową kolejnością występowania w fazie rozproszonej. W tabeli 26.1 przedstawiono czasy relaksacji procesów wzbudzenia (Smekal, 1942) w mechanicznie aktywowanych ciałach stałych.

Tabela 26.1. Czas relaksacji procesów wzbudzenia w mechanicznie aktywowanych ciałach stałych (Juhasz, 1993)

Proces wzbudzający	Czas relaksacji
Naprężenie udarowe	$> 10^{-6}$ s
Tryboplazma	$< 10^{-7}$ s
Wylądowanie gazowe	$\sim 10^{-7}$ s
Gorące punkty	$10^{-3} - 10^{-4}$ s
Lądowanie elektrostatyczne	$10^2 - 10^5$ s
Emisja egzoelektronów	$10^{-6} - 10^5$ s
Tryboluminescencja	$10^{-7} - 10^3$ s
Defekt sieci	$10^{-7} - 10^6$ s
Ruch dyslokacyjny	10^5 cm s ⁻¹
Drgania sieci	$10^{-9} - 10^{-10}$ s
Tworzenie się pęknięć	$10 - 10^3$ cm s ⁻¹
Nowa powierzchnia	dla $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa: $1 - 10^2$ s
Czas życia wzbudzonych stanów metastabilnych	dla 10^5 Pa: $< 10^{-6}$ s
	10^{-3} s
	10^{-2} s

Czynnikiem wpływającym na efektywność młynów elektromagnetycznych i ich szerokie spektrum działania jest to, że oprócz procesu mielenia następuje proces aktywacji. W zależności od procesu, w którym stosuje się młyn elektromagnetyczny, wykorzystuje się efekt tworzenia nowych wiązań elektronowych. Naprężenia udarowe związane są z pojawieniem się różnych cząstek. Stan ten określono jako triboplazma. Ogranicza się on do bardzo małych przestrzeni i bardzo krótkich czasów. Krótki czas występowania triboplazmy nie wymusza rozkładu Maxwella-Boltzmana, co powoduje, że temperatura równowagowa nie może być określona, a proces chemiczny zachodzący w tej fazie wzbudzeniowej nie da się opisać prawami termodynamiki. Najwyższe wzbudzenia energetyczne przechodzą dynamicznie w następny etap, charakteryzujący się relaksacją pomiędzy stanami plazmowymi, i określone są jako „skrajnie plazmowe”. Na rysunku 26.4 przedstawiono diagram rozproszenia energii dla całego procesu, według założeń hierarchii stanów energetycznych. Pomiędzy tymi stanami zachodzi wiele procesów fizycznych, które wskazano w tabeli 26.1.



Rysunek 26.4. Diagram rozproszenia energii na ciałach stałych poddanych naprężeniem uderowym (Juhasz, Kollath, 1993)

26.2.2. Aktywacja w komorze młyna elektromagnetycznego

Aktywacja mechaniczna, a co za tym idzie i aktywacja elektromagnetyczna, zachodząca w komorze młyna wirującego pola, musi być rozpatrywana jako wielo-stopniowy proces, w którym parametry energetyczne i ilość energii zakumulowanej w substancji ulegają zmianom na każdym etapie. Dlatego należy przyjąć, że ilość zakumulowanej energii zmienia się w każdym etapie aktywacji. Energie te nakładają się na siebie. W przypadku krótkiego czasu pobytu (5 s - 30 s) aktywowanej substancji w komorze młyna elektromagnetycznego można wyróżnić dwa etapy. Pierwszy etap poprzedza efekty strukturalne i jest efektem przyłożenia siły mniejszej niż graniczna dla danej substancji. Powoduje to, że siatka krystaliczna staje się nieuporządkowana.

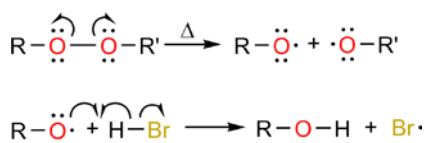
Za drugi etap należy przyjąć tworzenie się nowych powierzchni podczas procesów aktywacji. Pęknięcia wywołane na strukturze ziarna prowadzą do zmian stanu energetycznego. Zmiany te są możliwe dzięki przemianie energii elektromagnetycznej i mechanicznej młyna w energię powierzchniową danej substancji.

W komorze młyna elektromagnetycznego w czasach kilkusekundowych aktywacji i mielenia dochodzi również do zjawiska (mielenia drobnego), które prowadzi do zmian w strukturze i właściwościach produktu końcowego. W celu uzyskania frakcji ultradrobnej lub nanocząstek, co jest też możliwe, należy wydłużyć czas lub wielokrotnie w odstępach czasu poddać substancję obróbce w komorze młyna elektromagnetycznego z uwzględnieniem procesów aglomeracji. Należy pamiętać, że podczas ultradrobного mielenia substancja traci swoją tożsamość i zmienia się w produkt charakteryzujący się inną strukturą, właściwościami, a niejednokrotnie nawet innym składem.

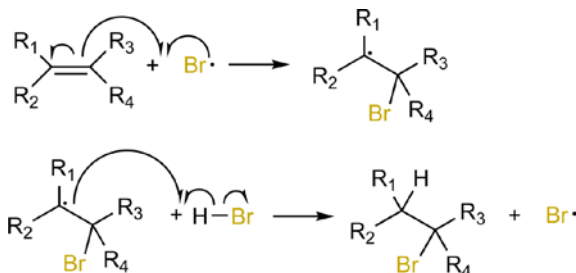
Podczas aktywacji elektromagnetycznej dochodzi również do powstawania wolnych rodników, rodników, jonorodników. Pojęcia te są jednoznaczne i są używane zamiennie (Nic i in., 2006). Wolny rodnik jest jednym z typów centrów paramagnetycznych. Jest to atom lub cząstka zdolna do samodzielnego istnienia, mająca jeden lub więcej niesparowanych elektronów. Klasyfikowane są one jako związki nieorganiczne (np. $\text{Br}^\bullet$) i organiczne (np. $\text{R}_2\text{BrC-R}_2\text{C}^\bullet$) (Juhasz, Kollath, 1993; Kovetz, 1990).

Reakcje rodników są reakcjami łańcuchowymi i przebiegają w trzech etapach (Nic i in., 2006; Morrison, Boyd, 1985).

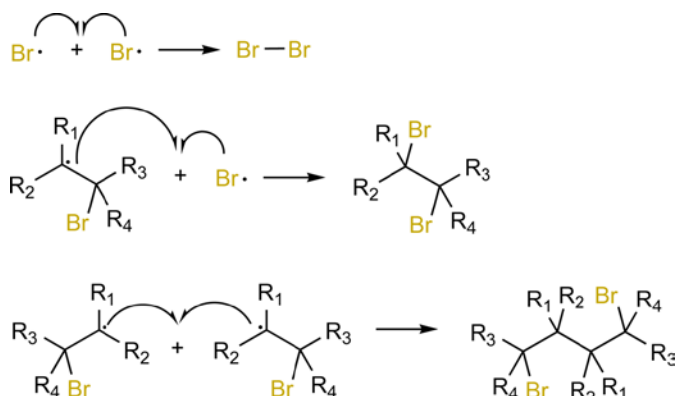
Pierwszy z nich to inicjacja (powstanie wolnych rodników).



Drugi etap to propagacja. Jest to reakcja właściwa, w której nie następuje zmiana liczby rodników.



Trzeci etap jest etapem terminacji, czyli rekombinacja dwóch rodników do produktu nierodnikowego.



Obecność niesparowanego elektronu sprawi, że wolne rodniki są słabo przyciągane przez pole magnetyczne. W przypadku tlenu cząsteczka, która ma dwa niesparowane

elektrony, jest dwurodnikiem. Rodniki wykazują dużą aktywność chemiczną i mogą posiadać ładunek ujemny lub dodatni. Reakcje z udziałem wolnych rodników są reakcjami łańcuchowymi, które ulegają przerwaniu w efekcie rekombinacji, dysproporcjonowaniu i rozpadowi wolnych rodników. Atomy są nietrwałe i, spotykając się ze sobą, ulegają ponownie rekombinacji, co powoduje odtworzenie wiązania chemicznego poprzez ich niesparowane elektrony i w efekcie powstaje molekula dimagnetyczna. Należy pamiętać, że rodniki mają spore właściwości utleniające. Tlen cząsteczkowy jest utleniaczem. Reagując ze związkami organicznymi, utleniając je, pobiera od nich elektrony, a sam ulega redukcji. Całkowita redukcja cząsteczki tlenu oznacza przyłączenie czterech elektronów i czterech protonów, w wyniku czego powstają dwie cząstki wody.



Reakcja ta jest egzotermiczna, a produktem reakcji jest tlenek wodoru.

W stanie podstawowym cząstka tlenu ma dwa elektrony na prostopadłych względem siebie orbitach. Liczba kwantowa spinu jest równa sumie liczb spinowych elektronów tej cząsteczki i wynosi jeden względem zewnętrznego pola magnetycznego. Takie ustawienie powoduje, że mamy trzy poziomy energetyczne cząsteczki. Tlen w stanie podstawowym ze względu na spin jest w stanie trypletowym ($^3\text{O}_2$). Większość związków, z którymi tlen mógłby reagować, jest w stanie singletowym: wszystkie elektrony ich cząsteczek mają spiny sparowane i wypadkowy spin jest równy zero. Żeby cząstka trypletowa utleniła inną cząstkę i uległa dwuelektronowej redukcji, musiałyby przejść dwa elektrony do utlenianej cząstki. Warunkiem takiej reakcji jest to, że cząstka utleniająca musi być również w stanie trypletowym. Tlen trypletowy mający trudności ze znalezieniem odpowiednich cząstek reaguje z wieloma związkami jednoelektronowymi poprzez przejęcie jednego elektronu. Taka reakcja powoduje powstanie anionorodnika ponadtlenkowego O_2^- . Cząsteczka ta posiada jeden niesparowany elektron i anion $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$. Natomiast stan podstawowy większości cząsteczek jest w stanie singletowym, dlatego możliwość reakcji cząsteczek tlenu w stanie trypletowym jest utrudniona. Znacznie bardziej reaktywny jest tlen singlowy ($^1\text{O}_2$) powstający w wyniku wzbudzania cząsteczek tlenu poprzez dostarczanie wystarczającej energii, pozwalającej na przegrupowanie elektronów w cząsteczce tlenu, tak aby zostały sparowane i wypadkowy spin wynosił zero. Wolne rodniki charakteryzuje zazwyczaj wysoka reaktywność, co sprawia, że wchodzi bardzo szybko w reakcję z różnymi cząsteczkami. Jednym z bardziej reaktywnych rodników jest rodnik wodorotlenkowy $\cdot\text{OH}$, który powstaje z dołączenia trzech elektronów do cząstki tlenu. Należy zaznaczyć, że wszystkie produkty redukcji wzbudzania tlenu, które powstają w komorze młyna, podczas aktywacji elektromagnetycznej są bardziej reaktywne niż cząsteczka tlenu w stanie podstawowym.

Podsumowanie

Zastosowanie młyna elektromagnetycznego pozwala na efektywną aktywację produktów poddanych obróbce w komorze reakcyjnej, w tym produktów uwodnionych, co pozwala na zwiększenie powstawania nowych wiązań tlenowych. Przy odpowiednim dostosowaniu pracy młyna elektromagnetycznego można uzyskać komponenty na poziomie nanomaterialów. Produkty odpadowe, np. uwodnione produkty wapienne, poddane aktywacji można ponownie wykorzystać w procesach technologicznych. Produkty w postaci płynów poddane aktywacji elektromagnetycznej utrzymują dłużej swoją reaktywność i ulegają wolniejszemu procesowi sedymentacji. Zjawisko to możliwe jest na drodze zwiększonej indukcji w komorze reakcyjnej, jak również powstawania nowych wiązań tlenowych.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Juhasz, A.Z., Kollath, B. (1993), Mechanochemical reactions of OH-containing crystals, *Acta Chemica Hungaria – Models in Chemistry*, 130, 725-735.
2. Kovetz, A. (1990), *The Principles of Electromagnetic Theory*, Cambridge University Press, 19.
3. Morrison, R.T., Boyd, R.N. (1985), *Chemia organiczna*, t. 1, PWN, Warszawa.
4. Nic, M., Jirat, J., Kosata, B., Jenkins, A. (2006), *Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
5. Smekal, A. (1942), Ritzvorgang und molekulare Festigkeit, *Naturwissenschaften*, 30(14), 224-225.
6. Sosiński, R. (2006), Opracowanie metodyki projektowania trójfazowych wzbudników z biegunami jawnymi pola wirującego do młynów elektromagnetycznych, rozprawa doktorska, Politechnika Częstochowska.
7. Szymanek, P. (2008), Wpływ aktywacji elektromagnetycznej na właściwości produktu po półsuchym osiarczaniu spalin, rozprawa doktorska.

The influence of electromagnetic activation on the properties of water

Abstract: The chapter presents the basic parameters of an electromagnetic inductor and the processes taking place in the reaction chamber, enabling changes in water properties. The described parameters make it possible to adjust the activation process to the product subjected to the activation process, which enables obtaining the assumed results. Product disposal requires a different approach to the electromagnetic activation process. Composing new products, including nano products, requires a different approach.

Keywords: electromagnetic activation, electromagnetic inductor

Rozdział 27

Poprawa charakterystyki energetycznej budynków w Polsce jako jeden z istotnych elementów wdrażania polityki zrównoważonego rozwoju w Unii Europejskiej

Piotr LIS

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
piotr.lis@pcz.pl

Streszczenie: Budynki odpowiadają przeciętnie za około 41 % łącznego zużycia energii w Unii Europejskiej, co jest związane również z emisją zanieczyszczeń powietrza. Celem badań i analiz była ilościowa charakterystyka potencjalnych efektów ekologicznych i energetycznych działań ograniczających zapotrzebowanie energii do ogrzewania do poziomu 55 kWh/(m² rok) dla budynków mieszkalnych wielorodzinnych i 60 kWh/(m² rok) dla budynków mieszkalnych jednorodzinnych. Wspomniane cele zrealizowano wykorzystując studia literaturowe połączone z analizą, z wnioskowaniem zebranego materiału, metody identyfikacji, wyselekcjonowania, porządkowania, analizy i syntezy danych statystycznych, pochodzących z baz danych GUS, studiów i badań własnych, doboru i obliczeń wielkości i wskaźników ilościowej charakterystyki wielkości, związanych z obszarem badań i analiz. Na podstawie wyników można wnioskować, że podjęcie działań w zakresie poprawy charakterystyki energetycznej istniejących budynków może zmniejszyć zapotrzebowanie na energię do ich ogrzewania średnio o około 72 % w stosunku do stanu w 2011 roku. W konsekwencji spowoduje to zmniejszenie ogólnej emisji różnych zanieczyszczeń powietrza od około 32 % do około 72 %. Wnioski z przeprowadzonej analizy mogą być wykorzystane w działaniach podejmowanych w ramach wdrażania nowelizacji Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie charakterystyki energetycznej budynków (Energy Performance of Buildings Directive (EPBD), 2023).

Słowa kluczowe: budynki mieszkalne, emisja zanieczyszczeń powietrza, gospodarstwa domowe, ogrzewanie budynków, zużycie energii

Wprowadzenie

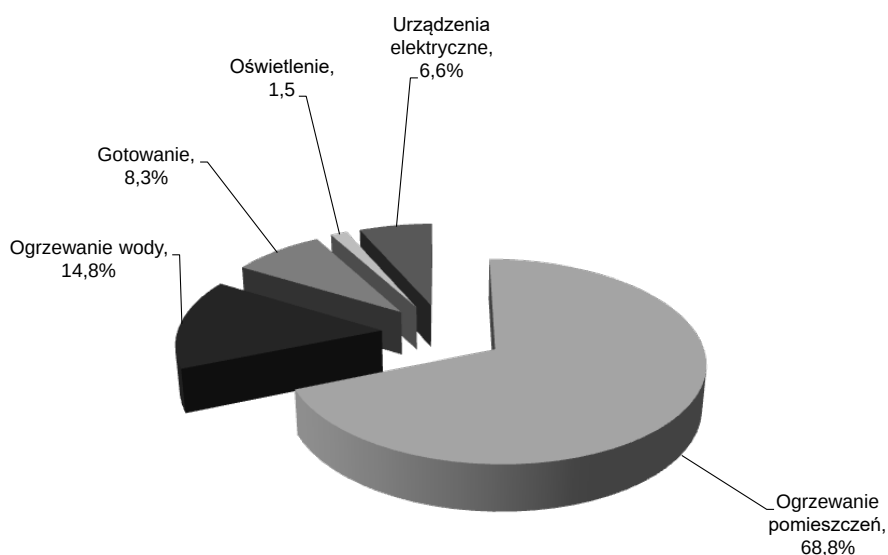
Biorąc pod uwagę duże uzależnienie współczesnego świata od różnych rodzajów energii, wyczerpujące się zasoby konwencjonalnych surowców energetycznych i oddziaływanie procesów ich przetwarzania na środowisko, a ostatnio również używanie nośników energii jako narzędzia wspomagającego działania militarne, efektywne użytkowanie energii powinno być przedmiotem szczególnej troski i zabiegów.

Poszukiwania największych możliwości w zakresie oszczędności i efektywnego wykorzystania energii powinny skupić się na obszarach, w których występuje największe zużycie energii, a dominującą rolę odgrywa tutaj sektor komunalno-bytowy,

w części stanowiącej subsektor budynków z dominującym udziałem budynków mieszkalnych. Jest on jednym z głównych konsumentów energii we współczesnych gospodarkach krajów rozwiniętych, przede wszystkim w fazie eksploatacji tych obiektów. Budynki odpowiadają przeciętnie za około 41 % łącznego zużycia energii w Unii Europejskiej, co przekłada się również na emisję setek milionów ton CO₂. Na pozostałe sektory przypada zdecydowanie mniejszy udział w łącznym zużyciu energii przez gospodarkę: około 29 % na transport, około 27 % na przemysł, około 3 % na inne cele (Lis, Sekret, 2016). Udział zużycia energii w budynkach, w stosunku do całkowitego zużycia w danym kraju, jest szczególnie wysoki wśród „nowych” członków Unii Europejskiej (w tym Łotwy, Węgier, Estonii czy Polski) i przekracza średni poziom dla wszystkich krajów członkowskich, wynoszący 41 %. W latach 2000-2030 w Unii Europejskiej, USA i krajach rozwijających się spodziewany jest dalszy wzrost zapotrzebowania na energię związany z eksploatacją budynków w wysokości 0,6 % rocznie (Lis, Sekret, 2016; Matulska-Bachura, 2013b).

Przytoczone informacje uzasadniają i wzmacniają tezę mówiącą o dużym znaczeniu zmniejszenia zużycia energii w budynkach dla racjonalnej gospodarki energią i tym samym ograniczania emisji zanieczyszczeń do powietrza, powstających przy jej konwencjonalnym wytwarzaniu. Dominującą rolę w tym procesie odgrywają budynki mieszkalne (jest to najliczniejsza grupa funkcjonalna i z tego powodu stały się przedmiotem szczególnej uwagi autora).

Analiza możliwości ograniczenia zużycia energii w budynkach mieszkalnych, a tym samym emisji zanieczyszczeń powstających podczas jej wytwarzania, wyraźnie wskazuje na największy potencjał działań podejmowanych w zakresie ogrzewania pomieszczeń (rys. 27.1).



Rysunek 27.1. Struktura zużycia energii w gospodarstwach domowych według celu wykorzystania w 2011 roku (opracowanie własne na podstawie Tkaczyk i in., 2015)

Wspomniane powyżej działania mogą być prowadzone:

- w zakresie „ilościowym” ograniczenia zapotrzebowania na energię do ogrzewania pomieszczeń poprzez dostosowanie do przyszłych wymagań ciepłno-energetycznych w Polsce;
- w zakresie „jakościowym”, tj. zmniejszenia lub wyeliminowania emisyjności źródeł wytwarzania energii do ogrzewania, jest to osiągalne dzięki zastosowaniu odpowiednio bardziej ekologicznych technologii i paliw lub wprowadzeniu na szeroką skalę OZE – odnawialnych źródeł energii – możliwych do wykorzystania w naszych warunkach klimatycznych do ogrzewania budynków; tego typu działania mają wpływ na ograniczenie emisji zanieczyszczeń do powietrza, zmniejszając jednocześnie zużycie energii pierwotnej do ogrzewania, nie mają jednak wpływu na zużycie energii końcowej;
- poprzez połączenie w optymalny sposób wymienionych powyżej działań.

27.1. Przedmiot, metody i przebieg badań i analiz

27.1.1. Przedmiot badań i analiz

Przedmiotem badań i analiz są budynki mieszkalne wybudowane w Polsce w różnych okresach, według różnych istniejących tradycji technicznych oraz wprowadzanych od pewnego momentu wymagań ciepłno-energetycznych. Są to budynki o różnej charakterystyce energetycznej, która przeciętnie znacznie odbiega od współczesnych standardów w tym zakresie. Jest to powodem dominującego udziału zużycia energii do ogrzewania pomieszczeń i w ogólnym zużyciu energii w budynkach oraz bezpośrednią przyczyną ich stosunkowo wysokiej energochłonności eksploatacyjnej (Lis, Sekret, 2016; Mańkowski, Szczechowiak, 2013).

Rozważania i analizy prowadzone w dalszej części pracy odnoszą się do 2011 roku z uwagi na przeprowadzany wówczas Narodowy Spis Powszechny (w skrócie NSP 2011) i związaną z nim kompletność opracowanych danych statystycznych. Przeprowadzony w 2021 roku Narodowy Spis Powszechny (NSP, 2021) i szczegółowe opracowania jego wyników są jeszcze na etapie szacowania.

W 2011 roku istniało w Polsce 6 047 100 budynków, z co najmniej jednym mieszkaniem, w tym 5 542 600 to budynki mieszkalne jedno- i wielorodzinne (Matulska-Bachura, 2013b). Z punktu widzenia zużycia energii uwagę skupiono na budynkach mieszkalnych, zamieszkałych i ogrzewanych, których było 5 182 330 (Matulska-Bachura, 2013b).

Analizowane budynki wybudowano w różnych okresach, w których obowiązywały różne wymagania techniczne, odnoszące się do ich projektowania i realizacji.

Szczególnie istotne z punktu widzenia zużycia energii do ogrzewania są tutaj regulacje dotyczące wymagań ochrony cieplnej, a ostatnio efektywności energetycznej. Pierwsze z nich pojawiły się w polskim budownictwie dopiero w 1955 roku (norma PN-53/B-02405). Poziom jakościowy tych wymagań odstawał przez wiele lat od poziomu jakości w krajach Europy Zachodniej o podobnych warunkach

klimatycznych. Dopiero od 1998 roku Polska zaczęła nadrabiać zaległości w tym zakresie. Ta sytuacja spowodowała, że budynki mają różną charakterystykę energetyczną, w której dominującą rolę odgrywa zapotrzebowanie na energię do ogrzewania. Stanowi ono około 70 % zużycia energii w budynku i jest bezpośrednią przyczyną stosunkowo wysokiej energochłonności eksploatacyjnej tych obiektów. Charakterystykę ilościową budynków i mieszkań w nich zlokalizowanych przedstawiono w tabelach 27.1-27.4.

Tabela 27.1. Budynki i mieszkania wybudowane w Polsce w różnych okresach – część 1
(opracowanie własne na podstawie Matulska-Bachura, 2013a; Matulska-Bachura, 2013b; Matulska-Bachura, 2014; Üрге-Vorsatz i in., 2012)

Okres wzniesienia budynku	Budynki zamieszkane		Mieszkania zamieszkane w budynkach mieszkalnych zamieszkałych	
	tys.	%	mln	%
przed 1918	404,61	7,81	1,12	9,25
1918-1944	809,22	15,61	1,39	11,54
1945-1970	1363,48	26,31	3,02	25,05
1971-1978	654,03	12,62	2,03	16,84
1979-1988	753,79	14,55	2,12	17,57
1989-2002	670,65	12,94	1,47	12,16
2003-2007	321,47	6,20	0,55	4,57
2008-2011	205,08	3,96	0,36	3,01
Razem	5182,33	100,00	12,06	100,00

Tabela 27.2. Budynki i mieszkania wybudowane w Polsce w różnych okresach – część 2
(opracowanie własne na podstawie Matulska-Bachura, 2013a; Matulska-Bachura, 2013b; Matulska-Bachura, 2014; Üрге-Vorsatz i in., 2012)

Okres wzniesienia budynku	Powierzchnia użytkowa mieszkań zamieszkałych w budynkach mieszkalnych zamieszkałych		Przeciętna powierzchnia użytkowa mieszkania zamieszkanego i ogrzewanego
	tys. m ²	%	m ²
przed 1918	68 346,09	7,87	61,25
1918-1944	94 086,82	10,84	67,60
1945-1970	182 847,98	21,06	60,51
1971-1978	127 816,06	14,72	62,93
1979-1988	160 657,69	18,51	75,82
1989-2002	134 916,96	15,54	91,97
2003-2007	59 469,97	6,85	107,80
2008-2011	39 942,52	4,60	109,95
Razem	868 084,10	100,00	–

W zamieszkanym w 2011 roku budynkach mieszkalnych znajdowało się 12 060 000 mieszkań (tab. 27.1-27.4), które były użytkowane przez 13 568 000 gospodarstw domowych (tab. 27.1-27.4). W tym miejscu należy wspomnieć, że podstawową jednostką poddaną badaniu statystycznemu w NSP 2011 było gospodarstwo domowe i stąd wprowadzenie tego pojęcia do prowadzonych rozważań. Zostało ono zdefiniowane w materiałach GUS jako „zespół osób zamieszkujących razem i wspólnie utrzymujących się. Osoby samotne utrzymujące się samodzielnie tworzą jednoosobowe gospodarstwa domowe”. Ponadto „Gospodarstwa domowe wyodrębnia się spośród ludności zamieszkującej w mieszkaniach (bez obiektów zbiorowego zakwaterowania)”.

Tabela 27.3. Ogrzewane budynki i mieszkania wybudowane w Polsce w różnych okresach – część 1 (opracowanie własne na podstawie Matulska-Bachura, 2013a)

Okres wzniesienia budynku	Ilość mieszkań ogrzewanych		Całkowita ilość mieszkań ogrzewanych
	w budynkach jednorodzinnych	w budynkach wielorodzinnych	
	mln	mln	mln
przed 1918	0,45	0,67	1,12
1918-1944	0,56	0,84	1,39
1945-1970	1,20	1,82	3,02
1971-1988	1,66	2,49	4,15
1989-2011	0,95	1,43	2,38
Razem	4,81	7,25	12,06

Tabela 27.4. Ogrzewane budynki i mieszkania wybudowane w Polsce w różnych okresach – część 2 (opracowanie własne na podstawie Matulska-Bachura, 2013a)

Okres wzniesienia budynku	Powierzchnia mieszkań ogrzewanych		Całkowita powierzchnia mieszkań ogrzewanych
	w budynkach jednorodzinnych	w budynkach wielorodzinnych	
	mln m ²	mln m ²	mln m ²
przed 1918	38	30	68
1918-1944	52	42	94
1945-1970	102	81	183
1971-1988	161	128	288
1989-2011	131	103	234
Razem	483,73	384,35	868,08

Zużycie energii w gospodarstwach domowych (łącznie z eksploatowanymi samochodami osobowymi) osiągnęło poziom 1117 PJ (Tkaczyk i in., 2015) i stanowiło około 27% (Tkaczyk i in., 2015) krajowej podaży energii. „W ujęciu ilościowym, w ogrzewaniu pomieszczeń wiodącą rolę odgrywały paliwa stałe i ciepło sieciowe. Paliwa stałe są podstawowym nośnikiem energii grzewczej dla domów jednorodzinnych, a ciepło sieciowe dla budynków wielorodzinnych” (Tkaczyk i in., 2015). Należy dodać, że produkcja ciepła sieciowego również jest oparta w około 75% o paliwa stałe, węglowe (Tkaczyk i in., 2015). Trzecie miejsce wśród używanych nośników energii zajmował gaz ziemny. To bardziej ekologiczne od węgla paliwo było jednak użytkowane tylko przez 10% gospodarstw domowych, w tym jako nośnik podstawowy gaz ziemny wykorzystywany był przez 9,2% gospodarstw, a pozostałe gospodarstwa stosowały go sporadycznie (Tkaczyk i in., 2015). Wykorzystanie OZE do ogrzewania pomieszczeń stanowi jedynie margines na poziomie do około 0,5% (Tkaczyk i in., 2015).

27.1.2. Metoda i przebieg badań i analiz

W przedstawianych analizach wielkością bazową do ich przeprowadzenia był wskaźnik E_{KH} zużycia energii końcowej do ogrzewania, a więc wielkość nieuwzględniająca zużycia energii do przygotowania ciepłej wody. Z tego właśnie względu przyjęto przedział jego wartości otrzymany po zmniejszeniu wskaźnika E_{PH+W} o wartość 10 kWh (m^2 rok). W uproszczeniu przyjęto, że taka właśnie wartość będzie odpowiadała zużyciu energii do przygotowania ciepłej wody użytkowej. W przybliżeniu odpowiada to około 15% udziału zużycia energii na wymieniony cel w jej łącznym zużyciu na ogrzewanie i podgrzewanie wody w budynku mieszkalnym.

W pracy uwagę skupiono przede wszystkim na stosunkowo prostych działaniach „ilościowych”, polegających na zwiększeniu termoizolacyjności przegród zewnętrznych i ograniczeniu strat ciepła z ogrzewanych obiektów. Działania „jakościowe”, polegające między innymi na poprawie parametrów systemu ogrzewania i wentylacji budynku lub zmianie nośnika energii, potraktowano jedynie sygnalizująco i będą one przedmiotem późniejszych analiz.

W prowadzonych analizach korzystano z danych statystycznych GUS dostępnych w bazie danych tej instytucji w postaci zestawień tematycznych w celu uzupełnienia tzw. metadanych zawartych w pojedynczych plikach. Pochodziły one w znaczącej części z wyników Narodowego Spisu Powszechnego, który przeprowadzono w 2011 roku. Zbiór wyników NSP zawiera najpełniejsze spektrum danych, odnoszących się do różnych dziedzin życia gospodarczego i społecznego Polski w ostatnich latach. Z tego powodu punktem odniesienia przeprowadzonych analiz był właśnie rok 2011. Szczegóły metodyki badań statystycznych stosowanej przez GUS

są opisane na początku każdej pozycji źródłowej z danymi Głównego Urzędu Statystycznego (Kacperczyk i in., 2006). Wspomniane dane zostały wyszukane i zidentyfikowane przez autora pracy pod kątem ich przydatności do wcześniej sformułowanego celu zaprezentowanej analizy i stanowiły dane wyjściowe do przeprowadzonych szacunkowych obliczeń. Z uwagi jednak na wykorzystywane i porównywane wielkości, występujące również w procedurze charakterystyki energetycznej budynków, nieodzowne staje się krótkie wprowadzenie zawierające ich „zdefiniowanie”.

W Polsce metodyka wyznaczania charakterystyki energetycznej budynku została przedstawiona w Rozporządzeniu Ministra Infrastruktury i Rozwoju w sprawie metodologii wyznaczania charakterystyki energetycznej budynku lub części budynku oraz świadectw charakterystyki energetycznej (Rozporządzenie Ministra Infrastruktury i Rozwoju z dnia 27 lutego 2015 r. z późniejszymi zmianami). Podstawową wielkością wykorzystywaną do wyznaczania wskaźnika charakterystyki energetycznej budynków mieszkalnych E_{PH+W} jest tutaj obliczana wielkość Q_p – rocznego zapotrzebowania na nieodnawialną energię pierwotną dla systemów technicznych w kWh/rok. W metodyce obliczeń tej wielkości uwzględnia się systemy: ogrzewania i wentylacji, przygotowania ciepłej wody oraz oświetlenia zainstalowanego w sposób trwały (czyli oświetlenie wbudowane), które tworzą tak zwane cele użytkowania energii uwzględniane w metodyce charakterystyki energetycznej budynków. W przypadku budynków mieszkalnych oświetlenie wbudowane najczęściej nie występuje.

W rozdziale główną uwagę poświęcono ogrzewaniu budynku. Z tego powodu podstawową wielkością, od której rozpoczęto rozważania, jest $Q_{p,H}$ – roczne zapotrzebowanie na nieodnawialną energię pierwotną dla systemu ogrzewania. Jest ono obliczane z uwzględnieniem współczynnika nakładu nieodnawialnej energii pierwotnej na wytworzenie i dostarczenie nośnika energii lub energii do ogrzewania w_H . Wartość tego współczynnika w dużym stopniu zależy od polityki energetycznej państwa i zniekształca fizyczny wymiar wielkości $Q_{p,H}$. W warunkach polskich, wartości współczynnika nakładu w_H mieszczą się w granicach od 0,0 – dla źródeł energii odnawialnej, poprzez 1,1-1,3 – dla węgla kamiennego, aż do 3,0 dla systemowej sieci elektroenergetycznej (Rozporządzenie Ministra Infrastruktury i Rozwoju z dnia 27 lutego 2015 r. z późniejszymi zmianami). Z tego powodu nie można porównywać obliczonej wielkości $Q_{p,H}$ z obliczonym zapotrzebowaniem na energię lub zmierzonym zużyciem energii do ogrzewania C_H . Mając to na uwadze zdecydowano, że w rozpatrywanym przypadku najbardziej odpowiednią do wykorzystania będzie wielkość oznaczana w metodyce charakterystyki energetycznej budynków jako $Q_{k,H}$. Jest to roczne zapotrzebowanie na energię końcową dostarczaną do budynku lub jego części dla systemu ogrzewania w kWh/rok, które uwzględnia jego sprawność. Analogiczne argumenty przemawiają za zastosowaniem jednostkowego wskaźnika E_{KH} zapotrzebowania rocznego energii końcowej do ogrzewania budynku, będącego

ilorazem rocznego zapotrzebowania na energię końcową dostarczaną do budynku dla systemu ogrzewania $Q_{k,H}$ i powierzchni budynku o regulowanej temperaturze powietrza (powierzchni ogrzewanej lub chłodzonej) A_f .

W uzupełnieniu trzeba zwrócić uwagę na wykorzystywanie do charakterystyki energetycznej budynków wymienionego wcześniej zapotrzebowania na energię. Jest to wielkość obliczana i należy ją zaliczyć do wielkości teoretycznych. Wyjątek stanowi wykorzystanie do charakterystyki energetycznej zużycia energii, będącego wielkością rzeczywistą, którą otrzymuje się w wyniku bezpośrednich lub pośrednich pomiarów. W przypadku danych statystycznych GUS odnoszących się do ogrzewania pomieszczeń dotyczą one zużycia energii na ten cel (wielkość rzeczywista), a nie zapotrzebowania na energię (wielkość teoretyczna). To ostatnie pojęcie jest niedefiniowane i nieobecne w opracowaniach GUS, np. (GUS, Departament Produkcji, Wydział Bilansów Paliw, Surowców i Materiałów, 2016; Tkaczyk i in., 2015). Jednocześnie jednak odpowiednia metodyka obliczeń powinna maksymalnie zbliżać teorię do rzeczywistych warunków ogrzewania budynków. Stąd wniosek, że prawidłowo obliczone wartości rocznego zapotrzebowania $Q_{k,H}$ i związanego z nim wskaźnika E_{KH} powinny być jak najbardziej zbliżone do wartości rocznego zużycia energii C_H i związanego z nim jednostkowego wskaźnika rocznego zużycia energii końcowej do ogrzewania budynku, oznaczonego jako E_{KCH} . Wskaźnik E_{KCH} to iloraz rocznego zużycia energii końcowej dostarczanej do budynku dla systemu ogrzewania C_H i powierzchni budynku o regulowanej temperaturze powietrza (powierzchni ogrzewanej) A_f .

Z uwagi na dostępność danych statystycznych przyjęto w obliczeniach upraszczające założenie, że powierzchnia budynku lub mieszkania o regulowanej temperaturze powietrza (powierzchnia ogrzewana) A_f jest równa powierzchni użytkowej A_U .

Mając na uwadze powyższe, w przypadku dużego podobieństwa wartości można zestawiać i porównywać zapotrzebowanie i zużycie energii do ogrzewania budynków, co ma miejsce w zaprezentowanym w dalszej części materiale.

W kolejnym etapie przyjęto procentowe zmniejszenie całkowitego zapotrzebowania na energię do ogrzewania rozpatrywanych budynków na obliczonym, z uwzględnieniem wcześniejszych uwag, średnim poziomie.

Wartość ta pozwoliła na oszacowanie zmniejszenia emisji wybranych zanieczyszczeń do powietrza w wyniku ograniczenia zapotrzebowania na energię do ogrzewania budynków poprzez podniesienie ich standardu energetycznego. Do obliczeń przyjęto uproszczone założenie, że procentowe ograniczenia zapotrzebowania energii i emisji zanieczyszczeń są sobie równe. Obliczenia realizowano, poczynając od opracowania zdobytych danych dotyczących emisji wybranych zanieczyszczeń do powietrza z ogrzewania i ogółem w gospodarstwach domowych, a kończąc na procentowym ich ograniczeniu, będącym efektem obliczanego wcześniej zmniejszenia zapotrzebowania energii do ogrzewania.

27.2. Wyniki badań i analiz

27.2.1. Potencjał ograniczenia zużycia energii do ogrzewania budynków mieszkalnych

W 2011 roku istniało w Polsce 6 047 100 budynków z co najmniej jednym mieszkaniem, w tym 5 542 600 to budynki mieszkalne (Matulska-Bachura, 2013a). Główną uwagę skupiono na grupie budynków mieszkalnych zamieszkałych i ogrzewanych, a w zasadzie na mieszkaniach tam mieszczących się, ponieważ to one biorą udział w analizowanym zużyciu energii do ogrzewania pomieszczeń. Tego typu obiektów było w Polsce 5 182 330, a powierzchnia użytkowa mieszkań tam zlokalizowanych wynosiła łącznie 868 084,1 tys. m² (Matulska-Bachura, 2013b). Charakterystykę ilościową i jakościową rozpatrywanych budynków i mieszkań tam zlokalizowanych przedstawiono w tabelach 27.1-27.4.

Wzniesione w różnych okresach budynki mają różną charakterystykę energetyczną, na którą dominujący wpływ ma zapotrzebowanie na energię do ogrzewania pomieszczeń stanowiącą około 70 % całkowitego zużycia energii w budynku. Stan ten wraz z przeciętną dla wszystkich budynków niekorzystną charakterystyką energetyczną jest bezpośrednią przyczyną stosunkowo wysokiej energochłonności eksploatacyjnej tych obiektów. Charakterystykę energetyczną rozpatrywanych obiektów i zużycie energii w grupach budynków i mieszkań w zależności od okresu ich wzniesienia przedstawiono w tabelach 27.5 i 27.6.

Tabela 27.5. Ogrzewane budynki i mieszkania wybudowane w Polsce w różnych okresach – część 1 (opracowanie własne na podstawie Mańkowski, Szczechowiak, 2013; Matulska-Bachura, 2013a; Matulska-Bachura, 2013b; Matulska-Bachura, 2014; Üрге-Vorsatz i in., 2012)

Okres wzniesienia budynku	Budynki zamieszkane ¹		Mieszkania zamieszkane w budynkach mieszkalnych zamieszkałych ²	
	tys.	%	mln	%
przed 1918	404,61	7,81	1,12	9,25
1918-1944	809,22	15,61	1,39	11,54
1945-1970	1363,48	26,31	3,02	25,05
1971-1978	654,03	12,62	2,03	16,84
1979-1988	753,79	14,55	2,12	17,57
1989-2002	670,65	12,94	1,47	12,16
2003-2007	321,47	6,20	0,55	4,57
2008-2011	205,08	3,96	0,36	3,01
Razem	5182,33	100,00	12,06	100,00

¹ (Matulska-Bachura, 2013b)

² (Matulska-Bachura, 2013a; Matulska-Bachura, 2014)

Tabela 27.6. Ogrzewane budynki i mieszkania wybudowane w Polsce w różnych okresach – część 2 (opracowanie własne na podstawie Mańkowski, Szczechowiak 2013; Matulska-Bachura 2013a; Matulska-Bachura 2013b; Matulska-Bachura 2014; Ürgе-Vorsatz i in., 2012)

Okres wzniesienia bu- dynku	Powierzchnia użytkowa Pu mieszkań zamieszkałych w budynkach mieszkalnych zamieszkałych ¹		EK ¹	EK ²
	tys. m ²	%	kWh/(m ² rok)	kWh/(m ² rok)
przed 1918	68 346,09	7,87	> 300	321,89
1918-1944	94 086,82	10,84	260-300	255,08
1945-1970	182 847,98	21,06	220-260	224,23
1971-1978	127 816,06	14,72	190-220	197,59
1979-1988	160 657,69	18,51	140-190	
1989-2002	134 916,96	15,54	125-160	157,90
2003-2007	59 469,97	6,85	90-120	
2008-2011	39 942,52	4,60		
Razem	868 084,10	100,00	—	—

¹ (Mańkowski, Szczechowiak, 2013)

² Obliczenia własne na podstawie: Matulska-Bachura 2013a; Ürgе-Vorsatz i in., 2012

Tabela 27.7. Zużycie energii do ogrzewania budynków i mieszkań wybudowanych w Polsce w różnych okresach – część 1 (opracowanie własne na podstawie Matulska-Bachura, 2013a; Ürgе-Vorsatz i in., 2012)

Okres wzniesienia budynku	Jednostkowe zapotrzebowanie na energię do ogrzewania		Jednostkowe zapotrzebowanie na energię do ogrzewania budynków
	w budynkach jednorodzinnych	w budynkach wielorodzinnych	
	kWh/(m ² rok)	kWh/(m ² rok)	kWh/(m ² rok)
przed 1918	367,66	264,31	321,89
1918-1944	306,10	191,31	255,08
1945-1970	265,22	172,74	224,23
1971-1988	230,25	156,52	197,59
1989-2011	183,36	125,67	157,90
Razem	–	–	–

Wspomnianą charakterystykę energetyczną ograniczono do wskaźników jednostkowego zapotrzebowania na energię końcową. Szczegółowe wyjaśnienie tej kwestii przedstawiono wcześniej przy omawianiu metodyki. Informacje zawarte w tabelach 27.5 i 27.6 oraz w tabelach 27.7 i 27.8 posłużą jako dane wyjściowe do obliczeń efektów energetycznych i ekologicznych związanych z ograniczaniem zużycia

energii w budynkach mieszkalnych zamieszkanymi. Zostaną one zaprezentowane w dalszej części.

Tabela 27.8. Zużycie energii do ogrzewania budynków i mieszkań wybudowanych w Polsce w różnych okresach – część 2 (opracowanie własne na podstawie Matulska-Bachura, 2013a; Ürgе-Vorsatz i in., 2012)

Okres wzniesienia budynku	Całkowite zapotrzebowanie na energię do ogrzewania		Całkowite zapotrzebowanie na energię do ogrzewania budynków
	w budynkach wielorodzinnych	w budynkach jednorodzinnych	
	TWh	TWh	TWh
przed 1918	8	14	22
1918-1944	8	16	24
1945-1970	14	27	41
1971-1988	20	37	57
1989-2011	13	24	37
Razem	63,00	118,00	181,00

W następnej kolejności przeprowadzono oszacowanie potencjału redukcji zużycia energii do ogrzewania budynków mieszkalnych, które były eksploatowane w 2011 roku w Polsce przy obniżeniu wartości jednostkowego rocznego zużycia energii do ogrzewania do poziomu 60 kWh/(m² rok) w przypadku budynków wielorodzinnych oraz 55 kWh/(m² rok) dla budynków jednorodzinnych. Możliwe do uzyskania oszczędności energii do ogrzewania przy jej redukcji do ww. poziomów przedstawiono w tabelach 27.9 i 27.10.

Tabela 27.9. Zmniejszenie jednostkowego zużycia energii do ogrzewania budynków i mieszkań wybudowanych w Polsce w różnych okresach w wyniku zmniejszenia jednostkowego zapotrzebowania na energię do ogrzewania do poziomu: 60 kWh/(m² rok) dla budynków jednorodzinnych, 55 kWh/(m² rok) dla budynków wielorodzinnych (opracowanie własne na podstawie Matulska-Bachura 2013a; Ürgе-Vorsatz i in., 2012)

Okres wzniesienia budynku	Jednostkowe zapotrzebowanie na energię do ogrzewania		Zmniejszenie jednostkowego zapotrzebowania na energię do ogrzewania	
	w budynkach jednorodzinnych	w budynkach wielorodzinnych	w budynkach jednorodzinnych	w budynkach wielorodzinnych
	kWh/(m ² rok)	kWh/(m ² rok)	kWh/(m ² rok)	kWh/(m ² rok)
przed 1918	367,66	264,31	307,66	209,31
1918-1944	306,10	191,31	246,10	136,31
1945-1970	265,22	172,74	205,22	117,74
1971-1988	230,25	156,52	170,25	101,52
1989-2010	183,36	125,67	123,36	70,67

Tabela 27.10. Zmniejszenie zużycia energii do ogrzewania budynków i mieszkań wybudowanych w Polsce w różnych okresach w wyniku zmniejszenia jednostkowego zapotrzebowania na energię do ogrzewania do poziomu: 60 kWh/(m² rok) dla budynków jednorodzinnych, 55 kWh/(m² rok) dla budynków wielorodzinnych – część 1 (opracowanie własne na podstawie Matulska-Bachura, 2013a; Üрге-Vorsatz i in., 2012)

Okres wzniesienia budynku	Zmniejszenie całkowitego zapotrzebowania na energię do ogrzewania		Zmniejszenie całkowitego zapotrzebowania na energię do ogrzewania budynków
	w budynkach jednorodzinnych	w budynkach wielorodzinnych	
	TWh	TWh	
przed 1918	11,72	6,34	18,05
1918-1944	12,86	5,70	18,56
1945-1970	20,89	9,54	30,43
1971-1988	27,36	12,97	40,33
1989-2010	16,15	7,31	23,46
dla całego okresu	88,98	41,86	130,84

Na tej podstawie obliczono średnie wartości jednostkowego rocznego zużycia energii do ogrzewania 1 m² powierzchni mieszkań w poszczególnych grupach „wiekowych” budynków. Podział na okresy wzniesienia analizowanych budynków, a tym samym na ich grupy „wiekowe”, przedstawiony w tabelach wynika z uporządkowania w analogiczny sposób danych GUS wykorzystywanych w analizach przez autorów.

Tabela 27.11. Zmniejszenie zużycia energii do ogrzewania budynków i mieszkań wybudowanych w Polsce w różnych okresach w wyniku zmniejszenia jednostkowego zapotrzebowania na energię do ogrzewania do poziomu: 60 kWh/(m² rok) dla budynków jednorodzinnych, 55 kWh/(m² rok) dla budynków wielorodzinnych – część 2 (opracowanie własne na podstawie Matulska-Bachura 2013a; Üрге-Vorsatz i in., 2012)

Okres wzniesienia budynku	Zmniejszenie całkowitego zapotrzebowania na energię do ogrzewania		Zmniejszenie całkowitego zapotrzebowania na energię do ogrzewania budynków
	w budynkach jednorodzinnych	w budynkach wielorodzinnych	
	%	%	
przed 1918	83,7	79,2	82,05
1918-1944	80,4	71,3	77,35
1945-1970	77,4	68,2	74,23
1971-1988	73,9	64,9	70,76
1989-2010	67,3	56,2	63,40
dla całego okresu	75,4	66,4	72,29

27.2.2. Potencjał ograniczenia emisji zanieczyszczeń do powietrza w wyniku zmniejszenia zużycia energii do ogrzewania budynków mieszkalnych

Zmniejszenie zużycia energii do ogrzewania rozpatrywanych budynków będzie skutkowało również ograniczeniem emisji zanieczyszczeń do powietrza powstających przy konwencjonalnym wytwarzaniu energii. Sytuację i spodziewane efekty ekologiczne w tym zakresie z uwzględnieniem gospodarstw domowych, przedstawiono w tabelach 27.12-27.14.

Tabela 27.12. Emisje zanieczyszczeń do powietrza z ogrzewania i ogółem w gospodarstwach domowych (opracowanie własne na podstawie Bochenek i in., 2013; GUS, Departament Badań Regionalnych i Środowiska, 2016)

Wyszczególnienie	Emisja do powietrza z ogrzewania gospodarstw domowych w 2011 roku, tys. ton	Emisja do powietrza z gospodarstw domowych w 2011 roku, tys. ton	Emisja do powietrza – ogółem w 2011 roku, tys. ton
1	2	3	4
EMISJA GAZÓW CIEPLARNIANYCH			
Łączna emisja ditlenku węgla CO ₂	49 440,568	62 566,758	330 309
Emisja podtlenku azotu	0,906	1,408	88
Emisja metanu	120,873	122,487	1692
EMISJA DO POWIETRZA GAZÓW CIEPLARNIANYCH WYRAŻONA W EKWIWALENCIE DWUTLENKU WĘGLA			
Łączna emisja ditlenku węgla CO ₂	49 440,568	62 566,758	330 309
Emisja podtlenku azotu	280,575	435,758	27 241
1	2	3	4
Emisja metanu	2538,768	2572,661	35 538
Emisja wodorofluorowęglowodorów (HFCs)	0,000	487,607	6211
Emisja perfluorowęglowodorów (PFCs)	0,000	1,622	50
Emisja heksafluorku siarki (SF ₆)	0,000	0,000	41
EMISJA DO POWIETRZA WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ			
Emisja tlenków azotu NO _x	67,506	117,448	851
Emisja tlenków siarki SO _x	219,180	219,180	910
Emisja amoniaku NH ₃	0,510	0,819	270
Emisja niemetanowych lotnych związków organicznych	102,769	229,456	652
Emisja tlenku węgla CO	1622,308	1873,686	2916
Emisja pyłu PM ₁₀	103,756	109,877	245
Emisja pyłu PM _{2,5}	61,348	66,813	151
Emisja pyłu (PM ₁₀ + PM _{2,5})	165,104	176,690	449
Emisja pyłu całk. zawieszonego	141,360	–	414
Emisja dioksyn i furanów, g i-TEQ	134,9	–	269
Emisja heksachlorobenzenu (HCB)	2,8	–	14
Emisja polichlorowanych bifenyli (PCB)	0,0004353	–	0,0007246
Emisja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)	0,1230266	–	0,1437719

Tabela 27.13. Emisje zanieczyszczeń do powietrza z ogrzewania i ogółem w gospodarstwach domowych (opracowanie własne na podstawie Bochenek i in., 2013; GUS, Departament Badań Regionalnych i Środowiska, 2016)

Wyszczególnienie	Emisja do powietrza z ogrzewania / emisja ogólna z gospodarstw domowych w 2011 roku, %	Emisja do powietrza z ogrzewania / emisja do powietrza – ogółem w 2011 roku, %
1	2	3
EMISJA GAZÓW CIEPLARNIANYCH		
Łączna emisja ditlenku węgla CO ₂	79,02	14,97
Emisja podtlenku azotu	64,39	1,03
Emisja metanu	98,68	7,14
EMISJA DO POWIETRZA GAZÓW CIEPLARNIANYCH WYRAŻONA W EKWIWALENCIE DWUTLENKU WĘGLA		
Łączna emisja ditlenku węgla CO ₂	79,02	14,97
Emisja podtlenku azotu	64,39	1,03
Emisja metanu	98,68	7,14
Emisja wodorofluorowęglowodorów (HFCs)	0,00	0,00
Emisja perfluorowęglowodorów (PFCs)	0,00	0,00
Emisja heksafluorku siarki (SF ₆)	0,00	0,00
1	2	3
EMISJA DO POWIETRZA WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ		
Emisja tlenków azotu NO _x	57,48	14,97
Emisja tlenków siarki SO _x	100,00	1,03
Emisja amoniaku NH ₃	62,30	7,14
Emisja niemetanowych lotnych związków org.	44,79	0,00
Emisja tlenku węgla CO	86,58	0,00
Emisja pyłu PM ₁₀	94,43	0,00
Emisja pyłu PM _{2,5}	91,82	12,22
Emisja pyłu (PM ₁₀ + PM _{2,5})	93,44	14,97
Emisja pyłu całk. zawieszonego	–	1,03
Emisja dioksyn i furanów, g i-TEQ	–	7,14
Emisja heksachlorobenzenu (HCB)	–	0,00
Emisja polichlorowanych bifenyli (PCB)	–	0,00
Emisja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)	–	0,00

Tabela 27.14. Zmniejszenie emisji z gospodarstw domowych z tytułu zmniejszenia zużycia energii do ogrzewania budynków i mieszkań w wyniku zmniejszenia jednostkowego zapotrzebowania na energię do ogrzewania do poziomu: 60 kWh/(m² rok) dla budynków jednorodzinnych, 55 kWh/(m² rok) dla budynków wielorodzinnych (opracowanie własne na podstawie Bochenek i in., 2013; GUS, Departament Badań Regionalnych i Środowiska, 2016)

Wyszczególnienie	Zmniejszenie emisji z gospodarstw domowych z tytułu zmniejszenia zużycia energii do ogrzewania mieszkań w gospodarstwach domowych, tys. ton	Zmniejszenie emisji z gospodarstw domowych z tytułu zmniejszenia zużycia energii do ogrzewania mieszkań w gospodarstwach domowych w stosunku do emisji ogólnej z gospodarstw domowych, %	Zmniejszenie emisji z ogrzewania w gospodarstwach domowych z tytułu zmniejszenia zużycia energii do ogrzewania, mieszkań w gospodarstwach domowych w stosunku do emisji ogółem w Polsce, %
1	2	3	4
EMISJA GAZÓW CIEPLARNIANYCH			
Łączna emisja ditlenku węgla CO ₂	35738,35	53,33	10,82
Emisja podtlenku azotu	202,81	43,45	0,74
Emisja metanu	1835,16	66,60	5,16
EMISJA DO POWIETRZA GAZÓW CIEPLARNIANYCH WYRAŻONA W EKWIWALENCIE DWUTLENKU WĘGLA			
Łączna emisja ditlenku węgla CO ₂	33367,16	53,33	10,82
Emisja podtlenku azotu	189,36	43,45	0,74
Emisja metanu	1713,40	66,60	5,16
Emisja HFCs	0,00	0,00	0,00
1	2	3	4
Emisja perfluorowęglowodorów (PFCs)	0,00	0,00	0,00
Emisja heksafluorku siarki (SF ₆)	0,00	0,00	0,00
EMISJA DO POWIETRZA WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ			
Emisja tlenków azotu NO _x	45,56	38,79	5,74
Emisja tlenków siarki SO _x	147,92	67,49	17,41
Emisja amoniaku NH ₃	0,34	42,04	0,14
Emisja niemetanowych lotnych związków organicznych	69,36	30,23	11,39
Emisja tlenku węgla CO	1094,89	58,43	40,22
Emisja pyłu PM10	70,02	63,73	30,58
Emisja pyłu PM2,5	41,40	61,97	29,29
Emisja pyłu (PM10 + PM2,5)	111,43	63,06	26,58
Emisja pyłu całk. zawieszonego	95,40	–	24,69
Emisja dioksyn i furanów, g i-TEQ	91,04	–	36,25
Emisja HCB	1,89	–	14,88
Emisja PCB	0,00	–	43,43
Emisja WWA	0,08	–	61,86

Podsumowanie

Możliwości w zakresie oszczędności energii w budynkach (głównie mieszkalnych) szacowane są na 33 % - 60 % dla poprawy izolacyjności cieplnej ścian, 16 % - 21 % dla modernizacji systemu wentylacji, 14 % - 20 % dla poprawy termoizolacyjności przegród przezroczystych, 10 % - 12 % dla regularnych przeglądów i remontów kotłów centralnego ogrzewania oraz 50 % - 80 % dla modernizacji systemu przygotowania ciepłej wody użytkowej z wykorzystaniem OZE (Balaras i in., 2007).

W przedstawionym materiale w wyniku prostych obliczeń oszacowano oszczędności, które można byłoby uzyskać, zakładając obniżenie zużycia energii do ogrzewania budynków mieszkalnych, ogrzewanych i eksploatowanych w Polsce w 2011 roku do poziomu 60 kWh/(m² rok) w przypadku budynków jednorodzinnych oraz 55 kWh/(m² rok) dla wielorodzinnych. W metodyce przeprowadzonych obliczeń można oczywiście znaleźć wiele uproszczeń wpływających na dokładność oszacowania. Jednak z uwagi na postawiony cel pracy nie wnoszą one istotnych zniekształceń do oszacowanego potencjału oszczędności energii do ogrzewania budynków mieszkalnych w wyniku zwiększenia termoizolacyjności ich przegród zewnętrznych.

Redukując zużycie energii do ogrzewania pomieszczeń do wskazanych wartości otrzymano oszczędności energii na przeciętnym poziomie 72,3 % w stosunku do stanu wyjściowego (tab. 27.10 i 27.11). Dla budynków jednorodzinnych oszczędności te wyniosły 75,4 %, a dla wielorodzinnych 66,4 % (tab. 27.10 i 27.11). Ujawniona dysproporcja pomiędzy budownictwem jedno i wielorodzinnym jest spowodowana większymi środkami finansowymi przeznaczanymi na budynki mieszkalne wielorodzinne w programach poprawy termoizolacyjności, pozwalającej ograniczyć straty ciepła z ogrzewanych pomieszczeń. Potencjał rocznych oszczędności energii w zakresie ograniczenia jej zużycia do ogrzewania budynków wyniósł 130,8 TWh/rok (tab. 27.6), przy tym około 2/3 tej ilości przypada na budynki jednorodzinne. Mając na uwadze, że w 2014 roku całkowite zużycie końcowe energii w Polsce wyniosło 531,4 TWh (GUS, Departament Produkcji, Wydział Bilansów Paliw, Surowców i Materiałów, 2016), to oszacowana oszczędność energii stanowi 24,6 % wspomnianego zużycia.

Podjęcie takich działań spowoduje jednocześnie zmniejszenie ogólnej emisji zanieczyszczeń powietrza z gospodarstw domowych z tytułu ograniczenia zużycia energii do ogrzewania mieszkań od około 30 % do około 67 % (tab. 27.14) w zależności od rodzaju zanieczyszczeń. W skali Polski obniży to rozpatrywane w niniejszej pracy emisje zanieczyszczeń powietrza od około 0,7 % do około 61 % w stosunku do krajowych emisji tych zanieczyszczeń w 2011 roku. Należy również zauważyć, że niskie procentowe wartości zmniejszenia, w przypadku niektórych emisji krajowych, wynikają przede wszystkim z niewielkiego udziału emisji tych zanieczyszczeń z gospodarstw domowych w łącznym rachunku emisji zanieczyszczeń do powietrza w Polsce.

Tak duże możliwości w przedmiotowym zakresie mogą zostać zwiększone również poprzez modernizację systemów ogrzewania i wentylacji w analizowanych

obiektach. Zamiana źródła ciepła dla systemów ogrzewania wykorzystujących paliwa węglowe na źródło zasilane paliwami gazowymi dodatkowo zwiększy sprawność całego systemu ogrzewania, zwiększając otrzymany efekt energetyczny i ekologiczny. Rozwiązanie to jest szczególnie istotne dla budynków jednorodzinnych oraz budynków wielorodzinnych, wybudowanych do lat sześćdziesiątych dwudziestego wieku. Podobny skutek może przynieść podłączanie istniejących budynków do sieci ciepłnej, o ile istnieją uzasadnione techniczno-ekonomiczne możliwości w tym zakresie (głównie obszary miast).

Ponadto mniejsze zużycie energii do ogrzewania to również mniejsze jego koszty, co wpłynie na ograniczenie dostrzeganego ostatnio zjawiska ubóstwa energetycznego.

Podsumowując zaprezentowany materiał można stwierdzić, że poprawa efektywności energetycznej budynków stwarza w dłuższej perspektywie szanse na rozwój, zaspokojenie potrzeb energetycznych oraz znaczącą poprawę jakości powietrza i może napędzać rozwój polskiej gospodarki. Przedstawione tutaj zagadnienia stanowią jedynie fragment problematyki związanej z efektywnością energetyczną budynków, którego uwzględnienie może znacząco przyczynić się do wykorzystania wspomnianej szansy. Zdaniem autora, osiągnięcie oszacowanych efektów w zadowalającej skali i czasie powinno być przedmiotem daleko posuniętego interwencjonizmu państwowego z uwagi na ograniczenia finansowe przeciętnego gospodarstwa domowego w Polsce w stosunku do zamożniejszych społeczeństw w innych krajach Unii Europejskiej. Powyższe nabiera dodatkowego znaczenia biorąc pod uwagę fakt, że nowelizacja Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie charakterystyki energetycznej budynków (Energy Performance of Buildings Directive (EPBD), 2023) jest jednym z kluczowych elementów tzw. „Zielonego Ładu” w krajach Unii Europejskiej.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Balaras, C.A., Gaglia, A.G., Georgopoulou, E., Mirasgedis, S., Sarafidis, Y., Lalas, D.P. (2007), European residential buildings and empirical assessment of the Hellenic building stock, energy consumption, emissions and potential energy savings, *Build. Environ.*, 42, 1298-1314.
2. Bochenek, D., Bancarzewska, M., Górka, A., Karczewska, K., Lizuraj, M., Pawłowska, T., Reńska, A., Sulik, J., Wojciechowska, M., Wrzosek, A., Zagórska, K., Zieleźny, K. (2013), *Ochrona środowiska 2013*, GUS, Departament Badań Regionalnych i Środowiska, Zakład Wydawnictw Statystycznych GUS, Warszawa.

3. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie charakterystyki energetycznej budynków (wersja przekształcona, tekst skonsolidowany) 14 marca 2023 r., Strasburg, https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-9-2023-0068_PL.html#title2 (dostęp: 4.07.2024).
4. GUS, Departament Badań Regionalnych i Środowiska (2016), Rachunki ekonomiczne środowiska. GUS, Notatka informacyjna, Załącznik nr 1 Rachunki emisji do powietrza, Warszawa, <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/rachunki-ekonomiczne-srodowiska,7,1.html> (dostęp: 12.04.2017).
5. GUS, Departament Produkcji, Wydział Bilansów Paliw, Surowców i Materiałów (2016), Energia 2016, Zakład Wydawnictw Statystycznych GUS, Warszawa, <https://stat.gov.pl/files/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/5485/1/4/1/energia2016.pdf> (dostęp: 12.04.2017).
6. Kacperczyk, G., Mikołajuk, H., Gilecki, R., Hassman-Udrycka, H., Kacprowska, J., Parciński, G., Szymańska, M. (2006), Zasady metodyczne sprawozdawczości statystycznej z zakresu gospodarki paliwami i energią oraz definicje stosowanych pojęć, GUS, Departament Statystyki Gospodarczej, Zakład Wydawnictw Statystycznych GUS, Warszawa.
7. Lis, P., Sekret, R. (2016), Efektywność energetyczna budynków – wybrane zagadnienia problemowe, Rynek Energii, 6, 29-35.
8. Mańkowski, S., Szczechowiak, E. (red.) (2013), Zintegrowany system zmniejszenia eksploatacyjnej energochłonności budynków. Zadanie nr 2, Tom I, część A, Uwarunkowania przekształceń w budownictwie, Strategiczny projekt badawczy, Warszawa, Poznań.
9. Matulska-Bachura, A., Andrusiuk, K., Dec, A., Knyszewska, E., Przybylska, M., Róžańska, B., Sobczyk, M. (2013a), Mieszkania, Narodowy Spis Powszechny Ludności i Mieszkań 2011, Zakład Wydawnictw Statystycznych GUS, Warszawa, w tym plik: PBS_nsp2011_mieszkania.xls, <https://stat.gov.pl/spisy-powszechne/nsp-2011/nsp-2011-wyniki/mieszkania-narodowy-spis-powszechny-ludnosci-i-mieszkani-2011,18,1.html> (dostęp: 4.07.2024).
10. Matulska-Bachura, A., Andrusiuk, K., Dec, A., Knyszewska, E., Przybylska, M., Róžańska, B., Sobczyk, M. (2013b), Zamieszkane budynki, Narodowy Spis Powszechny Ludności i Mieszkań 2011, Zakład Wydawnictw Statystycznych GUS, Warszawa, w tym plik: L_zamieszk_budynki_nsp_2011.xls, <https://stat.gov.pl/spisy-powszechne/nsp-2011/nsp-2011-wyniki/zamieszkane-budynki-nsp-2011,15,1.html> (dostęp: 4.07.2024).
11. Matulska-Bachura, A., Andrusiuk, K., Knyszewska, E., Przybylska, M., Róžańska, B., Sobczyk, M. (2014), Warunki mieszkaniowe gospodarstw domowych i rodzin, Narodowy Spis Powszechny Ludności i Mieszkań 2011, GUS, Departament Handlu i Usług, Zakład Wydawnictw Statystycznych GUS, Warszawa.
12. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury i Rozwoju z dnia 27 lutego 2015 r. w sprawie metodologii wyznaczania charakterystyki energetycznej budynku lub części budynku oraz świadectw charakterystyki energetycznej (Dz.U. 2015 poz. 376, z późn. zm.).
13. Tkaczyk, W., Kozieł, A., Mikołajuk, H. (2015), Zużycie energii w gospodarstwach domowych w 2015 r., GUS – Departament Produkcji, Ministerstwo Energii, Agencja Rynku Energii S.A. (ARE S.A.), Zakład Wydawnictw Statystycznych GUS, Warszawa.
14. Ürges-Vorsatz, D., Wójcik-Gront, E., Tirado Herrero, S., Labzina, E., Foley, P. (2012), Wpływ na rynek pracy programu głębokiej modernizacji energetycznej budynków w Polsce, Raport końcowy 17.01.2012, The Center for Climate Change and Sustainable Energy Policy (3CSEP), European Climate Foundation, Central European University, Budapeszt.

Improving the energy performance of buildings in Poland as one of the important elements of the implementation of sustainable development policy in the European Union

Abstract: Buildings account for an average of around 41 % of total energy consumption in the European Union, which is also related to the emission of air pollutants, contributing, among others, to the phenomenon of smog. The aim of the research and analyses was to quantitatively characterize the potential ecological and energy effects of activities limiting the energy demand for heating to the level of 55 kWh/(m² per year) for multi-family residential buildings and 60 kWh/(m² per year) for single-family residential buildings. The aim of the work was realized by the method of literature studies and analysis of the inference of the collected material, by the methods of selecting, organizing, analyzing and synthesizing statistical data from GUS databases, studies and own research, then selecting and calculating the quantities and indicators relevant to the quantitative characteristics of the volumes related to the topic of the chapter. Based on the results, it can be concluded that taking actions to improve the energy performance of existing buildings can reduce the demand for energy for heating by approximately 67 % on average compared to 2011. Consequently, this will reduce the overall emission of various air pollutants from about 32 % to about 72 %. The conclusions from the analysis can be used in activities related to the implementation of the amendment to the Energy Performance of Buildings Directive (EPBD).

Keywords: air pollutant emissions, energy consumption, heating buildings, households, residential buildings

Rozdział 28

Wykorzystanie zimnej plazmy w degradacji mikrozanieczyszczeń organicznych

Aleksandra WYPART-PAWUL, Dominika AUGUSTAJTYS
Estera BAOR, Wiktoria NOSZCZYK

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
a.wypart-pawul@pcz.pl

Streszczenie: Rosnąca ilość ładunków zanieczyszczeń w ściekach doprowadzanych do oczyszczalni, a także zaostrzające się przepisy w zakresie jakości ścieków oczyszczonych powodują, że istniejące oczyszczalnie ścieków wymagają modernizacji oraz wprowadzenia dodatkowych procesów jednostkowych. Szczególnie trudne do usunięcia są mikrozanieczyszczenia organiczne, takie jak farmaceutyki i mikroplastik, których pozostałości przedostają się do środowiska naturalnego. Powoduje to wzrost zainteresowania niskotemperaturową plazmą (zimną plazmą), która jest obiecującą techniką do usuwania trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń. Zimna plazma to zjonizowany gaz będący mieszaniną m.in. jonów, elektronów oraz rodników. Wykorzystanie zimnej plazmy jako potencjalnej technologii do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych, w tym mikroplastiku, jest bardzo obiecujące. Zakłada się, że technologia ta jest skuteczna i przyjazna dla środowiska oraz nie generuje toksycznych produktów ubocznych. Do ograniczeń w oczyszczaniu wody zimną plazmą należą głównie trudności z zastosowaniem tej metody w skali przemysłowej oraz utrzymanie stabilności procesu. Konieczne są dalsze badania, aby lepiej zrozumieć mechanizmy działania zimnej plazmy na różne grupy zanieczyszczeń i opracować lepsze metody jej wykorzystania.

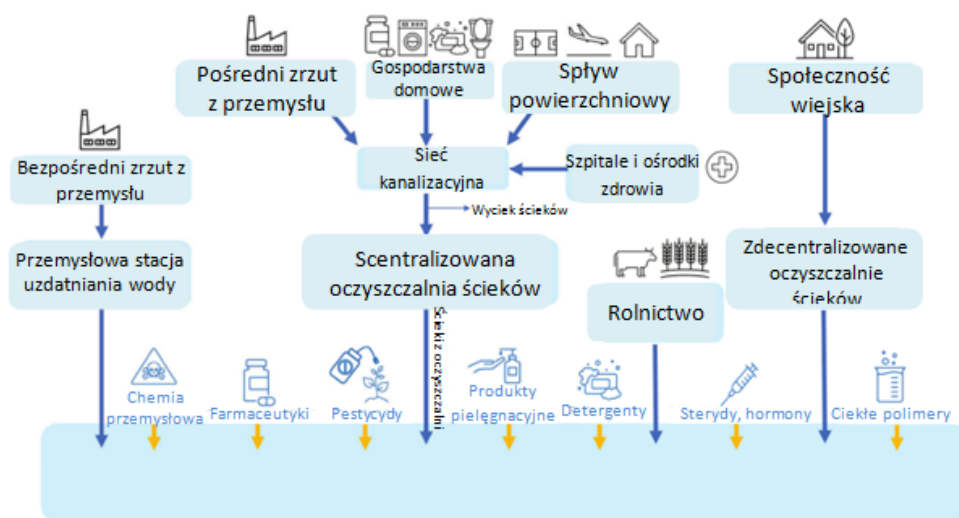
Słowa kluczowe: niskotemperaturowa plazma, farmaceutyki, mikroplastik, eliminacja mikrozanieczyszczeń

Wprowadzenie

Kluczowym działaniem mającym chronić środowisko przed niedoborem wody jest właściwe gospodarowanie wodą i ściekami w sposób umożliwiający minimalizację negatywnych skutków środowiskowych. Ponowne wykorzystanie wody z oczyszczalni ścieków staje się coraz bardziej istotne w kontekście niedoboru czystej wody, zwłaszcza w regionach, gdzie występuje jej znaczny deficyt. Według raportu UNESCO z 2023 roku średnio 10 % światowej populacji żyje w krajach o wysokim lub krytycznym poziomie stresu wodnego. Ponad 85 % naturalnych terenów podmokłych zostało utracone. Natomiast 75 % powierzchni lądów zostało znacząco zmienione, co zasadniczo zmniejszyło możliwość utrzymania zasobów wodnych przez ekosystemy (UNESCO World Water Assessment Programme, 2023).

Ponadto warto zaznaczyć, iż Polska także jest krajem ubogim w zasoby wodne. Według danych statystycznych Głównego Urzędu Statystycznego w Polsce zasoby wód w wynoszą ok. 60 mld m³, natomiast w porach suchych nawet poniżej 40 mld m³ (Statistic Poland. Spatial and Environmental Surveys Department, 2022).

Jednym z największych wyzwań stojących przed współczesnymi oczyszczalniami ścieków jest usuwanie mikrozanieczyszczeń i mikrodrobin plastiku ze ścieków w celu ograniczenia przedostawania się ich do środowiska (rys. 28.1). Branża ściekowa od lat boryka się z problemem ciągłych zmian stężeń tych substancji w ściekach (Sturm i in., 2023). Mikrozanieczyszczenia znajdujące się w ściekach oczyszczonych to grupa związków, które są uwalniane do środowiska wodnego, niebędąca obecnie regulowana ani monitorowana. Są one składnikami szerokiej gamy produktów pochodzenia antropogenicznego lub naturalnego, w tym farmaceutyków, produktów higieny osobistej, związków zaburzających funkcjonowanie układu hormonalnego, aż po chemikalia przemysłowe. Wspólną cechą wszystkich mikrozanieczyszczeń jest potencjalne zagrożenie dla ludzi oraz środowiska (Guanglei i in., 2021).

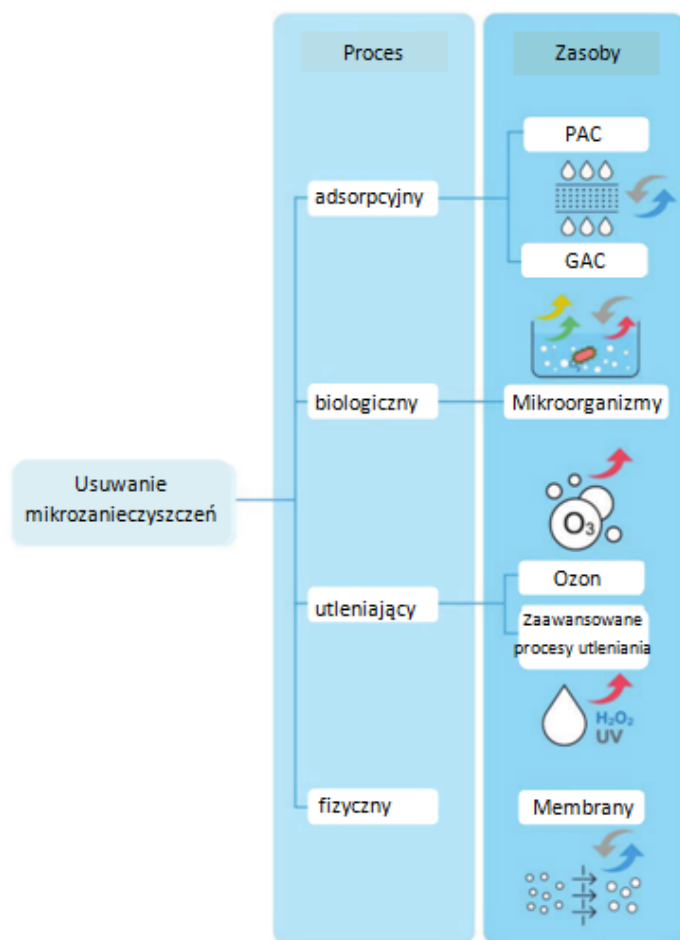


Rysunek 28.1. Źródła zanieczyszczeń w zasobach wodnych (opracowano na podstawie Sturm i in., 2022)

Do grupy najgroźniejszych zanieczyszczeń występujących w ściekach zaliczyć można substancje farmakologicznie czynne, które trafiając do oczyszczalni ścieków komunalnych, nie są w pełni eliminowane w klasycznych systemach oczyszczania. Ponadto obecność antybiotyków w wodach powierzchniowych przyczynia się do nabywania przez bakterie oporności, co sprzyja selekcyonowaniu bakterii lekoopornych (Hejna i in., 2022). Kolejnym ważnym problemem jest mikroplastik, którego obecność w wodach stwarza realne zagrożenie dla organizmów wodnych. W 2016 roku produkcja plastiku przekroczyła 330 mln ton, a w 2019 roku osiągnęła

ilość bliską 370 mln ton, z czego w samej Europie ilość ta sięgnęła prawie 58 mln ton, co wskazuje na skalę rozpowszechnienia tego materiału w środowisku (Ormaniec, Mikosz, 2022).

Dotychczasowy brak regulacji prawnych określających dopuszczalną zawartość większości mikrozanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych i osadach ściekowych powoduje, że zanieczyszczenia te są tylko w niewielkim stopniu monitorowane. Jednak już w projekcie nowej dyrektywy ściekowej znajdują się zapisy o konieczności usuwania mikrozanieczyszczeń ze ścieków. W celu zapobiegania przedostawaniu się mikrozanieczyszczeń do środowiska nowoczesne oczyszczalnie ścieków będą musiały wprowadzić dodatkowe procesy oczyszczania jako III lub nawet IV etap. Technologie wykorzystywane obecnie (rys. 28.2) nie są w stanie w pełni wyeliminować większości powyższych związków.



Rysunek 28.2. Obecnie wykorzystywane technologie do oczyszczania ścieków (opracowano na podstawie Sturm i in., 2022)

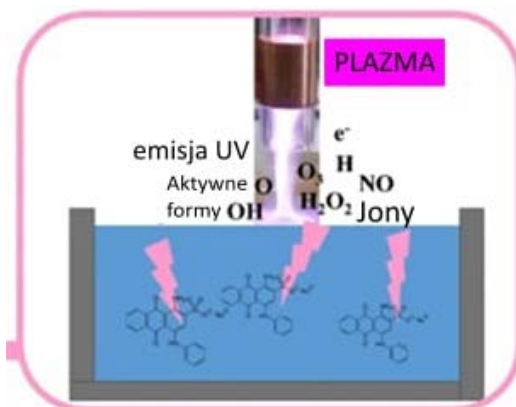
Podstawowymi technologiami możliwymi do zastosowania na dużą skalę są koagulant w postaci polichlorku glinu (PAC) lub granulowany węgiel aktywny (GAC), ozonowanie, zaawansowane procesy utleniania (AOP) oraz technologie membranowe. Każda z wymienionych technologii ma swoje zalety i wady. Proces ozonowania wymaga dużych dawek O_3 , a to prowadzi do powstawania szkodliwych produktów ubocznych, np. bromianów, co powoduje wprowadzenie dodatkowych etapów, jak np.: filtracja. GAC ma dużą powierzchnię właściwą, która umożliwia adsorpcję, a tym samym fizyczne usuwanie większości mikrozanieczyszczeń ze ścieków. Ogólna wydajność przebiegu procesu jednak silnie zależy od częstotliwości regeneracji GAC. Metody AOP bazują na wytwarzaniu *in situ* wolnych rodników. Fotochemiczne podejście AOP, łączące światło UV z nadtlenkiem wodoru jako utleniaczem, wykazało skuteczność w eliminacji mikrozanieczyszczeń; jednak ogólne zapotrzebowanie na energię jest wyższe niż w przypadku pozostałych dwóch metod, a pozostały H_2O_2 musi zostać usunięty, co może wymagać dodatkowego etapu (Sturm i in., 2022).

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie niskotemperaturową plazmą wylądowczą (CP), tzw. zimną plazmą, do usuwania trudnobiodegradowalnych zanieczyszczeń obecnych w ściekach oczyszczonych. Technika ta jest obiecującym narzędziem do efektywnego i bezpiecznego usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych ze ścieków jako IV stopień oczyszczania ścieków.

28.1. Czym jest zimna plazma?

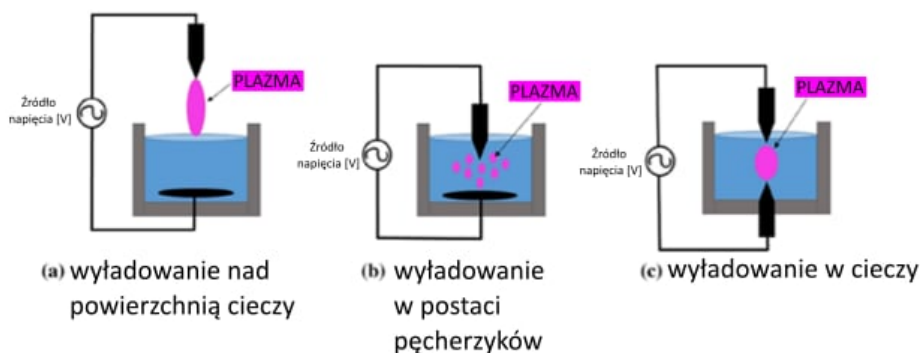
Plazma, często nazywana czwartym stanem skupienia, to zjonizowana forma gazu, składająca się z różnego rodzaju cząstek takich jak obojętne atomy, jony, elektrony, atomy o podwyższonym poziomie energii czy rodniki (Roszek i in., 2023). Pojęcie plazmy zostało wprowadzone przez Irwinga Langmuira w 1928 roku. Ze względu na swoje właściwości plazmę wykorzystuje się w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w medycynie do regeneracji ran, walki w leczeniu nowotworów, przemyśle spożywczym do poprawy wszelkich właściwości produktów. Zastosowanie również znajduje w sterylizacji i dekontaminacji. Plazmę można klasyfikować według szerokiego zakresu ciśnień i temperatur, w jakich może się znajdować, dzieląc ją na nisko- i wysokotemperaturową. Linia podziału pomiędzy tymi dwoma formami jest temperatura 30 000 K. W plazmie niskotemperaturowej cząsteczki nie uległy całkowitej jonizacji i występują w niej cząstki obojętne, w przeciwieństwie do plazmy wysokotemperaturowej, gdzie każda cząstka uległa jonizacji i brak w nich cząsteczek obojętnych. Również w zimnej plazmie można wyróżnić, ze względu na właściwości, plazmę równowagową, nazywaną inaczej plazmą termiczną, czy nierównowagową, określaną jako nietermiczną (Skrzypłonek, 2016). Technologia zimnej plazmy to jeden z rodzajów technik nietermicznych, generujący kilka reaktywnych form m.in. O_2 , $OH^\cdot$, H_2O_2 , H^+ , O_3 i $HO_2^\cdot$, które oddziałują

z cząsteczkami wody, emitując jednocześnie światło i falę uderzeniową (rys. 28.3). Wytworzone w ten sposób reaktywne formy – wolne rodniki – powstają bez użycia drogich substancji chemicznych i lamp UV. Jest to metoda możliwa do użytkowania w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym, co sprawia, iż jest to opłacalna, ekologiczna i prosta technika (Gururani i in., 2021).



Rysunek 28.3. Rodzaje form aktywnych wytwarzanych przez zimną plazmę (opracowano na podstawie Gururani i in., 2021)

Zimna plazma może być generowana przy różnego rodzaju wyładowaniach: wyładowania impulsowe, wyładowania przy napięciu stałym (DC), wyładowania koronowe, wyładowania dielektryczne barierowe (DBD), wyładowania łukowe i inne. Bardzo ważne są parametry oraz właściwości fizykochemiczne uzdatnianej cieczy (przewodność, pH, zawartość substancji organicznych i nieorganicznych) (Jabłońska i in., 2022).



Rysunek 28.4. Schematy układów doświadczalnych wyładowania zimnej plazmy (opracowano na podstawie Gururani i in., 2021)

Wyładowanie plazmowe może zajść w różnych konfiguracjach, które zostały przedstawione na rysunku 28.4. Układy, w których plazma generowana jest nad

powierzchnią cieczy i w pęcherzykach, są powszechnie stosowane do oczyszczania ścieków, podczas gdy bezpośredni kontakt z cieczą nie jest często stosowany. W przypadku wyładowania powyżej powierzchni cieczy formy plazmy powstają w fazie gazowej w pobliżu powierzchni cieczy, a następnie przenoszone są do wnętrza próbki cieczy, gdzie powodują degradację mikrozanieczyszczeń w wodzie. W przypadku pęcherzyków w cieczy plazma jest ponownie formowana w fazie gazowej wewnątrz pęcherzyka, a reaktywne związki pochodzą z oddzielnych miejsc plazmy i wchodzi do próbki. Zbadano tworzenie form plazmy nad cieczą i okazuje się, że jest ono silnie zależne od źródła plazmy, geometrii elektrod, gazu roboczego, zmniejszonego pola elektrycznego. Kolejna faza obróbki plazmowej, oddziaływanie plazmy z cieczą, jest zjawiskiem nazbyt złożonym, w którym zachodzi wiele procesów jednocześnie: jonizacja, wzbudzenie i dysocjacja w fazie gazowej, niejednorodny transfer masy, reakcje chemiczne w masie cieczy, parowanie, elektroliza itd. (Gururani i in., 2021; Svarnas i in., 2022).

28.2. Zastosowanie zimnej plazmy w eliminacji mikrozanieczyszczeń organicznych

W ostatnich latach odnotowano rosnącą tendencję ilości zanieczyszczeń znajdujących się w ekosystemach wodnych. Preparaty farmaceutyczne, środki ochrony roślin, stanowiące mikrozanieczyszczenia organiczne, tworzą problem w różnego rodzaju ściekach. Ich występowanie może nieść wiele niekorzystnych skutków zarówno dla organizmów żyjących w tym środowisku, jak i dla ludzi. Mogą wykazywać skłonność do gromadzenia się w organizmach oraz ograniczać rozwój (Topolovec i in., 2022). Podstawowe metody usuwania zanieczyszczeń ze zmienną efektywnością radzą sobie z zanieczyszczeniami organicznymi. Trudność stanowi nieraz sama ekonomia czy opłacalność procesu. Perspektywiczne rozwiązanie wykazuje w oczyszczaniu ścieków zastosowanie technologii zimnej plazmy. Na skuteczność usuwania farmacyków ze środowiska wodnego wskazuje wiele badań dotyczących ich zastosowania. Były one efektywne dla różnego rodzaju zanieczyszczeń. W wielu artykułach przedstawiono wykorzystanie plazmy do usuwania antybiotyku tetracyklinowego, leku diklofenaku czy sulfadiazyny. Wykazano skuteczną degradację tych produktów farmaceutycznych, jak również produktów ubocznych. W publikacji (Kumar i in., 2021) przedstawiono degradację wybranych farmacyków z wody, takich jak karbamazepina, diatrizoat, diazepam, diklofenak, ibuprofen, 17 α -etynyloestradiol, trimetoprim. Dwa z nich zostały całkowicie usunięte. Modyfikując parametry urządzeń plazmowych, można usunąć różnego rodzaju zanieczyszczenia organiczne, w tym farmaceutyki. Wiele analiz wskazuje, iż jest to skuteczna metoda degradacji, która stanowi obiecującą koncepcję w oczyszczaniu ścieków i może pomóc w rozwiązaniu problemu nadmiernej ilości farmaceutyków w wodzie.

Mechanizm działania zimnej plazmy podczas degradacji mikroplastiku opiera się na generowaniu aktywnych specyfików, takich jak rodniki, jony oraz elektrony, które inicjują reakcje chemiczne prowadzące do rozpadu długich łańcuchów polimerowych mikroplastiku na mniejsze, bardziej biodegradowalne frakcje. Zastosowanie zimnej plazmy w kontekście oczyszczania wód z mikroplastiku obejmuje zarówno bezpośrednią degradację mikrocząstek, jak i modyfikację ich powierzchni, co ułatwia późniejsze ich usunięcie z medium za pomocą zaawansowanych technik separacyjnych, takich jak flotacja czy adsorpcja. Ponadto materiały modyfikowane zimną plazmą mogą znaleźć zastosowanie jako nowoczesne filtry, efektywnie wychytujące mikroplastik z różnych źródeł wodnych (Ormaniec, Mikosz, 2022). Badania laboratoryjne wykazują, że zimna plazma może skutecznie degradować różnorodne rodzaje mikroplastiku, w tym popularne polimery, takie jak polietylen (PE) czy polipropylen (PP), transformując je w bardziej biodegradowalne produkty (Velasquez, 2023; Velasquez i in., 2024).

Zimna plazma stanowi obiecującą perspektywę w walce z globalnym problemem mikroplastiku, oferując zaawansowane, naukowo oparte rozwiązania ochrony środowiska. Niemniej jednak konieczne są dalsze badania i optymalizacja tej technologii przed jej szerokim wdrożeniem na skalę przemysłową.

28.3. Wyzwania i ograniczenia

W ostatnich latach odnotowano rosnącą tendencję ilości zanieczyszczeń znajdujących się w ekosystemach wodnych. Preparaty farmaceutyczne, środki ochrony roślin stanowiące mikrozanieczyszczenia organiczne tworzą problem w różnego rodzaju ściekach. Ich występowanie może nieść wiele niekorzystnych skutków zarówno dla organizmów żyjących w tym środowisku, jak i dla ludzi. Mogą wykazywać skłonność do gromadzenia się w organizmach oraz ograniczać ich prawidłowy rozwój.

Wykorzystanie zimnej plazmy do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych jest obiecującą technologią, jednak napotyka kilka wyzwań i ograniczeń, które należy rozwiązać, aby mogła być szeroko stosowana. Jednym z najważniejszych aspektów jest efektywność procesu, uzależniona od selektywności i szybkości reakcji. Zimna plazma może nie być równie skuteczna w usuwaniu wszystkich grup mikrozanieczyszczeń organicznych, co jest zależne od ich struktury chemicznej. Im bardziej złożony chemicznie związek, tym reakcja może przebiegać wolniej. Może to wymagać użycia dodatkowych katalizatorów w postaci innych substancji utleniających. Kolejnym ważnym aspektem jest stabilność procesu, czyli utrzymanie stałych warunków reakcji przez cały okres prowadzenia procesu. Dla przedsiębiorców najistotniejsze są koszty operacyjne. Tymczasem generowanie zimnej plazmy wymaga nakładu energii. Należy ocenić, czy proces plazmowania nie zużywa więcej mocy w porównaniu z innymi technologiami.

Według powszechnego przekonania wykorzystanie technologii zimnej plazmy w procesie eliminacji mikrozanieczyszczeń organicznych nie generuje toksycznych produktów ubocznych. Jednak jest to bardzo ważna kwestia, która wymaga dokładnego zbadania i przeanalizowania. Kolejnym wyzwaniem, jakie stoi przed niskotemperaturową plazmą, jest przeskalowanie technologii. Przeniesienie technologii zimnej plazmy z laboratorium na skalę przemysłową może stać się ogromnym wyzwaniem. Konieczne jest opracowanie systemów, które będą działać efektywnie w dużej skali. Te systemy plazmowe mogą być skomplikowane i wymagać specjalistycznej wiedzy do obsługi i konserwacji. Wiąże się to również z poniesieniem kosztów instalacyjnych, operacyjnych oraz konserwacyjnych.

Pomimo tych wyzwań zimna plazma ma potencjał do stania się skuteczną technologią w usuwaniu mikrozanieczyszczeń organicznych, szczególnie jeśli uda się opracować bardziej efektywne, bezpieczne i kosztowo opłacalne rozwiązania. Konieczne są dalsze badania, aby lepiej zrozumieć mechanizmy działania zimnej plazmy na różne grupy zanieczyszczeń i opracować bardziej skuteczne i bezpieczne metody jej wykorzystania.

Podsumowanie

Wzrastająca ilość zanieczyszczeń w ściekach oraz zaostrzające się przepisy dotyczące jakości ścieków oczyszczonych wymagają modernizacji oczyszczalni i wprowadzenia dodatkowych procesów oczyszczania. Szczególnie trudne do usunięcia są mikrozanieczyszczenia organiczne, takie jak farmaceutyki i mikroplastik, które przedostają się do środowiska. Coraz większe zainteresowanie niskotemperaturową plazmą wynika z jej obiecujących wyników w usuwaniu trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń. Zimna plazma, będąca zjonizowanym gazem, skutecznie neutralizuje te zanieczyszczenia, nie generując toksycznych produktów ubocznych. Jednakże istnieją ograniczenia tej metody, takie jak trudności w zastosowaniu na skalę przemysłową i utrzymanie stabilności procesu, co wymaga dalszych badań.

Właściwe gospodarowanie wodą i ściekami jest kluczowe dla ochrony środowiska, szczególnie w kontekście globalnego deficytu wody pitnej. Ponowne wykorzystanie wody z oczyszczalni ścieków staje się coraz bardziej istotne. Według UNESCO, 10 % światowej populacji żyje w krajach o wysokim poziomie stresu wodnego, a Polska również ma ograniczone zasoby wodne, wynoszące około 60 mld m³.

Usuwanie mikrozanieczyszczeń i mikrodrobin plastiku ze ścieków jest jednym z największych wyzwań. Mikrozanieczyszczenia, takie jak farmaceutyki i produkty higieny osobistej, stanowią potencjalne zagrożenie dla ludzi i środowiska. Obecne technologie oczyszczania, takie jak węgiel aktywny, ozonowanie i zaawansowane procesy utleniania, mają swoje zalety i wady, ale nie są wystarczająco skuteczne, a przede wszystkim generują wysokie koszty eksploatacyjne.

Zimna plazma jest obiecującą technologią do usuwania tych zanieczyszczeń, ale jej skuteczność zależy od wielu czynników, takich jak struktura chemiczna związków, stabilność procesu oraz koszty operacyjne. Przeniesienie tej technologii z laboratorium na zasięg przemysłowy wymaga opracowania systemów działających efektywnie w dużej skali, co wiąże się z kosztami instalacyjnymi i operacyjnymi. Pomimo tych wyzwań zimna plazma ma potencjał, by stać się skuteczną technologią do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych, jeśli uda się opracować bardziej efektywne, bezpieczne i kosztowo opłacalne rozwiązania. Konieczne są dalsze badania, aby lepiej zrozumieć mechanizmy działania zimnej plazmy i opracować skuteczniejsze metody jej wykorzystania.

Źródło finansowania

Badania naukowe zrealizowano w ramach projektu nr SKN/SP/603087/2024 finansowanego ze środków budżetu państwa, przyznanych przez ministra nauki w ramach Programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” i z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Guanglei, Q., Hang, Ch., Raghavan, S., Shankari, D., Yen Peng, T. (2021), Removal behaviors of antibiotics in a hybrid microfiltration-forward osmotic membrane bioreactor for real municipal wastewater treatment, *Chem. Eng. J.*, 417(February), 129146, DOI: 10.1016/j.cej.2021.129146.
2. Gururani, P., Bhatnagar, P., Bisht, B., Kumar, V., Joshi, N.Ch., Tomar, M.S., Pathak, B. (2021), Cold plasma technology: Advanced and sustainable approach for wastewater treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28(46), 65062-65082.
3. Hejna, M., Kapuścińska, D., Aksmann, A. (2022), Pharmaceuticals in the aquatic environment: A review on eco-toxicology and the remediation potential of algae, *Inter. J. Environ. Res. Pub. Health*, 19(3), 7717.
4. Jabłońska, B., Drózd, T., Jabłoński, P., Kielbasa, P. (2022), Removal of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions from groundwater by nonthermal plasma, *Materials*, 15(15), 5426.
5. Kumar, A., Škoro, N., Gernjak, W., Puač, N. (2021), Cold atmospheric plasma technology for removal of organic micropollutants from wastewater – A review, *Eur. Phys. J. D*, 75(11).
6. Ormaniec, P., Mikosz, J. (2022), Przegląd metod identyfikacji mikroplastików w ściekach komunalnych, *Instal*, 7(8), 54-58.
7. Roszek, K., Moszczy, J., Wiśniewski, M. (2023), Non-thermal plasma application in medicine – Focus on reactive species involvement, *Int. J. Mol. Sci.*, 24(16), 12667.
8. Skryplonek, K. (2016), Zimna plazma jako niekonwencjonalna metoda utrwalania żywności, *Inż. Przet. Spoż.*, 4(20), 28-33.
9. Statistic Poland. Spatial and Environmental Surveys Department (2022), *Environment 2022*.
10. Sturm, M.T., Myers, E., Schober, D., Korzin, A., Thege, C., Schuhen, K. (2023), Comparison of AOP, GAC, and novel organosilane-based process for the removal of microplastics at a municipal wastewater treatment plant, *Water*, 15(6), 1164.

11. Sturm, M.T., Myers, E., Schober, D., Thege, C., Korzin, A., Schuhen, K. (2022), Adaptable process design as a key for sustainability upgrades in wastewater treatment: Comparative study on the removal of micropollutants by advanced oxidation and granular activated carbon processing at a German municipal wastewater treatment plant, *Sustainability* (Switzerland), 14(18), 11605.
12. Svarnas, P., Poupouzas, M., Papalexopoulou, K., Kalaitzopoulou, E., Skipitari, M., Papadea, P., Varemменou, A., Giannakopoulos, E., Georgiou, Ch.D., Georga, S., Krontiras, Ch. (2022), Water modification by cold plasma Jet with respect to physical and chemical properties, *Appl. Sci.* (Switzerland), 12(23), 11950.
13. Topolovec, B., Škoro, N., Puač, N., Petrovic, M. (2022), Pathways of organic micropollutants degradation in atmospheric pressure plasma processing – A review, *Chemosphere*, 294(5), 133606.
14. UNESCO World Water Assessment Programme (2023), The United Nations World Water Development Report 2023. Partnerships and Cooperation for Water.
15. Velasquez, J. (2023), Novel microplastics remediation strategy using high-voltage atmospheric cold plasma, Purdue University Graduate School. Thesis.
16. Velasquez, J.A., Bao, Y., Huang, J. (2024), Atmospheric cold plasma as a novel approach to remediating microplastics pollution in water, *Environ. Pollut.*, 356, 124390.

The use of cold plasma in the degradation of organic micropollutants

Abstract: The increasing amounts of loads of pollutants in sewage supplied to sewage treatment plants, as well as the tightening of regulations regarding the quality of treated sewage, mean that existing sewage treatment plants require modernization and the introduction of additional unit processes. Organic micropollutants, such as pharmaceuticals and microplastics, are particularly difficult to remove, and their remains can enter the natural environment. This raises interest in low-temperature plasma (cold plasma), which is a promising technique for removing pollutants, that are difficult to biodegrade. Cold plasma is an ionized gas, that is a mixture of, among others, ions, electrons and radicals. The use of cold plasma as a potential technology for removing organic micropollutants, including microplastics, is very promising. It is assumed that this technology is effective and environmentally friendly, moreover it doesn't generate toxic by-products. The limitations of water purification with cold plasma include primarily the difficulties in using this method on an industrial scale and maintaining the stability of the process. Further research is necessary to better understand the action mechanisms of cold plasma on different groups of pollutants and develop better methods of using it.

Keywords: low-temperature plasma, pharmaceuticals, microplastics, elimination of micropollutants

Rozdział 29

Mikrodrobiny plastiku w ekosystemach lądowych i wodnych

Małgorzata WORWAĞ

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
malgorzata.worwag@pcz.pl

Streszczenie: Tworzywa sztuczne znajdują zastosowanie w licznych gałęziach przemysłu. Jednak pomimo wielu korzyści płynących z ich wykorzystywania coraz większy niepokój wywołuje gromadzenie się praktycznie we wszystkich ekosystemach niewielkich (nieprzekraczających 5 mm) drobin plastików, nazywanych w skrócie mikroplastikami (MP). Mikroplastik stał się globalnym problemem ze względu na wszechobecność oraz zdolność do interakcji z systemami biologicznymi. Niemniej jednak długoterminowy wpływ mikroplastiku na biotyczne i abiotyczne zasoby nie jest w pełni zrozumiały, a istniejące dowody sugerują, że mikroplastiki są niebezpieczne dla różnych gatunków, kluczowych globalnych biomów. W ekosystemach skażonych mikroplastikiem stwierdzono zmniejszoną ilość biomasy roślinnej, co przekłada się na obieg pierwiastków w przyrodzie (azot, tlen, węgiel) oraz utratę bioróżnorodności biologicznej. Konieczne są dalsze, szeroko zakrojone badania dotyczące ilości mikroplastików i ich dróg krążenia w przyrodzie, źródeł pochodzenia, zanieczyszczeń adsorbowanych na powierzchni oraz wywieranych efektów biologicznych. Z dotychczasowych badań wynika, że mikroplastiki przenikają do organizmów żywych i kumulują się w ich poszczególnych częściach ciała. Trudność w badaniu MP jest również związana z tym, że cząstki te nie są stałe, ale ulegają ciągłym zmianom w czasie, przez dezintegrację, kumulację w organizmach żywych. Ulegają one dynamicznym zmianom pod względem wielkości, udziału, rozpowszechnienia i rozmieszczenia. Ponadto nie ma aktualnych badań dotyczących losów MP i drogi ich migracji w ekosystemach wodnych i lądowych z uwzględnieniem wpływu na organizmy żywe. W niniejszym przeglądzie omówiono nie tylko potencjalne zagrożenia i zakłócenia funkcjonowania ekosystemów lądowych oraz wodnych ze strony mikroplastiku, ale także związane z nimi reperkusje społeczne, ekologiczne i gospodarcze. Analizowane są również możliwe długoterminowe przepływy mikroplastiku w sieci niszy lądowych i wodnych.

Słowa kluczowe: mikroplastik, mikroplastik w wodzie, mikroplastik w glebie

Wprowadzenie

Często w środowisku wodnym oraz lądowym obserwuje się odpady z tworzyw sztucznych (polimerów). Powszechne są kolorowe hałdy tworzyw sztucznych na plaży, pływające butelki czy worki foliowe unoszące się na wietrze wzdłuż brzegów rzek, odpady po ustąpieniu powodzi, na poboczach szlaków komunikacyjnych, w lasach itp. Nie jest to jednak tylko kwestią estetyczną, którą można łatwo rozwiązać poprzez usunięcie śmieci. Problem jest dużo poważniejszy. Ostatnio wiele obaw

o zanieczyszczenie środowiska wodnego wzbudzają mikrodrobiny tworzyw sztucznych (tzw. mikroplastiki – MP). Są to drobne elementy polimerów sztucznych o średnicy od 20 μm do 5 mm (Thompson i in., 2004), w większości niedostrzegalne dla ludzkiego oka. Mikroplastiki stanowią prawdopodobnie najliczniejszą grupę odpadów tworzyw sztucznych we współczesnych środowiskach wodnych (Law, Thompson, 2014), a ich ilość będzie wzrastać wraz ze wzrostem światowej produkcji tworzyw.

Ciągły wzrost użyteczności tworzyw sztucznych doprowadził do stałego wzrostu ładunku MP w środowisku, praktycznie we wszystkich ekosystemach: morskim (Barboza i in., 2018; Huang i in., 2020), lądowym (Boots i in., 2019; Rillig, Lehmann, 2020) i antropogenicznym (Malizia, Monmany-Garzia, 2019). Źródła, rodzaje, rozmiary i stężenia MP w środowisku są związane z lokalną działalnością człowieka.

Wysoka trwałość tworzyw sztucznych oraz nieodpowiednie gospodarowanie spowodowały ich nagromadzenie w przyrodzie. Plastikami różnej wielkości i pochodzenia są obecnie systematycznie odnajdywane na całym świecie. Stale zwiększająca się liczba tych zanieczyszczeń wynika między innymi z tego, że tradycyjne materiały, takie jak szkło, metal i papier, są zastępowane przez tańsze produkty z tworzyw sztucznych. W ciągu ostatnich 10 lat (2004-2014) produkcja tworzyw na świecie wzrosła z 225 do 311 mln ton rocznie, a w Europie utrzymuje się na stałym poziomie – około 60 mln ton rocznie (Plastics Europe, 2015). W 2014 roku opakowania tego typu stanowiły około 40 % całkowitej produkcji tworzyw sztucznych w Europie. Dodatkowy problem to również składowanie niezagospodarowanych odpadów plastikowych.

Pomimo że coraz częściej odpady te poddaje się recyklingowi lub przetwarza się w procesie odzyskania energii, problem mogą stanowić źródła wtórne mikroplastików. Materiały te trafiają do środowiska za pośrednictwem wielu antropogenicznych źródeł. Mikroplastiki wtórne stanowią jedno z głównych źródeł tworzyw sztucznych w środowisku, pochodzą z rozpadu większych odłamków plastiku, wywołanego procesami degradacji. Szereg oddziaływań fizycznych, biologicznych oraz chemicznych może spowodować zmniejszenie integralności strukturalnej odpadów z tworzywa sztucznego, w wyniku czego, po pewnym czasie, ulegają one rozdrobnieniu. Bardzo istotne jest zatem zrozumienie, iż wszystkie odpady z tworzyw sztucznych są potencjalnym źródłem mikroplastików. Wszechobecność mikroplastiku wynika z wszechstronnego zastosowania tworzyw sztucznych w życiu codziennym, w postaci opakowań żywności i napojów czy w sprzętach gospodarstwa domowego, takich jak np. grzebienie, szczoteczki do zębów, długopisy oraz torby na zakupy. Interesującym i równie istotnym źródłem wtórnych mikroplastików jest stosowanie syntetycznych tkanin (np. poliestru i włókna akrylowego) oraz popularna w ostatnich czasach praktyka powlekania tkanin cienką warstwą tworzyw sztucznych (np. teflonem). Tego rodzaju tkaniny są stosowane do produkcji: kurtek, odzieży sportowej, pończoch, rajstop, firan, obrusów, koców, polarów, koszulek i wielu innych. Podczas

noszenia tkanin syntetycznych mikrowłókna są uwalniane do powietrza, natomiast jednorazowe pranie wybranej części garderoby uwalnia ponad 1900 mikrowłókien do ścieków.

Dotychczasowe badania na temat MP dotyczyły: źródeł (He i in., 2019), losów, dystrybucji (He i in., 2019), rozmieszczenia (He i in., 2019; Wu i in., 2019), oddziaływania (Li i in., 2020a), obaw dotyczących zdrowia ludzi (Barboza i in., 2018; 2020), ekotoksyczności (Ma i in., 2020a; 2020b) i degradacji (Veerasingam i in., 2016b). Od 2010 roku badania dotyczące MP i ich wpływu na środowisko koncentrowały się na bioakumulacji, biomagnifikacji i innych skutkach ekotoksykologicznych. Szerszy obraz zagrożeń ze strony MP dla środowiska staje się bardziej widoczny dopiero w ostatnich latach (Long i in., 2015; Ma i in., 2020a; 2020b). Wiele badań dotyczących tego problemu naukowego było prowadzone w skali laboratoryjnej, co nie zawsze ma odzwierciedlenie w warunkach rzeczywistych, gdzie istotny wpływ wywierają tzw. dodatkowe czynniki.

Źródła MP w morzach nie są obecnie wystarczająco poznane. Orientacyjne szacunki zakładają, że 70 % - 80 % odpadów MP w wodzie morskiej pochodzi ze źródeł śródlądowych, trafiając do oceanów niesionych wraz z rzekami (GESAMP, 2015). Największe ilości odpadów plastikowych produkują kraje azjatyckie (Parker, 2015). Potencjalne źródła MP to zanieczyszczone ścieki z oczyszczalni, śmieci z plaży, odpady z rybołówstwa, transport ładunków morskich i odpady portowe (GESAMP, 2015). Chociaż brak jest szczegółowych danych na temat wielkości ładunku odpadów z fabryk tworzyw sztucznych, to podejrzewa się, że przemysł ten jest dodatkowym źródłem MP. Główne źródło MP, jak wskazuje większość badań wód morskich, stanowią jednak wody śródlądowe. Mimo takich podejrzeń źródła lądowe MP nie zostały jednak dokładnie ustalone. Główne źródło MP w rzekach i jeziorach, podobnie jak w morzach, stanowić może odpływ z oczyszczalni ścieków i z obszarów miejskich, rolniczych, turystycznych i przemysłowych, a także dopływ z odpadów związanych z transportem lądowym i żegluga wodną. Innym potencjalnym źródłem jest szlam z osadów ściekowych, który zawiera zwykle więcej MP niż osady rzek (Leslie i in., 2012). MP z osadów ściekowych, które są składowane na lądzie i ewentualnie wykorzystywane jako nawóz w rolnictwie, mogą trafiać wraz ze spływem powierzchniowym do rzek i jezior, a ostatecznie do mórz. Powszechnie znanym, istotnym problemem dla oczyszczalni są ścieki zawierające włókna z tworzyw sztucznych, pochodzące z pranych syntetycznych ubrań, oraz odpady sanitarne i kosmetyczne (Fendall, Sewell, 2009). Możliwości usuwania mikrowłókien ze ścieków w konwencjonalnych oczyszczalniach są ograniczone (Cole i in., 2011), dlatego konieczne jest jak najszybsze przeprowadzenie oceny skali tego zjawiska.

Całkowity czas rozkładu sztucznych tworzyw jest na ogół bardzo długi, liczony nawet w setkach lat, zależy on również od składu chemicznego polimerów oraz dodatków stosowanych w ich produkcji. Szacunkowy czas degradacji różnych produktów odpadowych w środowisku naturalnym podano w tabeli 29.1. Duże fragmenty tworzyw, dostając się do wody, ulegają degradacji, najczęściej mechanicznej,

pozornie znikają, zamieniając się w bardzo małe drobiny. Z punktu widzenia przyrodniczego MP stanowią ogromne zagrożenie dla środowiska wodnego, gdyż ich niewielkie rozmiary czynią je dostępnymi dla wielu organizmów (np. zooplanktonu, małży, larw owadów wodnych, ryb, ptaków, ssaków wodnych). Wchłanianie MP może spowodować uszkodzenia fizyczne i działać toksycznie na organizmy wodne. Większość badań dotychczas koncentrowała się głównie na losach i skutkach mikroplastiku w środowisku wodnym, natomiast zanieczyszczenia mikroplastikiem w środowisku lądowym rozpatrywano rzadziej (Malizia, Monmany-Garzia, 2019; Zhang i in., 2018). Wiele badań wskazuje, że mikroplastik występujący w ekosystemach wodnych ma swoje pochodzenie z ekosystemów lądowych, poprzez spływy lądowe, przenoszenie przez osady i erozję gleb (Cole i in., 2016; Kumar i in., 2020).

Tabela 29.1. Lista najczęstszych odpadów codziennego użytku według szacowanego czasu degradacji w środowisku (według różnych źródeł informacji)

Odpady	Szacunkowy czas degradacji
Ogryzek z jabłka	3 miesiące
Tetra Pak	3 miesiące - 1 rok
Tektura falista	2 miesiące
Bawełniana koszulka	2-5 miesięcy
Wełniane skarpety	1-5 lat
Sklejka drewniana	1-3 lat
Filtry papierosowe	1-5 lat
Plastikowa torba	10-20 lat
Kubek styropianowy	50 lat
Boja styropianowa	50 lat
Metalowa puszka	50 lat
Aluminiowa puszka na napoje	200 lat
Pampersy	450 lat
Butelka PET	450-1000 lat
Sieci rybackie i żyłki wędkarskie	600 lat
Butelka szklana	1 000 000 lat

Dodatkowym zagrożeniem związanym z mikroplastikiem w środowisku jest zdolność mikroplastików do gromadzenia na swojej hydrofobowej powierzchni obecnych w wodzie innych współzanieczyszczeń, toksycznych związków organicznych, przyczyniając się w efekcie do miejscowego zateżnienia tych związków (Bradney i in., 2019). MP łatwo chłoną zanieczyszczenia, co sprzyja wysokiemu stosunkowi ich powierzchni do objętości. Szczególnie łatwo łączą się z metalami ciężkimi wykazującymi zdolność do akumulacji w drobinach polietylenu oraz ze związkami toksycznymi,

jak poli(tereftalan butylenu) (PBT, tworzywo termoplastyczne) (Ashton i in., 2010). Niedawno opublikowano wiele prac na temat interakcji między MP i substancjami PBT (np. polichlorowane bifenylole – PCB i azotoks – DDT) oraz przeprowadzono badania z użyciem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) (Wagner i in., 2014). Nadal jednak brakuje informacji na temat wpływu innych potencjalnych zanieczyszczeń, jakimi mogą być leki i ich pochodne, wykazujące podobne działanie do hormonów (np. EDC). W wielu tworzywach wykryto niebezpieczne i słabo biodegradowalne substancje, jak: nonylofenol (stosowany jako przeciwutleniacz, dodatek do olejów, dodatek do detergentów do prania i mycia naczyń, emulgator i środek zwiększający rozpuszczalność) oraz bisfenol A (stosowany m.in. w opakowaniach) (Hirai i in., 2011). Wiele badań dotyczących adsorpcji-desorpcji różnych związków chemicznych potwierdza złożoność relacji MP z innymi zanieczyszczeniami. MP zwykle pełni rolę wektora (tj. nośnika) zanieczyszczeń ze środowiska wodnego do fauny i flory. Ponadto mikroplastiki często wydzielają związki dodawane przy ich produkcji w celu modyfikacji właściwości, zwane plastyfikatorami, które również są uważane za toksyczne.

Mikroplastiki stanowią zatem drogę wprowadzenia toksyn, wiodącą do gromadzenia się (bioakumulacji) coraz większych ilości tych związków w organizmach zwierząt, ostatecznie powodując choroby lub nawet śmierć. Wzrost liczebności MP w ekosystemach prowadzi do zwiększenia ich biodostępności dla wszystkich organizmów żywych. Natomiast spożywanie mniejszych organizmów zawierających mikroplastiki powoduje, że związki te transportowane są w górę łańcucha pokarmowego (w procesie biomagnifikacji) – począwszy od zooplanktonu, który jest źródłem pokarmu dla szerokiej gamy konsumentów wtórnych, takich jak małe ryby, skorupiaki, po wielkie ryby i ostatecznie ludzi (Almeda i in., 2021; Cole i in., 2016). Tym samym zagrożenie te nie obejmują tylko środowiska naturalnego, lecz także zdrowie i życie ludzi. Różne badania wykazują, że połknięcie MP działa negatywnie na organizmy żywe, może wywoływać stany zapalne oraz uszkodzenia fizjologiczne w wyniku długiego czasu przebywania i kumulowania się w organizmie (Jin i in., 2018). Eksperymentalne badania wykazały przyswajanie związków toksycznych u ryb narażonych na zanieczyszczenia zawarte w MP, powodujące m.in. takie niepożądane objawy jak nadmierne wyczerpanie glikogenu i zmiany histopatologiczne (Rochman i in., 2013).

Wiele badań potwierdza negatywny wpływ MP na organizmy żywe poprzez upośledzenie normalnego wzrostu, rozmnażania i przeżycia różnych gatunków. Negatywny wpływ MP na funkcje życiowe i użytkowe gatunku, niszy, a następnie ekosystemu, ma przełożenie na globalną utratę różnorodności biologicznej (Hu i in., 2019a).

MP może być nośnikiem nie tylko innych substancji toksycznych, ale również mikroorganizmów patogennych. Na powierzchni MP może powstawać błona biologiczna (biofilm), na której rozwijają się mikroorganizmy. Tego typu zagrożenie potwierdzono w ekosystemach wodnych. Wstępnie opisano zróżnicowany zespół

drobnoustrojów (tzw. plastisfera), odkryty na powierzchni MP w północnym Atlantyku (Zettler i in., 2013). W plastisferze znaleziono kilka grup bakterii rozkładających węglowodory, które mogą prowadzić do rozkładu odpadów plastikowych, oraz, ku zaskoczeniu badaczy, zidentyfikowano też w MP oportunistyczne przecinkowce z rodzaju *Vibrio* (wiele gatunków jest odpowiedzialnych za zakażenia pokarmowe). Tworzywa sztuczne nieoczekiwanie mogą okazać się, zwłaszcza w środowisku morskim, nośnikiem ludzkich patogenów, wpływających na pogorszenie stanu sanitarnego wód.

29.1. Mikroplastiki w morzach i oceanach

Początkowe badania dotyczące MP koncentrowały się na badaniu ich obecności w morzach i oceanach. Silne prądy morskie oraz lekkość i ruchliwość MP sprzyjają ich rozprzestrzenianiu się w wodach morskich na całej kuli ziemskiej, włączając regiony polarne, obszary wokół wysp oceanicznych i głębiny morskie. Ze względu na specyficzne warunki hydrologiczne odpady tworzyw sztucznych (tzw. plamy śmieci) gromadzą się w wirach oceanicznych (ang. gyres), a ilość MP w tych miejscach często przekracza ilość zooplanktonu (od 1000 do 100 000 drobin w m³). Zanieczyszczenia mórz przez MP są obecne i potwierdzone właściwie dla wszystkich mórz i oceanów (Wagner i in., 2014).

Badania dotyczące obecności MP w morzach i oceanach prowadzono właściwie we wszystkich strefach: na powierzchni (neustal), w strefie głębszej toni wodnej (pelagial). MP badano też w osadach na dnie na pełnym morzu oraz wzdłuż linii brzegowych dna okalającego sześć kontynentów. Według różnych źródeł przeciętne stężenia MP wahają się na tych obszarach od 1 do 100 drobin w kilogramie osadów, do 400 drobin w kilogramie osadów z rejonów portowych (Claessens i in., 2011). Jeszcze wyższe ilości MP potwierdzono w osadach w Morzu Wattowym (770 drobin w kilogramie suchej masy) oraz w delcie Renu (3300).

Istnieje wiele obserwacji terenowych świadczących o szkodliwym działaniu tworzyw sztucznych na florę i faunę (Wright i in., 2013). MP są pochłaniane przez wiele organizmów, takich jak: bezkręgowce, żółwie, ryby, ptaki i morskie ssaki. Dotychczas prowadzono badania laboratoryjne polegające na analizie tempa filtracji MP z wody u przedstawicieli różnych taksonów bezkręgowców morskich, takich jak: widłonóg *Calanus helgolandicus*, pierścienica – piaskówka *Arenicola marina*, małż – omułek jadalny *Mytilus edulis*, obunóg – zmieraczek plażowy *Talitrus saltator* (Wagner i in., 2014). Omułek jest jednym z bezkręgowców, u którego badano przenikanie MP z przewodu pokarmowego do tkanek. W zooplanktonie morskim zaobserwowano spadek tempa filtrowania glonów, wzrost śmiertelności i spadek płodności widłonogów w obecności MP. U wieloszczeta piaskówki pod wpływem MP pobranych w pokarmie dochodzi do spadku masy ciała i akumulacji w ciele pochodzących z MP polichlorowanych bifenyli (PCB) (Besseling i in., 2013).

U omułka, w odpowiedzi na stan zapalny wywołany przez MP, wystąpiły spadek tempa filtrowania wody i zmiany histologiczne. MP w połączeniu z pirenem podawane rybom morskim (babka piaskowa *Pomatoschistus microps*) (Oliveira i in., 2013) miały wpływ na biodostępność i biotransformację pirenu oraz obniżały efektywność oddychania. Inne badania wykazały istnienie transferu MP w morskich sieciach pokarmowych, na przykład z mezo- do makrozooplanktonu (Setälä i in., 2014) lub z małży do krabów morskich (Farrell, Nelson, 2013). Wiedza na temat wpływu MP na zwierzęta jest jednak ograniczona.

29.2. Mikroplastiki w wodach śródlądowych

Mimo wielu doniesień naukowych na temat odpadów MP w środowisku morskim niewiele uwagi poświęcono temu problemowi w wodach słodkich. W Ameryce Północnej w wodach powierzchniowych w pobliżu miast położonych nad Wielkimi Jeziorami wykryto MP w stężeniu 43 000 drobin na km² (Eriksen i in., 2013). Inne prace wskazują na depozycję MP w osadach dennych, wynoszącą do 34 drobin na m² (jezioro Huron, Kanada), co wiąże się z funkcjonowaniem fabryki tworzyw sztucznych na tym terenie. W Europie w osadach przybrzeżnych północnej i południowej części jeziora Garda (Włochy) stężenie MP było jeszcze wyższe i wynosiło od 100 do 1100 drobin na m². Większość badań potwierdza osadzanie się na dnie głównie polimerów o niskiej gęstości, takich jak: polistyren (PS), polietylen (PE) i polipropylen (PP), co zapewne jest związane z bujnym rozwojem błon biologicznych na ich powierzchni. Spore ilości MP wykrywane są również w wodach płynących. W sestonie unoszonym w kalifornijskich rzekach znaleziono od 30 do 109 drobin w m³, a w nurcie rzeki w Los Angeles do 12 000 drobin w m³, co powoduje, że dobowy ładunek niesiony do Oceanu Spokojnego wynosi 1 mld drobin. Choć danych jest niewiele, to należy przypuszczać, że również inne rzeki mogą transportować ogromne ilości MP. Ostatnie badania wskazują, że znacznie zanieczyszczony MP jest Dunaj – jedna z największych rzek europejskich uchodząca do Morza Czarnego. Koncentrację MP w tej rzece mierzono za pomocą sieci dryfujących (frakcja wielkości ok. 0,5 mm - 5 mm) (Lechner i in., 2014) i stwierdzono 50-900 drobin w 1000 m³. Oszacowano, że maksymalny ładunek MP wnoszony przez Dunaj może osiągać ok. 1500 ton odpadów plastikowych rocznie. Wielkość ta przewyższa obciążenie tworzywami sztucznymi stwierdzone w całym północnoatlantyckim wirze (Law i in., 2010). Najnowsze dane dostarczają dowodów na to, że duże rzeki transportują znaczne ilości MP i tym samym przyczyniają się istotnie do zanieczyszczenia wód morskich. Kolejne dane dotyczą obecności MP w osadach rzecznych. Jak podaje niemiecki Federalny Instytut Hydrologii Uniwersytetu Goethego, po przeprowadzeniu badań pilotażowych w Łabie, Mozeli, Nekarze i Renie potwierdzono obecność MP w osadach wszystkich rzek w stężeniach od 34 do 64 drobin MP na kg suchej masy. Najbardziej obciążone tworzywami były osady Renu. Fragmenty tworzyw sztucznych

w postaci włókien (pochodzące ze ścieków pralniczych) stanowiły 40 % ogólnej ilości MP (Wagner i in., 2014). Można więc przypuszczać, że podobnie jak w przypadku osadów morskich i ujść rzek, osady rzek i jezior mogą stanowić rezerwuary dla MP, jednak problem ten wymaga dalszych badań.

Wiele badań potwierdziło obecność MP u organizmów słodkowodnych. Badania słodkowodnego kielbisa *Gobio gobio* złowionego w 11 francuskich zanieczyszczonych rzekach wykazało obecność MP w przewodach pokarmowych u 12 % osobników (Sanchez i in., 2014). Badania te miały jednak charakter wstępny i nieznane są tempo spożycia i wpływ MP na organizmy ryb. Badaniami laboratoryjnymi pod kątem kumulacji MP objęto z kolei zooplanktonową rozwielitkę *Daphnia magna* – gatunek często wykorzystywany w biotestach. Rozwielitki karmiono MP o różnej średnicy drobin (0,02 i 1 mm) i wykazano, że MP przenikały z przewodów pokarmowych do ciała i były magazynowane w kroplach tłuszczu (Rosenkranz i in., 2009). Wyniki te wskazują, że MP mogą przenikać z przewodów pokarmowych w głąb ciała, do tkanek, powodując dysfunkcje tkanek i narządów. Badano ponadto wpływ MP u przedstawicieli innych grup bezkręgowców: pierścienic (*Lumbriculus variegatus*), kielży (*Gammarus pulex*), małżoraczków (*Notodromas monacha*) i ślimaków (*Potamopyrgus antipodarum*) (Imhof i in., 2013). Te słodkowodne gatunki pobierały MP do przewodu pokarmowego, lecz rola MP jako nośników (tzw. wektorów) substancji toksycznych nie została dotąd poznana.

29.3. Mikroplastiki na lądzie

Zanieczyszczenia MP na lądzie mogą być od 4 do 23 razy większe niż w oceanie. Głównie dotyczy to gleb rolniczych, które mogą zawierać więcej MP niż oceany (Machado i in., 2018). Ekosystemy lądowe, a w szczególności gleby, odgrywają ważną rolę dla człowieka w zakresie produkcji żywności, stanowią też nieodłączny element w naturalnym obiegu składników odżywczych i pierwiastków w przyrodzie. Gleby użytkowane przez człowieka otrzymują duże ilości tworzyw sztucznych w postaci kompostów, dodatków doglebowych, systemów nawadniania czy mulczowania plastikiem. Obecność MP w systemach nawadniania, czyli samej wodzie, ściekach systematycznie zwiększa udział tego typu zanieczyszczenia w glebie (Zang i in., 2020; Ziajahromi i in., 2020). Tworzywa sztuczne gromadzą się również w strefach o dużym wpływie antropogenicznym, w środowiskach kontynentalnych – tereny rolnicze, miejskie i podmiejskie. Szczególnie widoczne jest to w krajach z nieefektywną gospodarką i zarządzaniem odpadami (Malizia, Monmany-Garzia, 2019). Obecność MP w ekosystemach lądowych stanowi zagrożenie dla organizmów zasiedlających te ekosystemy. MP wpływają na strukturę, metabolizm i funkcjonowanie organizmów glebowych, produktywność roślinności oraz ogólną bioróżnorodność ekosystemu (Bigalke, Fiella, 2019).

Dotychczas niewiele uwagi poświęcono zanieczyszczeniom plastikiem oraz MP w środowisku glebowym. Może to wynikać z trudności jego wykrycia i ilościowego określenia w glebie w porównaniu z ekosystemami wodnymi. Gleba składa się w zasadzie z dużej liczby cząstek o ogromnej powierzchni wewnętrznej i dużej ilości materiału organicznego (Chae, An, 2018; Corradini i in., 2019a; Corradini i in., 2019b).

Metody badania źródeł oraz migracji MP w ekosystemach lądowych są wciąż optymalizowane. Mikroplastik zawarty w glebie wpływa nie tylko na jej strukturę czy zdolność do retencji wody, ale także na żyjące w niej organizmy żywe. Mikroplastik może być toksyczny dla niektórych organizmów, ale także ulegać dalszemu rozdrobnieniu w środowisku, rozpadowi na jeszcze mniejsze kawałki, osiągając ostatecznie rozmiary nano. A nanocząsteczki NP są często znacznie bardziej toksyczne.

Mechaniczna obróbka gleby, jak mulczowanie plastikowe i orka, przyczyniają się do liczby i rozmieszczania MP i NP w glebach rolniczych, jednakże mechanizmy i migracja zanieczyszczeń nie zostały wyjaśnione. Poziomy zanieczyszczeń MP różnią się w różnych glebach, w różnych systemach użytkowania ziemi, co również wymaga dalszych badań. Na zawartość MP w glebie będą miały wpływ takie czynniki, jak: rodzaj uprawy, sposób nawożenia, nawadniania, obecność i rodzaj organizmów glebowych oraz możliwe mechanizmy przenoszenia.

Jednym ze źródeł zanieczyszczenia MP ekosystemu lądowego są oczyszczalnie ścieków czy składowiska odpadów. MP zostały znalezione w odciekach z czynnych i zamkniętych składowisk odpadów w Chinach, co sugeruje, że składowiska komunalne (He i in., 2019), na których składowane jest 21 % - 42 % odpadów z tworzyw sztucznych na świecie, są ważnym źródłem MP (Murphy i in., 2016). W przypadku oczyszczalni ścieków większość MP nie jest filtrowana w oczyszczalniach ścieków, a procesy oczyszczania wpływają na ich redystrybucję w biosferze i ściekach (Jiang i in., 2020a; 2020b). Hu i in. (2019b) stwierdzili, że konwencjonalne procesy oczyszczania ścieków mogą być skuteczne w usuwaniu mikropererek z kosmetyków, ale nie są w stanie oczyszczać mikrowłókien. Oczyszczanie wstępne (odtłuszczenie i sedymentacja osadów) to jedyny, główny proces zatrzymujący cząstki tworzyw sztucznych (Mason i in., 2016) w komunalnych oczyszczalniach ścieków, które stają się kanałem dla przedostawania się cząstek tworzyw sztucznych do dróg wodnych (Raju i in., 2018). Zanieczyszczone drogi wodne mogą transportować duże ilości cząstek stałych do oceanu (Li i in., 2017; Pan i in., 2020).

Obecność MP może zmienić naturalną strukturę i pH gleby, co może mieć wpływ na wydajność upraw. Boots i in. (2019) wykazali, że MP w glebie mogą zmniejszyć biomasę i produktywność popularnej wieloletniej trawy (*Lolium perenne*) i endogenicznej dżdżownicy glebowej (*Aporrectodea rosea*). Ponieważ syntetyczne/biodegradowalne MP/NP mogą negatywnie wpływać na biomasę, produktywność i wzrost różnych gatunków roślin o znaczeniu komercyjnym, np. gatunków roślin uprawnych, takich jak fasola zwyczajna: *Phaseolus vulgaris* L. (Meng i in., 2021), rzeżucha ogrodowa: *Lepidium sativum* (Pignattelli i in., 2021), jęczmień: *Hordeum vulgare*

(Li i in., 2021), ogórek: *Cucumis sativus* L. (Li i in., 2020b), ryż: *Oryza sativa* L. (Zhou i in., 2021). Istnieje duże prawdopodobieństwo zmniejszenia plonów, których straty nie zostały, jak dotąd, określone ilościowo.

Ważnym elementem w obiegu MP w ekosystemach wodnych i lądowych są gatunki, które znacząco wpływają na siedliska i zbiorowiska poprzez obieg materii w przyrodzie. Zanieczyszczenia ze strony MP i jego akumulacja w organizmach glebowych może prowadzić do poważnych uszkodzeń i zmian fizjologicznych (metabolizm, aktywność enzymów i reprodukcja) oraz ekologicznych (bioremediacja i obieg materii, pierwiastków i składników odżywczych) (Maisey i in., 2021; Zhu i in., 2018a; 2018b). Ponadto takie gatunki jak dżdżownice, inne bezkręgowce, termyty i mrówki transportują cząsteczki tworzyw sztucznych w dół profilu glebowego (Rillig i in., 2017).

Obecność MP w glebie może mieć także pozytywne skutki, zwłaszcza dla wzrostu roślin. Włókna mikroplastikowe obniżają gęstość nasypową i stwarzają lepsze warunki dla rozwoju korzeni. Pozytywne efekty na jednym poziomie mogą przełożyć się na przesunięcia na innym poziomie ekosystemu. MP jest nowym globalnym czynnikiem zmian, który wpływa na właściwości gleby, wydajność roślin i procesy zachodzące w ekosystemie.

Kwestie akumulacji MP w zbiornikach wodnych i związane z tym implikacje dla zrównoważonego rozwoju oceanów są badane od ponad dekady (Rillig, 2018), ale zrozumienie losu, akumulacji i wpływu MP w ekosystemach lądowych jest kluczem do rozwiązania problemu dróg ich przenoszenia do ekosystemów wodnych.

Podsumowanie

Rosnąca produkcja, długi czas rozkładu, właściwości fizykochemiczne oraz produkty odpadowe tworzyw sztucznych, notowane od roku 2000, doprowadziły do nadmiernego nagromadzenia się MP w wodach morskich i śródlądowych oraz lądach. Dotychczasowy stan badań nad źródłami MP i wiedza o ich wpływie na organizmy żywe są niewystarczające. Istniejące dane wskazują jednak na wiele zagrożeń, jakie niesie produkcja tworzyw z ropy naftowej. Wiele badań potwierdza, że zanieczyszczenia MP w ekosystemach lądowych stanowią główne źródło zanieczyszczeń dla ekosystemów wodnych, zagrożonych gatunków, zbiorowisk czy samej bioróżnorodności. Ekosystemy skażone MP charakteryzują się zmniejszoną biomasą, produktywnością oraz negatywnym wpływem na gatunki kluczowe dominujące w danym środowisku. Konieczne jest prowadzenie szeroko zakrojonych badań w celu szczegółowego przeanalizowania i zrozumienia losów MP, czasu ich przebywania, formy występowania, w różnych systemach biologicznych. Nieodpowiedzialna turystyka jest powszechnie uważana za główną przyczynę zwiększonej ilości odpadów antropogenicznych w delikatnych ekosystemach.

Zintegrowanie działań w walce z zagrożeniami środowiskowymi pomoże w przyszłości wyeliminować współczesne problemy wywołane niekontrolowanym rozprzestrzenianiem się odpadów z tworzyw sztucznych. Do najważniejszych zadań należy:

- usprawnienie zbiórki, przechowywania i zagospodarowania odpadów polimerów z wykorzystaniem najnowszych technologii;
- zakaz składowania tworzyw sztucznych na składowiskach, monitoring MP w rzekach i odpływach z oczyszczalni ścieków, standaryzacja metod pomiaru wielkości MP;
- zmniejszenie produkcji tworzyw sztucznych z węglowodorów ze źródeł nieodnawialnych na rzecz rozwijania produkcji biopolimerów (pochodzenia organicznego), o stosunkowo szybkim czasie rozkładu przez mikroorganizmy (do 6 miesięcy);
- kontynuacja badań naukowych nad wpływem MP i substancji chemicznych z nimi związanych na poszczególne organizmy wodne i całe łańcuchy pokarmowe (w tym człowieka), zwłaszcza w wodach śródlądowych, które stanowią główne źródło zanieczyszczenia tworzywami morskimi i oceanów.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Almeda, R., Rodriguez-Torres, R., Rist, S., Winding, M.H.S., Stief, P., Hansen, B.H., Nielsen, T.G. (2021), Microplastics do not increase bioaccumulation of petroleum hydrocarbons in Arctic zooplankton but trigger feeding suppression under co-exposure conditions, *Sci. Total Environ.*, 751, 141264, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141264.
2. Ashton, K., Holmes, L., Turner, A. (2010), Association of metals with plastic production pellets in the marine environment, *Mar. Pollut. Bull.*, 60(11), 2050-2055.
3. Barboza, L.G.A., Cunha, S.C., Monteiro, C., Fernandes, J.O., Guilhermino, L. (2020), Bisphenol A and its analogs in muscle and liver of fish from the North East Atlantic Ocean in relation to microplastic contamination. Exposure and risk to human consumers, *J. Hazard Mater.*, 393, 122419, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122419.
4. Barboza, L.G.A., Vethaak, A.D., Lavorante, B.R., Lundebye, A.K., Guilhermino, L. (2018), Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health, *Mar. Pollut. Bull.*, 133, 336-348, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.05.047.
5. Besseling, E., Wegner, A., Foekema, E.M., van den Heuvel-Greve, M.J., Koelmans, A.A. (2013), Effects of microplastic on fitness and PCB bioaccumulation by the lugworm *Arenicola marina* (L.), *Environ. Sci. Technol.*, 47(1), 593-600.
6. Bigalke, M., Fiella, M. (2019), Foreword to the research front on 'microplastics in soils', *Environ. Chem.*, 16(2), 149, DOI: 10.1071/ENv16n1_FO_CO.
7. Boots, B., Russel, C.W., Green, D.S. (2019), Effects of microplastics in soil ecosystems: Above and below ground, *Environ. Sci. Technol.*, 53(19), 11496-11506, DOI: 10.1021/acs.est.9b03304.

8. Bradney, L., Wijesekara, H., Palansooriya, K.N., Obadamudalige, N., Bolan, N.S., Ok, Y.S., Rinklebe, J., Kim, K.H., Kirkham, M.B. (2019), Particulate plastics as a vector for toxic trace-element uptake by aquatic and terrestrial organisms and human health risk, *Environ. Int.*, 131, 104937, DOI: 10.1016/j.envint.2019.104937.
9. Chae, Y., An, Y.J. (2018), Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review, *Environ. Pollut.*, 240, 387-395, DOI: 10.1016/j.envpol.2018.05.008.
10. Claessens, M., De Meester, S., Van Landuyt, L., De Clerck, K., Janssen, C. (2011), Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast, *Mar. Pollut. Bull.*, 62(10), 2199-2204.
11. Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S. (2011), Microplastics as contaminants in the marine environment: A review, *Mar. Pollut. Bull.*, 62(12), 2588-2597.
12. Cole, M., Lindeque, P.K., Fileman, E., Clark, J., Lewis, C., Halsband, C., Galloway, T.S. (2016), Microplastics alter the properties and sinking rates of zooplankton faecal pellets, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 3239-3246, DOI: 10.1021/acs.est.5b05905.
13. Corradini, F., Bartholomeus, H., Lwanga, E.H., Gertsen, H., Geissen, V. (2019a), Predicting soil microplastic concentration using vis-NIR spectroscopy, *Sci. Total Environ.*, 650, 922-932, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.101.
14. Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E., Geissen, V. (2019b), Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal, *Sci. Total Environ.*, 671, 411-420, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.368.
15. Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H., Amato, S. (2013), Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes, *Marine Pollut. Bull.*, 77(1-2), 177-182.
16. Farrell, P., Nelson, K. (2013), Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.), *Environ. Pollut.*, 177, 1-3.
17. Fendall, L.S., Sewell, M.A. (2009), Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers, *Mar. Pollut. Bull.*, 58(8), 1225-1228.
18. GESAMP (2015), Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: A global assessment, Reports and Studies GESAMP 90, 1-96.
19. He, P., Chen, L., Shao, L., Zhang, H., Lü, F. (2019), Municipal solid waste (MSW) landfill: A source of microplastics? Evidence of microplastics in landfill leachate, *Water Res.*, 159, 38-45, DOI: 10.1016/j.watres.2019.04.060.
20. Hirai, H., Takada, H., Ogata, Y., Yamashita, R., Mizukawa, K., Saha, M., Kwan, C., Moore, C., Gray, H., Laursen, D., Zettler, E.R., Farrington, J.W., Reddy, C.M., Peacock, E.E., Ward, M.W. (2011), Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches, *Marine Pollut. Bull.*, 62(8), 1683-1692.
21. Hu, D., Shen, M., Zhang, Y., Li, H., Zeng, G. (2019a), Microplastics and nanoplastics: Would they affect global biodiversity change?, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26, 19997-20002, DOI: 10.1007/s11356-019-05414-5.
22. Hu, Y., Gong, M., Wang, J., Bassi, A. (2019b), Current research trends on microplastic pollution from wastewater systems: A critical review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 18, 207-230, DOI: 10.1007/s11157-019-09498-w.
23. Huang, W., Chen, M., Song, B., Deng, J., Shen, M., Chen, Q., Zeng, G., Liang, J. (2020), Microplastics in the coral reefs and their potential impacts on corals: A mini-review, *Sci. Total Environ.*, 143112, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143112.

24. Imhof, H.K., Sigl, R., Brauer, E., Feyl, S., Giesemann, P., Klink, S., Leupolz, K., Löder, M.G.J., Löschel, L.A., Missun, J., Muszynski, S., Ramsperger, A.F.R.M., Schrank, I., Speck, S., Steibl, S., Trotter, B., Winter, I., Laforsch, C. (2017), Spatial and temporal variation of macro-, meso- and microplastic abundance on a remote coral island of the Maldives, Indian Ocean, *Mar. Pollut. Bull.*, 116, 340-347, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.01.010.
25. Jiang, J., Wang, X., Ren, H., Cao, G., Xie, G., Xing, D., Liu, B. (2020a), Investigation and fate of microplastics in wastewater and sludge filter cake from a wastewater treatment plant in China, *Sci. Total Environ.*, 746, 141378, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141378.
26. Jiang, X., Chang, Y., Zhang, T., Qiao, Y., Klobučar, G., Li, M. (2020b), Toxicological effects of polystyrene microplastics on earthworm (*Eisenia fetida*), *Environ. Pollut.*, 259, 113896, DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113896.
27. Jin, Y., Xia, J., Pan, Z., Yang, J., Wang, W., Fu, Z. (2018), Polystyrene microplastics induce microbiota dysbiosis and inflammation in the gut of adult zebrafish, *Environ. Pollut.*, 235, 322-329, DOI: 10.1016/j.envpol.2017.12.088.
28. Kumar, M., Xiong, X., He, M., Tsang, D.C., Gupta, J., Khan, E., Harrad, S., Hou, D., Ok, Y.S., Bolan, N.S. (2020), Microplastics as pollutants in agricultural soils, *Environ. Pollut.*, 114980, DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114980.
29. Law, K.L., Morét-Ferguson, S., Maximenko, N., Proskurowski, G., Peacock, E., Hafner, J., Reddy, C.M. (2010), Plastic accumulation in the North Atlantic subtropical gyre, *Science*, 329(5996), 1185-1188.
30. Law, K.L., Thompson, R.C. (2014), Microplastics in the seas, *Science*, 345(6193), 144-145.
31. Lechner, A., Keckeis, H., Lumesberger-Loisl, F., Zens, B., Krusch, R., Tritthart, M., Glas, M., Schludermann, E. (2014), The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river, *Environ. Pollut.*, 188, 177-181.
32. Leslie, H.A., Moester, M., de Kreuk, M., Vethaak, A.D. (2012), Verkennende studie naar lozing van microplastics door rwzi's. (Pilot study on emissions of microplastics from wastewater treatment plants), *H2O*, 14/15, 45-47.
33. Li, J., Liu, H., Chen, J.P. (2017), Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection, *Water Res.*, 137, 362-374, DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.056.
34. Li, R., Yu, L., Chai, M., Wu, H., Zhu, X. (2020a), The distribution, characteristics and ecological risks of microplastics in the mangroves of Southern China, *Sci. Total Environ.*, 708, 135025, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135025.
35. Li, S., Wang, T., Guo, J., Dong, Y., Wang, Z., Gong, L., Li, X. (2021), Polystyrene microplastics disturb the redox homeostasis, carbohydrate metabolism and phytohormone regulatory network in barley, *J. Hazard Mater.*, 415, 125614, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125614.
36. Li, Z., Li, R., Li, Q., Zhou, J., Wang, G. (2020b), Physiological response of cucumber (*Cucumis sativus* L.) leaves to polystyrene nanoplastics pollution, *Chemosphere*, 255, 127041, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127041.
37. Long, M., Moriceau, B., Gallinari, M., Lambert, C., Huvet, A., Raffray, J., Soudant, P. (2015), Interactions between microplastics and phytoplankton aggregates: Impact on their respective fates, *Mar. Chem.*, 175, 39-46, DOI: 10.1016/j.marchem.2015.04.003.
38. Ma, H., Pu, S., Liu, S., Bai, Y., Mandal, S., Xing, B. (2020a), Microplastics in aquatic environments: Toxicity to trigger ecological consequences, *Environ. Pollut.*, 261, 114089, DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114089.
39. Ma, J., Sheng, G.D., Chen, Q.L., O'Connor, P. (2020b), Do combined nanoscale polystyrene and tetracycline impact on the incidence of resistance genes and microbial community disturbance in *Enchytraeus crypticus*?, *J. Hazard Mater.*, 387, 122012.

40. Machado, A.A.d.S., Kloas, W., Zarfl, C., Hempel, S., Rillig, M.C. (2018), Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems, *Global Change Biol.*, 24(4), 1405-1416, DOI: 10.1111/gcb.14020.
41. Maisey, A.C., Haslem, A., Leonard, S.W.J., Bennett, A.F. (2021), Foraging by an avian ecosystem engineer extensively modifies the litter and soil layer in forest ecosystems, *Ecol. Appl.*, 31, e02219, DOI: 10.1002/eap.2219.
42. Malizia, A., Monmany-Garzia, A.C. (2019), Terrestrial ecologists should stop ignoring plastic pollution in the anthropocene time, *Sci. Total Environ.*, 668, 1025-1029, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.044.
43. Mason, S.A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D.L. (2016), Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent, *Environ. Pollut.*, 218, 1045-1054, DOI: 10.1016/j.envpol.2016.08.056.
44. Meng, F., Yang, X., Riksen, M., Xu, M., Geissen, V. (2021), Response of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) growth to soil contaminated with microplastics, *Sci. Total Environ.*, 755, 142516, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142516.
45. Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B. (2016), Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment, *Environ. Sci. Technol.*, 50(11), 5800-5808, DOI: 10.1021/acs.est.5b05416.
46. Oliveira, M., Ribeiro, A., Hylland, K., Guilhermino, L. (2013), Single and combined effects of microplastics and pyrene on juveniles (0+ group) of the common goby *Pomatoschistus microps* (Teleostei, Gobiidae), *Ecol. Indicators*, 34, 641-647.
47. Pan, Z., Sun, Y., Liu, Q., Lin, C., Sun, X., He, Q., Zhou, K., Lin, H. (2020), Riverine microplastic pollution matters: A case study in the Zhangjiang River of Southeastern China, *Mar. Pollut. Bull.*, 159, 111516, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111516.
48. Parker, L. (2015), Eight milion tons of plastic dumped in ocean every year. *National Geographic*, 13.02.2015 r. <http://news.nationalgeographic.com/news/2015/02/150212-ocean-debris-plasticgarbage-patches-science/>.
49. Pignattelli, S., Broccoli, A., Piccardo, M., Terlizzi, A., Renzi, M. (2021), Effects of Polyethylene terephthalate (PET) microplastics and acid rain on physiology and growth of *Lepidium sativum*, *Environ. Pollut.*, 1, 282, 116997, DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116997.
50. Plastics Europe (2015), Report Plastics – Material of the 21st century, Plastics Europe – Plastics Manufacturers Association, http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151123112635-facts_o_tworzywach_2015_en.pdf.
51. Raju, S., Carbery, M., Kuttykattil, A., Senathirajah, K., Subashchandrabose, S.R., Evans, G., Thavamani, P. (2018), Transport and fate of microplastics in wastewater treatment plants: Implications to environmental health, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 17(4), 637-653, DOI: 10.1007/s11157-018-9480-3.
52. Rillig, M.C. (2018), Microplastic disguising as soil carbon storage, *Environ. Sci. Technol.*, 52(11), 6079-6080, DOI: 10.1021/acs.est.8b02338.
53. Rillig, M.C., Ingraffia, R., Machado, A.A.d.S. (2017), Microplastic incorporation into soil in agroecosystems, *Front. Plant Sci.*, 8, 1805, DOI: 10.3389/fpls.2017.01805.
54. Rillig, M.C., Lehmann, A. (2020), Microplastic in terrestrial ecosystems, *Science*, 368(6498), 1430-1431, DOI: 10.1126/science.abb5979.
55. Rochman, C.M., Hoh, E., Kurobe, T., The, S.J. (2013), Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress, *Sci. Rep.*, 3, 3263.
56. Rosenkranz, P., Chaudhry, Q., Stone, V., Fernandes, T.F. (2009), A comparison of nanoparticle and fine particle uptake by *Daphnia magna*, *Environ. Toxicol. Chem.*, 28(10), 2142-2149.

57. Sanchez, W., Bender, C., Porcher, J.M. (2014), Wild gudgeons (*Gobio gobio*) from French rivers are contaminated by microplastics: Preliminary study and first evidence, *Environ. Res.*, 128, 98-100.
58. Setälä, O., Fleming-Lehtinen, V., Lehtiniemi, M. (2014), Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web, *Environ. Pollut.*, 185, 77-83.
59. Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W., McGonigle, D., Russell, A.E. (2004), Lost at sea: Where is all the plastic?, *Science*, 304(5672), 838-838.
60. Veerasingam, S., Saha, M., Suneel, V., Vethamony, P., Rodrigues, A.C., Bhattacharyya, S., Naik, B.G. (2016), Characteristics, seasonal distribution and surface degradation features of microplastic pellets along the Goa coast, India, *Chemosphere*, 159, 496-505, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.06.056.
61. Wagner, M., Scherer, C., Alvarez-Muñoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., Fries, E., Grosbois, C., Klasmeier, J., Marti, T., Rodriguez-Mozaz, S., Urbatzka, R., Vethaak, A.D., Winther-Nielsen, M., Reifferscheid, G. (2014), Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know, *Environ. Sci. Europe*, 26, 16.
62. Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S. (2013), The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review, *Environ. Pollut.*, 178, 483-492, DOI: 10.1016/j.envpol.2013.02.031.
63. Wu, P.F., Huang, J.S., Zheng, Y.L., Yang, Y.C., Zhang, Y., He, F., Chen, H., Quan, G.X., Yan, J.L., Li, T.T., Gao, B. (2019), Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 184, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109612.
64. Zang, H., Zhou, J., Marshall, M.R., Chadwick, D.R., Wen, Y., Jones, D.L. (2020), Microplastics in the agroecosystem: Are they an emerging threat to the plant-soil system?, *Soil Biol. Biochem.*, 148, 107926, DOI: 10.1016/j.soilbio.2020.107926.
65. Zettler, E.R., Mincer, T.J., Amaral-Zettler, L.A. (2013), Life in the „plastisphere”: microbial communities on plastic marine debris, *Environ. Sci. Technol.*, 47(13), 7137-7146.
66. Zhang, S., Yang, X., Gertsen, H., Peters, P., Salánki, T., Geissen, V. (2018), A simple method for the extraction and identification of light density microplastics from soil, *Sci. Total Environ.*, 616-617, 1056-1065, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.213.
67. Zhou, C.-Q., Lu, C.-H., Mai, L., Bao, L.-J., Liu, L.-Y., Zeng, E.Y. (2021), Response of rice (*Oryza sativa* L.) roots to nanoplastic treatment at seedling stage, *J. Hazard Mater.*, 401, 123412, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123412.
68. Zhu, D., Bi, Q.F., Xiang, Q., Chen, Q.L., Christie, P., Ke, X., Wu, L.H., Zhu, Y.G. (2018a), Trophic predator prey relationships promote transport of microplastics compared with the single *Hypoaspis aculeifer* and *Folsomia candida*, *Environ. Pollut.*, 235, 150-154, DOI: 10.1016/j.envpol.2017.12.058.
69. Zhu, D., Chen, Q.-L., An, X.-L., Yang, X.-R., Christie, P., Ke, X., Wu, L.-H., Zhu, Y.-G. (2018b), Exposure of soil collembolans to microplastics perturbs their gut microbiota and alters their isotopic composition, *Soil Biol. Biochem.*, 116, 302-310, DOI: 10.1016/j.soilbio.2017.10.027.
70. Ziajahromi, S., Drapper, D., Hornbuckle, A., Rintoul, L., Leusch, F.D.L. (2020), Microplastic pollution in a stormwater floating treatment wetland: Detection of tyre particles in sediment, *Sci. Total Environ.*, 713, 136356, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136356.

Microplastics in terrestrial and aquatic ecosystems

Abstract: Plastics are used in virtually all industries, despite their many benefits, there is growing concern about the accumulation in virtually all ecosystems of small (no more than 5 mm) particles of plastics, called microplastics (MPs) for short. Microplastics have become a global concern due to their ubiquity and ability to interact with biological systems. However, the long-term impacts of microplastics on biotic and abiotic resources are not fully understood, and existing evidence suggests that microplastics are dangerous to: various species of key global biomes. Microplastic-contaminated ecosystems have been found to have reduced plant biomass, which translates into the cycling of the elements in nature: nitrogen, oxygen, carbon, and loss of biodiversity. Further extensive research is needed on the amount of microplastics and their pathways of circulation in nature, sources of origin, pollutants adsorbed on the surface and biological effects exerted. From previous, work shows that microplastics penetrate the bodies of living organisms and accumulate in particular parts of their bodies. The difficulty in studying MP is also related to the fact that these particles are not solid, but undergo constant changes over time, through disintegration, accumulation in living organisms, which makes them dynamic in size, proportion, prevalence and distribution. In addition, there is no current research on the fate of MP and the path of its migration in aquatic and terrestrial ecosystems, taking into account the impact on living organisms. This review discusses not only the potential threats and disruptions to terrestrial and aquatic ecosystems from microplastics, but also the associated social, ecological and economic repercussions. Possible long-term flows in the microplastic network of terrestrial and aquatic niches are also analyzed.

Keywords: microplastic, microplastic in water, in soil

Rozdział 30

Analiza możliwości rozwoju energetyki wiatrowej w Polsce

Michał WICHLIŃSKI

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
michal.wichlinski@pcz.pl

Streszczenie: Polska energetyka wiatrowa rozwija się już od przeszło 20 lat. Pierwsza farma wiatrowa w Polsce została uruchomiona w 2001 roku. Od tamtej pory zmieniła się charakterystyka turbin wiatrowych: moc pojedynczej turbiny wzrosła z 150 kW do ponad 3 MW. Zmianie uległa również sytuacja prawna. Wyznaczono minimalne odległości, w jakich można zbudować turbinę wiatrową od budynków mieszkalnych. W ciągu ostatnich 20 lat zwiększeniu uległy moce poszczególnych turbin, a energetyka wiatrowa stała się jednym z najważniejszych elementów systemu energetycznego kraju. Pomimo różnych głosów sprzeciwu źródła odnawialne takie jak energetyka wiatrowa są obiecującym rozwiązaniem w aspekcie pozyskiwania energii. Energetyka wiatrowa, zlokalizowana zarówno na lądzie, jak i na wodzie, będzie stanowić coraz większy udział w produkcji energii elektrycznej nie tylko w Polsce, ale także na całym świecie.

Słowa kluczowe: energetyka wiatrowa, offshore, onshore, turbina wiatrowa

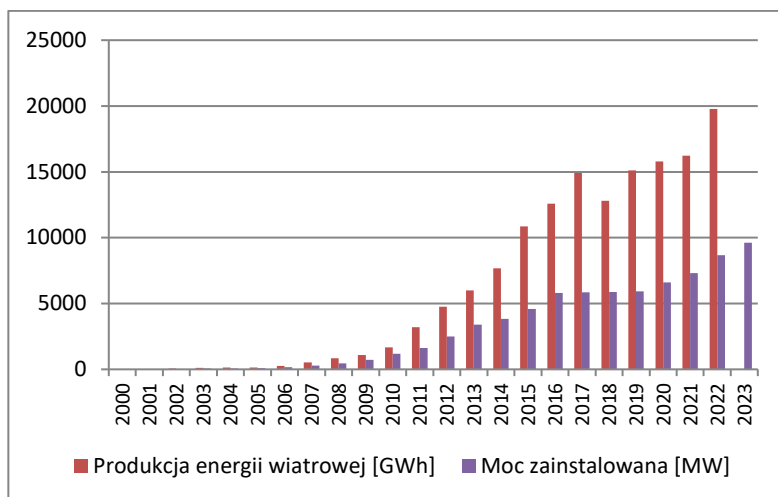
Wprowadzenie

Polska energetyka wiatrowa rozwija się w Polsce od przeszło 20 lat. Pierwszą turbinę uruchomiono w Polsce w latach 90., a pierwszą farmę wiatrową w 2001 roku. Początkowo były to turbiny mocy około 800 kW (https://pl.wikipedia.org/wiki/Energetyka_wiatrowa_w_Polsce). W późniejszym okresie moc poszczególnych instalowanych turbin wiatrowych wzrastała. Obecnie największa zainstalowana turbina wiatrowa w Polsce, o mocy 3,45 MW, znajduje się na farmie wiatrowej Biały Bór (<https://inzynieria.com/budownictwo/rankingi/66685,najwieksze-farmy-wiatrowe-w-polsce-2023-top-10,pozycja-rankingu-3-farma-wiatrowa-bialy-bor>).

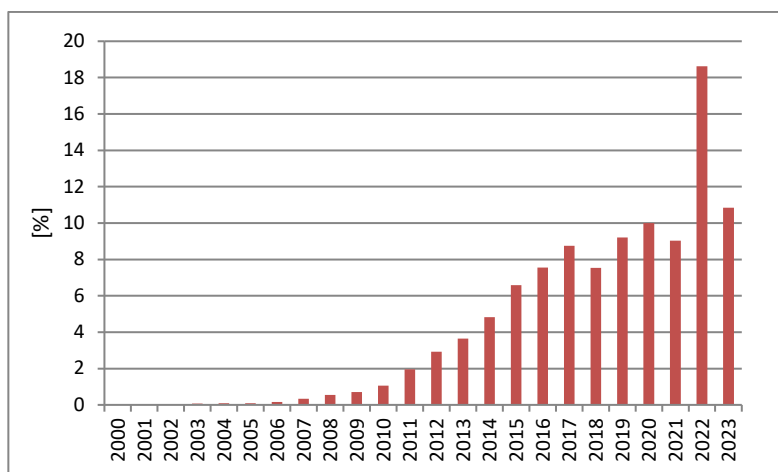
30.1. Moc zainstalowana i produkcja

Z roku na rok rosła również moc zainstalowana w energetyce wiatrowej. W 2000 roku było to zaledwie 4,74 MW, natomiast w 2023 roku blisko 9700 MW (rys. 30.1) (Raport KSE, 2023). Przyrost zainstalowanej mocy nie był równomierny – wyraźnie widoczne jest wyhamowanie, spowodowane zmianami legislacyjnymi. Wprowadzona tzw. zasada 10H, zakazująca budowy nowych turbin wiatrowych w odległości

mniej niż 10-krotność wysokości turbiny od budynków mieszkalnych, wykluczyła z użytkowania znaczne ilości terenu. Dopiero zmiana tej ustawy w 2023 roku doprowadziła do wyraźnego wzrostu mocy zainstalowanej elektrowni wiatrowych. Wraz z mocą zainstalowaną rosła również produkcja energii elektrycznej, która zwiększyła się z 5 GWh w 2000 roku, do blisko 20 000 w 2023 roku (rys. 30.1).



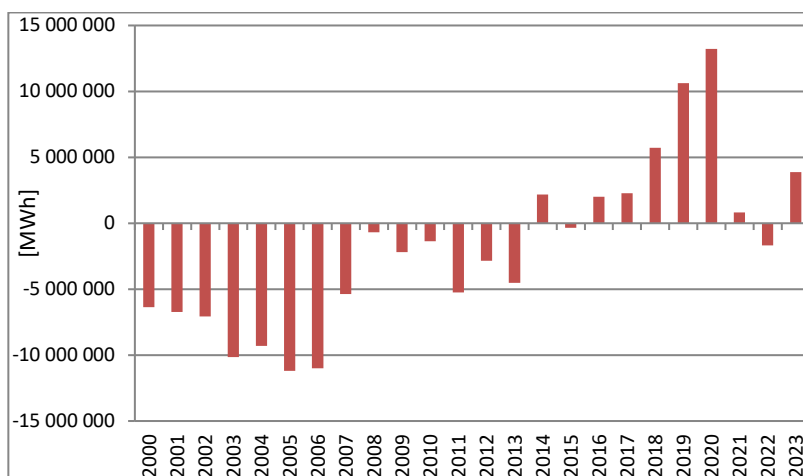
Rysunek 30.1. Moc zainstalowana w energetyce wiatrowej i produkcja energii wiatrowej w Polsce w latach 2000-2023 (opracowanie własne na podstawie GUS, 2022; Raport KSE, 2023)



Rysunek 30.2. Udział energii wiatrowej w całkowitej produkcji energii elektrycznej w Polsce w latach 2000-2023 (opracowanie własne na podstawie GUS, 2022; Raport KSE, 2023)

Rośnie również udział energetyki wiatrowej w całkowitej produkcji energii w Polsce (rys. 30.2). Po kilku latach stagnacji wywołanej wyżej wymienioną sytuacją

legislacyjną od dwóch lat obserwuje się systematyczny wzrost udziału energetyki wiatrowej. Zainteresowanie energetyką wiatrową jest również spowodowane zmniejszaniem się polskiego potencjału produkcyjnego w energetyce i wzrostem importu energii elektrycznej. W ciągu ostatnich 20 lat Polska z eksportera energii zmieniła się w importera (rys. 30.3). Tak niekorzystny stosunek salda wymiany ukazuje konieczność wykorzystania źródeł energii innych niż paliwa węglowe, takich jak energia słoneczna czy też wiatrowa.

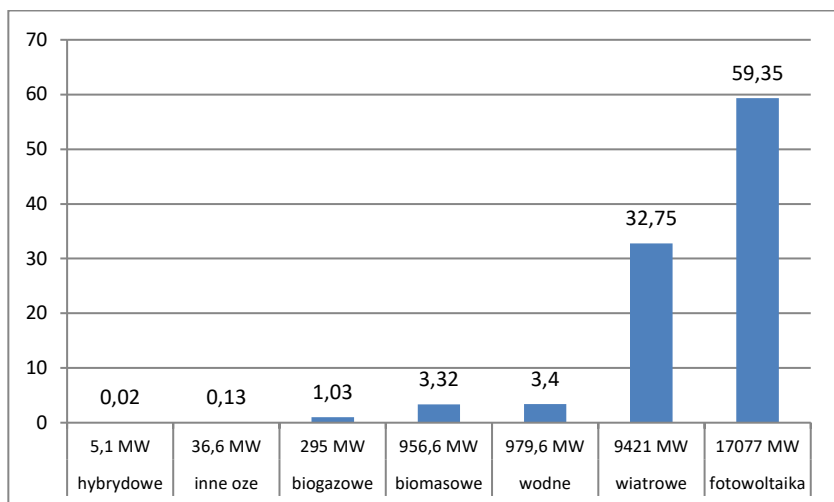


Rysunek 30.3. Saldo wymiany energii elektrycznej z zagranicą w latach 2000-2023 [MWh] (opracowanie własne na podstawie Raportu KSE, 2023)

30.2. Lokalizacja, ograniczenia ustawy 10 H

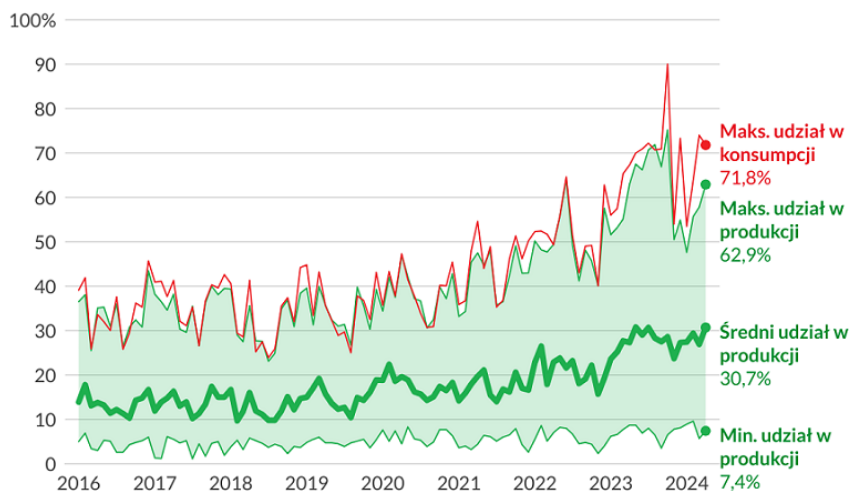
Wyżej wspomniana ustawa odległościowa uchwalona w 2016 roku spowodowała, że w miejscach, gdzie turbin wiatrowych było bardzo dużo, czyli np. na wybrzeżu, znaczne ilości terenu zostały wyłączone z możliwości zabudowy budynkami mieszkalnymi (rys. 30.4). Turbina o mocy 2 MW ma około 150 metrów wysokości (łącznie z łopatkami wirnika), co przekłada się na wyłączenie z możliwości zabudowy terenu w promieniu około 1500 metrów od turbiny. W przypadku większych turbin o mocy 3 MW i wysokości 180 metrów byłby to już promień o średnicy 1,8 km. W 2021 roku w Polsce było około 3700 turbin wiatrowych, co przekłada się na wyłączenie z zabudowy obszaru o powierzchni około 6300 km² (<https://globenergia.pl/ustawa-anty-wiatrakowa-jak-miecz-obosieczny-kiedy-nowelizacja-odblokuje-budownictwo-mieszkalne/>; <https://wysokienapiecie.pl/1479-energetyka-wiatrowa-w-polsce-fakty-mity-2016/>).

Ustawa 10 H, która została zmieniona w 2023 roku, wprowadziła nowe minimalne odległości turbin wiatrowych od zabudowań mieszkalnych. Na mocy tej ustawy minimalna bezwzględna odległość lokowania nowych budynków mieszkalnych od turbin



Rysunek 30.5. Moc zainstalowana farm wiatrowych na tle innych źródeł OZE w styczniu 2024 roku (<https://www.rynekelektryczny.pl/moc-zainstalowana-farm-wiatrowych-w-polsce/>)

Średnie wykorzystanie mocy turbin wiatrowych wynosi około 34 %, jednakże w pojedyncze dni są one w stanie zapewnić znaczącą ilość energii. Rekordowa generacja ze źródeł wiatrowych miała miejsce 3 lutego 2024 roku, gdy o godzinie 12.15 chwilowa moc wynosiła 8504 MW, a średnia godzinowa produkcja 8493 MWh. Co ciekawe poprzedni rekord padł 24 stycznia 2024 roku i wyniósł 8484 MW (moc chwilowa) oraz 8438 MWh (produkcja energii w godzinie) (<https://www.rynek-elektryczny.pl/moc-zainstalowana-farm-wiatrowych-w-polsce/>).

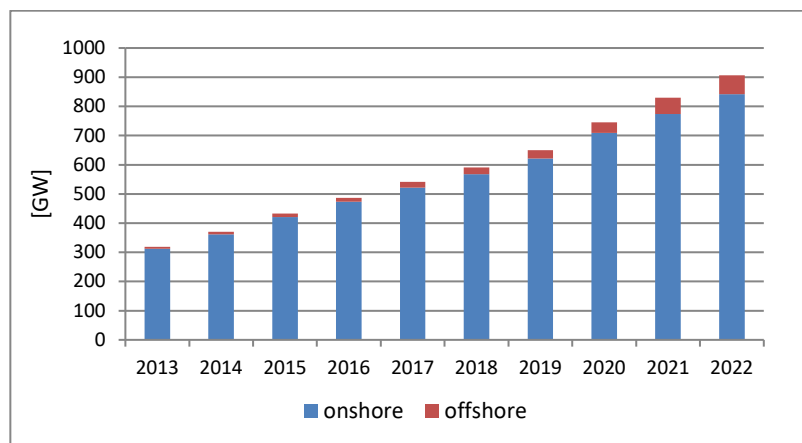


Rysunek 30.6. Szacunkowy zakres udziału w produkcji źródeł OZE oraz średni udział w produkcji energii elektrycznej (<https://www.gramwzielone.pl/trendy/20198317/kwiecien-z-duzym-udzialem-oze-w-krajowym-miksie-elektroenergetycznym>)

W kwietniu 2024 roku źródła odnawialne wytworzyły łącznie 30,7 % krajowego miksu energetycznego. Z roku na rok te wartości zwiększają się; w 2023 roku było to 27,4 %. Zmieniają się także udziały godzinowe produkcji z OZE. W sobotę 13 kwietnia 2023 roku w godzinach 14.00-15.00 było to 62,9 %, gdy w 2020 roku udziały te nie przekraczały 50 % (rys. 30.6) (<https://www.gramwzielone.pl/trendy/20198317/kwiecien-z-duzym-udzialem-oze-w-krajowym-miksie-elektroenergetycznym>).

30.4. Energetyka wiatrowa onshore i offshore

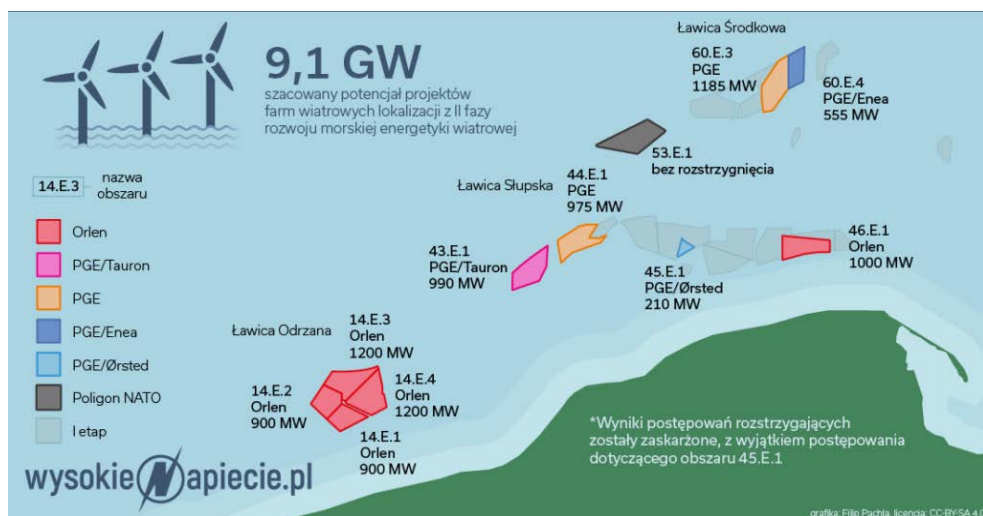
Ilość produkowanej energii zależy przede wszystkim od prędkości wiatru. Prędkość wiatru na lądzie jest mniejsza niż prędkość wiatru nad obszarami wodnymi. Stąd też w ostatnich latach intensywny rozwój przeżywa morska energetyka wiatrowa (offshore) (rys. 30.7). Tego typu instalacje mają przewagę nad instalacjami lądowymi, gdyż nie podlegają przepisom ustawy 10 H, prędkość wiatru nad wodą jest większa niż nad lądem, a także wiatry wiejące nad wodą są stabilniejsze, co przekłada się na większą produkcję energii elektrycznej. Od 2013 roku można zaobserwować rozwój tego typu inwestycji na całym świecie. W 2022 roku energetyka offshore dysponowała na świecie mocą zainstalowaną 64 GW (TPA Poland, 2023).



Rysunek 30.7. Moce zainstalowane w energetyce wiatrowej onshore i offshore na świecie w latach 2013-2022 (TPA Poland, 2023)

Również w Polsce ten rodzaj energetyki wiatrowej jest w planach. Potencjał polskiej strefy Bałtyku szacuje się na ponad 9 GW, co patrząc na całą polską energetykę może stanowić znaczącą jej część. Na terenie Bałtyku wydzielono trzy potencjalne lokalizacje tego typu turbin: Ławicę Odrzańską, Ławicę Słupską i Ławicę Środkową. Do lipca 2023 roku wyłoniono zwycięzców w postępowaniach o lokalizację farm wiatrowych (rys. 30.8). Potencjał mocy zainstalowanej w fazie I sięgnął 5,9 GW, natomiast dla fazy II inwestycji dla wszystkich obszarów łącznie osiągnął 9,4 GW

(<https://wysokienapiecie.pl/96647-co-dalej-z-pozwoleniami-dla-morskich-farm-wiatrowych/>; TPA Poland 2023). Produktyność dla fazy I określono na 22,7 TWh rocznie, a dla fazy II na 37,3 TWh. Łączy obszar, który zostanie przeznaczony pod budowę tych farm wiatrowych wyniesie ponad 2170 km² (TPA Poland, 2023).



Rysunek 30.8. Potencjał polskich elektrowni offshore na Bałtyku (<https://wysokienapiecie.pl/96647-co-dalej-z-pozwoleniami-dla-morskich-farm-wiatrowych/>)

Podsumowanie

Energetyka wiatrowa, pomimo trudności stawianych przed nią, głównie przez przepisy legislacyjne, rozwija się w Polsce dynamicznie. Już teraz jest to drugie po fotowoltaice źródło energii odnawialnej, które w znaczący sposób przyczynia się do zmniejszenia emisji CO₂ oraz poprawy bezpieczeństwa energetycznego. Jej dalszy rozwój jest uzależniony przede wszystkim od zmian w ustawie odległościowej w przypadku instalacji onshore oraz od zakończenia procesu inwestycyjnego w przypadku instalacji offshore. Energetyka wiatrowa jest już w tej chwili niezbędnym elementem miksu energetycznego Polski, a po wybudowaniu instalacji na Morzu Bałtyckim jej znaczenie tylko wzrośnie. Inwestycje w elektrownie wiatrowe na świecie sięgnęły wartości blisko 37 mld dolarów w 2022 roku. Jednocześnie budowa kolejnych turbin wiatrowych jest coraz tańsza, a co za tym idzie cena energii przez nie produkowanej również jest coraz niższa. W latach 2020-2021 koszty wytwarzania energii z wiatru dla turbin typu onshore spadły o około 13 %, a turbin typu offshore o około 15 %. Koszt inwestycyjny dla energetyki wiatrowej o mocy zainstalowanej 1 MW wynosi około 7,1 mln PLN, z czego największy koszt stanowi turbina wiatrowa (4,2 mln PLN) (TPA Poland, 2023).

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. GUS, Energia ze źródeł odnawialnych w 2022 roku.
2. <https://globenergia.pl/ustawa-antywiatrakowa-jak-miecz-obosieczny-kiedy-nowelizacja-odblokuje-budownictwo-mieszkalne/> (dostęp: 20.05.2024).
3. <https://inzynieria.com/budownictwo/rankingi/66685,najwieksze-farmy-wiatrowe-w-polsce-2023-top-10,pozycja-rankingu-3-farma-wiatrowa-bialy-bor> (dostęp: 20.05.2024).
4. https://pl.wikipedia.org/wiki/Energetyka_wiatrowa_w_Polsce (dostęp: 20.05.2024).
5. <https://www.gramwzielone.pl/trendy/20198317/kwiecien-z-duzym-udzialem-oze-w-krajowym-miksie-elektroenergetycznym> (dostęp: 20.05.2024).
6. <https://www.rynekelektryczny.pl/moc-zainstalowana-farm-wiatrowych-w-polsce/> (dostęp: 20.05.2024).
7. <https://wysokienapiecie.pl/1479-energetyka-wiatrowa-w-polsce-fakty-mity-2016/> (dostęp: 20.05.2024).
8. <https://wysokienapiecie.pl/96647-co-dalej-z-pozwoleniami-dla-morskich-farm-wiatrowych/> (dostęp: 20.05.2024).
9. Niewitała-Rej, M. (2023), Ile metrów od wiatraka można wybudować dom? To nie takie oczywiste!, GLOBEnergia, <https://globenergia.pl/ile-metrow-od-wiatraka-mozna-wybudowac-dom-to-nie-takie-oczywiste/> (dostęp: 20.05.2024).
10. Raport KSE (2023), <https://www.pse.pl/dane-systemowe/funkcjonowanie-kse/raporty-roczne-z-funkcjonowania-kse-za-rok/raporty-za-rok-2023> (dostęp: 20.05.2024).
11. TPA Poland, Bakery Tilly TPA; Energetyka wiatrowa w Polsce, Raport 2023.

Analysis of the development possibilities of wind energy in Poland

Abstract: Polish wind energy has been developing for over 20 years. The first wind farm was opened in Poland in 2001. Since then, the wind turbines themselves have changed; the power of a single turbine increased from 150 kW to over 3MW. The legal situation has also changed, specifying the minimum distances at which a wind turbine can be built from residential buildings. During the 20 years that have passed since then, the power of individual turbines has increased, and wind energy has become one of the most important elements of the country's energy system. Despite various voices of opposition, renewable sources such as wind energy have a future ahead of them. Wind energy located both on land and on water will constitute an increasing share in electricity production not only in Poland, but also around the world.

Keywords: offshore, onshore, wind energy, wind turbine

Rozdział 31

Wykorzystanie biomateriałów odpadowych do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych

Katarzyna CYGNAROWSKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
katarzyna.cygnarowska@pcz.pl

Streszczenie: Usuwanie jonów metali ciężkich ze ścieków w sposób przyjazny dla środowiska stanowi jedno z największych współczesnych wyzwań dla badaczy. W porównaniu do konwencjonalnych fizyczno-chemicznych metod, które mają zarówno wiele zalet, jak i wad, wykorzystanie do tego celu procesu biosorpcji stanowi istotny krok naprzód. Od wielu lat prowadzone są liczne badania w celu odkrycia i doboru najefektywniejszych biosorbentów, posiadających jak największe powinowactwo do usuwanych metali oraz optymalnych warunków prowadzenia procesu, które pozwolą uzyskać jak najwyższy procent usunięcia. Wśród biosorbentów najczęściej badane są mikro- i makroorganizmy (bakterie, grzyby, glony), jednak od lat prowadzone są również liczne eksperymenty wykorzystujące z powodzeniem różnorodne materiały odpadowe pochodzące z rolnictwa, hodowli oraz przemysłu. Cechuje je niski koszt pozyskania, dostępność, wysoka efektywność procesu oraz niejednokrotnie możliwość regeneracji i ponownego wykorzystania.

Słowa kluczowe: biosorpcja, materiały odpadowe, metale ciężkie

Wprowadzenie

Antropogeniczne niszczenie ekosystemów, spowodowane głównie działalnością przemysłową, poważnie zagraża rozwojowi roślin i zwierząt. Wiele toksycznych, organicznych i nieorganicznych, substancji chemicznych jest odprowadzanych do środowiska jako odpady przemysłowe, powodując poważne zanieczyszczenie wód (Ali, Gupta, 2009, 2662).

Wśród substancji toksycznych znajdują się metale ciężkie, które stanowią jedno z najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń ścieków (Davis i in., 2000, 4271). Zanieczyszczenie nimi ścieków następuje bezpośrednio z zakładów przemysłowych, rafinerii i oczyszczalni ścieków oraz pośrednio w wyniku zanieczyszczeń przedostających się do wody z gleb, systemów wód gruntowych oraz poprzez spływy powierzchniowe (Vijayaraghavan, Yun, 2008, 271). Jony metali ciężkich są niezwykle szkodliwe dla ludzi, zwierząt i roślin ze względu na ich kumulację, toksyczność, brak biodegradowalności oraz możliwe skutki nowotworowe i teratogenne (Gupta i in., 2009, 794). Metale ciężkie mogą wykazywać toksyczny efekt oraz

nieść poważne następstwa rozwojowe dla organizmów żywych nawet przy niskich stężeniach w środowisku rzędu około $1,0 \text{ mg/dm}^3$ - 10 mg/dm^3 (tab. 31.1) (Thakur, 2011, 183).

Tabela 31.1. Klasyfikacja metali ciężkich na podstawie toksyczności (Thakur, 2011, 183)

Metale ciężkie	Toksyczność
Fe, Mo, Mn	Niska toksyczność
Zn, Ni, Cu, V, Co, W, Cr	Średnia toksyczność
As, Ag, Sb, Cd, Hg, Pb, U	Wysoka toksyczność

Usuwanie jonów metali ciężkich ze ścieków przed ich odprowadzeniem do odbiornika jest kwestią fundamentalną z uwagi na ochronę zdrowia publicznego i środowiska. Od wielu lat uwaga badaczy z całego świata skupia się na eksperymentowaniu z nowymi, efektywniejszymi, bardziej przyjaznymi dla środowiska procesami, metodami i technologiami. Badane są metody tradycyjne oraz te mniej obciążające dla ekosystemów, takie jak sorpcja z udziałem biomasy bakterii, glonów i grzybów oraz różnorodnych biomateriałów odpadowych.

31.1. Usuwanie metali ciężkich

Do usuwania zanieczyszczeń spowodowanych metalami ciężkimi stosuje się różne techniki, które zwykle obejmują strącanie chemiczne (wodorotlenki, siarczki itp.), ekstrakcję rozpuszczalnikami, filtrację membranową (odwrócona osmoza, nanofiltracja), wymianę jonową, oczyszczanie elektrochemiczne i adsorpcję (Wang i in., 2003, 292). W tabeli 31.2 zaprezentowano porównanie wad i zalet technik stosowanych selektywnie (Farooq i in., 2009, 5044). Strącanie chemiczne oraz metody elektrochemiczne są mało skuteczne, zwłaszcza gdy stężenie jonów metali w roztworze wodnym wynosi od 1 mg/dm^3 do 100 mg/dm^3 . Ponadto strącanie generuje duże ilości zanieczyszczonych osadów, które stanowią kolejny problem do rozwiązania. Wymiana jonowa, filtracja membranowa oraz ekstrakcja rozpuszczalnikami są wysoce kosztowne w przypadku oczyszczania dużych ilości ścieków zawierających metale ciężkie w niskich stężeniach, dlatego stosowanie ich na szeroką skalę jest ekonomicznie nieuzasadnione (Volesky, 2001, 205). Większość ze wspomnianych technik charakteryzuje się ponadto skomplikowanym lub uciążliwym prowadzeniem procesu, wysokimi kosztami materiałów i zużyciem energii.

Adsorpcja jest uważana za najlepszą alternatywę w takich sytuacjach ze względu na prostotę oraz niskie koszty procesu (Saxena, D'Souza, 2006, 200). Główne właściwości stosowanych adsorbentów to przede wszystkim duże powinowactwo do usuwanych metali oraz wysoka efektywność procesu sorpcji. Kolejną zaletą

jest (w zależności od stosowanego adsorbentu) możliwość odwrócenia procesu i ewentualna regeneracja za pomocą odpowiedniego procesu desorpcji (Fu, Wang, 2011, 410).

Tabela 31.2. Fizyczno-chemiczne metody usuwania jonów metali ze ścieków (Farooq i in., 2009, 5044)

Metoda	Zalety	Wady
Strącanie chemiczne	Koszt Prostota Działanie na większość metali	Duże ilości osadu Problemy z utylizacją
Koagulacja	Odwadnianie Sedymentacja osadu	Koszt Duże zużycie środków chemicznych
Wymiana jonowa	Regeneracja materiałów Selektywność metali	Koszt Mniejsza liczba usuniętych jonów metali
Metody elektrochemiczne	Selektywne wobec metali Brak zużycia środków chemicznych Uzyskiwane czyste metale	Koszt inwestycyjny Koszt eksploatacji Problemy z utylizacją
Adsorpcja z użyciem węgla aktywnego	Możliwość usunięcia większości metali Wysoka efektywność (> 99 %)	Koszt węgla aktywnego Brak regeneracji Efektywność zależna od adsorbentu
Adsorpcja z użyciem naturalnego zeolitu	Możliwość usunięcia większości metali Koszt	Niska efektywność
Proces membranowy i ultrafiltracja	Wysoka wydajność procesu podczas usuwania jonów jednego metalu (> 95 %)	Koszt eksploatacyjny Niskie natężenie przepływu Efektywność usuwania konkretnego metalu maleje wraz z obecnością innych metali

Adsorpcja następuje w wyniku nie zrównoważenia sił powierzchniowych lub energii, na co składają się zarówno mechanizmy fizyczne, jak i chemiczne (Eckenfelder, 2000, 184). Fizyczne mechanizmy sorpcji wynikają z kondensacji molekularnej w kapilarach ciała stałego (wykorzystywanego jako adsorbent), proces jest odwracalny, a układ charakteryzuje się niskim ciepłem adsorpcji. Chociaż mechanizmy sorpcji chemicznej obejmują tworzenie kompleksów jonowych i tworzenie wiązań chemicznych pomiędzy adsorbentem a adsorbentem (ciałem stałym), wymaga to dużej energii i może być nieodwracalne. Ze względu na swoją stosunkowo nieodwracalność przyjmuje się, że podczas sorpcji chemicznej powstanie monowarstwa, podczas gdy przy sorpcji fizycznej występuje wielowarstwowa struktura cząsteczek. Zdarza się, że w układzie adsorpcyjnym jednocześnie występuje sorpcja fizyczna i chemiczna, toteż analiza wykazuje właściwości obu rodzajów procesu. Jednakże

większość procesów separacji adsorpcyjnej opiera się na adsorpcji fizycznej (Eckenfelder, 2000, 216).

W ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci adsorpcja zyskała na znaczeniu jako metoda oczyszczania i proces separacji na skalę przemysłową. Opracowano różne materiały stanowiące wysokoefektywne adsorbenty do usuwania metali ciężkich. Węgiel aktywny był i nadal pozostaje popularnym adsorbentem do usuwania tego typu zanieczyszczeń (Jusoh i in., 2007, 12). Jego użyteczność spowodowana jest głównie dużą objętością mikroporów i mezoporów oraz wynikającą z tego dużą powierzchnią właściwą i dużą zdolnością adsorpcyjną. Jednakże węgiel aktywny nie jest tanim sorbentem, a wymywanie z niego jonów metali i późniejsza jego regeneracja może być problematyczna z uwagi na silne oddziaływania między cząsteczkami. Stosowanie droższych od węgla aktywnego materiałów syntetycznych wiąże się z podobnymi problemami, takimi jak ograniczenia techniczne lub ekonomiczne (Lata i in., 2008, 505). Dlatego obecnym celem badań większości badaczy eksperymentujących z biosorpcją jest poszukiwanie tanich, efektywnych oraz ulegających regeneracji materiałów adsorpcyjnych, które są w stanie usuwać różnorodne stężenia metali ciężkich ze ścieków. Adsorbent można uznać za „tani”, jeżeli cechuje go prostota przetwarzania, występuje w dużych ilościach lub stanowi produkt uboczny czy też materiał odpadowy z przemysłu (Beni, Esmacili, 2020, 100503). Do chwili obecnej opublikowano wiele badań dotyczących stosowania tanich adsorbentów. Zbadano odpady rolnicze, produkty uboczne i odpady przemysłowe oraz substancje naturalne, które w większości stanowią tanie oraz wydajne adsorbenty do oczyszczania ścieków zawierających metale ciężkie.

31.3. Biosorpcja metali ciężkich z wykorzystaniem biomateriałów

W stosunku do konwencjonalnych metod biosorpcja jest alternatywnym procesem usuwania metali, związków i cząstek stałych z roztworu przy udziale różnorodnych naturalnych materiałów pochodzenia biologicznego. Biosorpcja metali przez biomasę zależy głównie od grup funkcyjnych. Volesky (2007) dowodzi, że jednymi z najistotniejszych są grupy: karbonylowa, karboksylowa, sulfhydrolowa, sulfonowa, sulfidowa, aminowa, aminowa drugorzędowa, amidowa, jak również imidazol, fosfoniowy i fosfodiester.

Biosorpcję metali ciężkich z udziałem biomateriałów można przypisać temu, iż składają się one głównie z polisacharydów, białek i lipidów, posiadają grupy karboksylowe, hydroksylowe, sulfhydrylowe, fosforanowe, karbonylowe oraz aminowe i mogą wiązać jony metali z udziałem sił walencyjnych poprzez dzielenie lub wymianę elektronów pomiędzy biosorbentem a jonami metali (Volesky, 2007, 4020). Jednakże materiały te mogą również pasywnie wiązać jony metali poprzez różne mechanizmy fizykochemiczne. Mechanizmy odpowiedzialne za biosorpcję, choć rozumiane w ograniczonym zakresie, mogą obejmować jeden proces lub kombinację

wymiany jonowej, kompleksowania, koordynacji, adsorpcji, oddziaływania elektrostatycznego, chelatacji i/lub mikrostrącania. Istnieją dowody potwierdzające, że grupy zawierające tlen, azot, siarkę lub fosfor bezpośrednio uczestniczą w wiązaniu określonych metali (Vijayaraghavan, Yun, 2008, 273).

Przebadano dużą liczbę biomateriałów i rodzajów biomasy pod kątem usuwania metali ciężkich z uwagi na ich zdolność wiązania jonów tych pierwiastków w różnych warunkach. Biomateriały odpadowe są uważane za bardzo dobrą alternatywę dla konwencjonalnych sorbentów w procesach usuwania jonów metali ciężkich z roztworów. Ich pozyskiwanie generuje niewielkie koszty, a wiele z nich charakteryzuje się efektywnymi zdolnościami adsorpcyjnymi. Szeroka gama tanich biomateriałów odpadowych z zakładów przemysłowych została z powodzeniem wykorzystana jako biosorbent do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych i ścieków. Wiele biomateriałów posiada zdolność wiązania metali ciężkich, ale tylko te, które cechuje wystarczająco wysoka efektywność wiązania jonów tych pierwiastków oraz selektywność wobec metali, nadają się do stosowania w procesie biosorpcji na wielką skalę (Ahalya i in., 2003, 74).

Różnorodne odpady celulozowe są jednymi z popularniejszych biosorbentów, nad którymi trwają badania w kierunku sorpcji metali. Są to m.in.: odpady rolnicze (Demirbas, 2008, 223), takie jak odpady na bazie pszenicy (Farooq, 2010, 294) czy łuski ryżowe (Ahmaruzzaman, Gupta, 2011, 13590) oraz odpady z przemysłu drzewnego: kora, drewno, trociny (Bulut, Tez, 2007, 161). Odpady celulozowe zwykle składają się z ligniny i celulozy i mogą również zawierać inne polarne grupy funkcyjne ligniny, które obejmują alkohole, aldehydy, ketony, grupy karboksylowe, fenolowe i inne. Grupy te mają zdolność wiązania metali ciężkich poprzez oddawanie pary elektronów z tych grup do kompleksów z jonem metalu w roztworze. Biosorbenty na bazie celulozy mogą być wysoce efektywne. W małych oczyszczalniach ścieków stosowano łuski ryżowe jako biosorbent do usuwania takich metali ciężkich, jak: Fe, Mn, Zn, Cu, Cd i Pb. Skuteczność procesu była bardzo wysoka w przypadku niektórych metali oraz przy optymalnie dobranych parametrach procesu dochodziła do 100 % (Madeła, 2022, 180).

Chityna jest drugim po celulozie najbardziej rozpowszechnionym biosorbentem wykorzystywanym do usuwania metali ciężkich. Najobficiej występującym naturalnym źródłem chityny są najczęściej skorupy lub egzoszkielety zwierząt, takich jak skorupiaki, stawonogi i mięczaki. Właściwości adsorpcyjne chityny przypisuje się przede wszystkim jej wysokiej hydrofilowości, obecności dużej liczby grup funkcyjnych oraz wysokiej reaktywności chemicznej. Na drodze częściowej deacetylacji z chityny wytwarza się chitozan. Yang i Zall (1984, 169) dowiedli, że zdolność biosorpcji jonów metali ciężkich przez chitozan jest pięć do sześciu razy większa w porównaniu do chityny, ze względu na wolne grupy aminowe odsłonięte podczas deacetylacji. Efektywność sorpcji z udziałem chitozanu okazała się na tyle duża, iż opracowano kompozyty przeznaczone do sorbowania metali ciężkich ze ścieków. Przykładowe kompozyty: chitozan/ceramika z tlenkiem glinu, chitozan/magnetyt

czy chitozan/celuloza zostały z powodzeniem wykorzystane do usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków (Liu i in., 2013, 502).

Keratyna to wysoce wyspecjalizowane białko włókniste, produkowane w komórkach nabłonkowych wyższych kręgowców (gadów, ptaków i ssaków) oraz ludzi. Białko to jest odporne na fizyczne i chemiczne czynniki środowiskowe. Jest nierozpuszczalne w wodzie, w słabych kwasach i zasadach oraz rozpuszczalnikach organicznych. Keratyna jest głównym składnikiem wełny, włosów, piór, rogów i kopyt. Pióra, rogi i kopyta pozyskiwane z rzeźni, ludzkie włosy, słaba jakościowo wełna pochodząca z hodowli owiec oraz niektóre produkty uboczne przemysłu tekstylnego stanowią ponad cztery miliony ton odpadów keratynowych rocznie. Materiały te są tanie oraz łatwo dostępne lokalnie (Yin i in., 2007, 801).

Wśród różnych biomateriałów odpadowych wełna występuje powszechnie. Wełniana keratyna budzi coraz większe zainteresowanie badaczy, ponieważ jest skutecznym biosorbentem i może być stosowana do zateżniania, usuwania i odzyskiwania jonów toksycznych, szlachetnych, radioaktywnych lub innych metali z naturalnych ujęć wody lub ścieków przemysłowych. Dzieje się tak dlatego, że włókno białkowe na powierzchni wełny posiada polarne oraz podatne na jonizację grupy w bocznym łańcuchu reszt aminokwasowych, które mogą silnie wiązać naładowane cząsteczki, takie jak jony metali. Stwierdzono ponadto, iż szybkość i zakres wchłaniania zależy od różnych czynników, takich jak rodzaj metalu i jego wartościowość, stężenie roztworu, pH, czas ekspozycji, temperatura itp. (Ahalya i in., 2003, 74).

Shinoda i Kikytani (1978, 44) w swych badaniach zastosowali specjalną żywicę przygotowaną z włókien odpadowych wełny jako adsorbent do odzyskiwania rtęci ze ścieków. Przeprowadzono również podobne badania sorpcji rtęci z użyciem wełny odpadowej z procesów produkcji wełny. Stwierdzono, że wełna odpadowa może być wykorzystana do usuwania tego metalu ze ścieków przemysłowych. Ilość jonów rtęci zaadsorbowanych na wełnie osiąga 90 % (z roztworów zawierających 100 mg Hg/dm³) (Laurie, Barraclough, 1979, 140). Freddi i in. (2001, 3514) udowodnili, iż możliwe jest usuwanie jonów Cu(II) i Ag(I) z wykorzystaniem wełny modyfikowanej EDTA. Modyfikacja włókien wełnianych skutecznie zwiększyła ich wewnętrzną zdolność do wchłaniania i wiązania Ag(I) i Cu(II). Dakiky i in. (2002, 534) z powodzeniem przeprowadzili proces selektywnej adsorpcji Cr(VI) ze ścieków przemysłowych z użyciem kilku powszechnie dostępnych tanich adsorbentów, w tym wełny, trocin, igieł sosnowych, łupin migdałów, liści kaktusa i węgla. Spośród wymienionych adsorbentów naturalna wełna owcza okazała się najlepsza pod względem selektywnego usuwania Cr(VI) w warunkach kwaśnego pH (Dakiky i in., 2002, 534).

El-Sayed i inni (2004, 142) eksperymentowali z usuwaniem Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) i Cr(VI) z ich wodnych roztworów, wykorzystując słabą jakościowo wełnę owczą i odpady wełniane. Stwierdzili, że skuteczność sorpcji wyżej wymienionych metali przez wełnę jest następująca: Cu(II) > Co(II) = Ni(II) > Zn(II) > Cr(VI). W międzyczasie autorzy badali także wpływ modyfikacji wełny na sorpcję Cu(II).

Wyniki wykazały, że wełna modyfikowana jest lepsza w usuwaniu Cu(II) ze ścieków niż wełna naturalna. Wełnę można wielokrotnie wykorzystywać do sorpcji miedzi po elucji kwasem solnym. Skuteczność wełny w usuwaniu śladowych ilości jonów metali ze ścieków pozwala wykorzystać włókna wełniane jako filtry wody pitnej na terenach, gdzie woda jest zanieczyszczona tymi metalami.

Reasumując, wełna odpadowa, która może zostać pozyskiwana przy udziale niewielkich kosztów, wykazuje duży potencjał usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych – zwłaszcza modyfikowana dodatkami w celu poprawy zdolności sorpcyjnej.

Kurze pióra składają się w ponad 90 % z keratyny, co oznacza, że mogą stanowić potencjalny biosorbent do usuwania jonów metali ciężkich. Banat i in. wykazali, że pióra kurze są skutecznymi biosorbentami jonów Cu(II) i Zn(II). Skuteczność usuwania Cu(II) i Zn(II) ze ścieków przez pierze kurze badali również Al-Asheh i in. Autorzy porównali skuteczność usuwania Cu(II) i Zn(II) ze ścieków z użyciem piór kurzych, piór kurzych traktowanych roztworem alkalicznym i piór kurzych traktowanych anionowym surfaktantem. Stwierdzono, że pióra kurze traktowane roztworem zasadowym adsorbują więcej jonów metali niż te traktowane anionowym surfaktantem. Najmniejszą skuteczność sorpcji wykazały pióra naturalne (Al-Asheh i in., 2003, 322; Banat i in., 2002, 395). Kar i Misra odkryli, że kurze pióra wykazują efektywną zdolność usuwania Cu(II), Pb(II), Cr(VI) i Hg(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych, szczególnie po obróbce ultradźwiękowej włókna keratynowego, która spowodowała wzrost absorpcji metali. W zakresie pH 5-7 włókna białka keratynowego wykazują wyjątkową selektywność sorpcji w stosunku do Pb(II) i Cu(II), a przy kwaśnym pH w stosunku do Cr(VI) i Hg(II) (Kar, Misra, 2004, 1314). W innym badaniu pióra poddano alkalizacji NaOH i przeprowadzono eksperyment sorpcji jonów Ca(II), Mg(II), Fe(II) i Mn(II) z wód. Badania wykazały zdolność adsorpcji powyżej 90 % dla Ca(II) i powyżej 70 % dla Fe(II) i Mg(II) przy pH 6-9 w czasie ekspozycji 20 min. - 30 min. Wykorzystane sorbenty można regenerować roztworem NaCl (Sayed i in., 2005, 244).

Pióra są obiecującym biosorbentem do usuwania jonów metali ciężkich ze względu na ich porowatą strukturę i dużą liczbę grup funkcyjnych, szczególnie po odpowiedniej obróbce chemicznej, która skutkuje kilkukrotnym wzrostem efektywności w pobieraniu metali.

Podsumowanie

Biosorpcja jest obecnie stosunkowo dobrze poznanym procesem, który wniósł znaczący wkład w proces usuwania jonów metali z roztworów wodnych. Wciąż jednak prowadzone są liczne badania w poszukiwaniu jak najefektywniejszych i najtańszych biosorbentów. Większość badaczy w swoich eksperymentach wykorzystuje biomasę mikro- lub makroorganizmów (glony, grzyby, bakterie), ale coraz

popularniejsze są biomateriały odpadowe. Cechuje je dostępność, wysoka efektywność procesu oraz niski koszt pozyskania. Grupy funkcyjne obecne na powierzchni biomateriałów, takie jak grupy karboksylowe, hydroksylowe, aminowe, zawierające siarkę itp., wykazują powinowactwo do usuwania metali ciężkich. Z literatury wynika, że obróbka wstępna oraz modyfikacja naturalnych biomateriałów poprawia ich zdolności biosorpcji. Możliwość ich regeneracji oraz ponownego wykorzystania również przemawia na korzyść biomateriałów odpadowych. Pomimo tego proces biosorpcji wymaga dalszych badań w kierunku modelowania, regeneracji biosorbentu, odzysku jonów metali i modyfikacji biomateriałów w celu ich praktycznego wykorzystania.

Źródło finansowania

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Ahalya, N., Ramachandra, T., Kanamadi, R. (2003), Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ.*, 7(4), 71-79.
2. Ahmaruzzaman, M., Gupta, V. (2011), Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50(24), 13589-13613.
3. Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Rousan, D. (2003), Beneficial reuse of chicken feathers in removal of heavy metals from wastewater, *J. Clean. Prod.*, 11(3), 321-326.
4. Ali, I., Gupta, V. (2007), Advances in water treatment by adsorption technology, *Nature Prot.*, 1(6), 2661-2667.
5. Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Rousan, D. (2002), Comparison between Different Keratin-composed Biosorbents for the Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions, *Ads. Sci. Technol.*, 20(4), 393-416.
6. Beni, A.A., Esmaeili, A. (2020), Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A review, *Environ. Technol. Innov.*, 17, 100503.
7. Bulut, Y., Tez, Z. (2007), Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *J. Environ. Sci.*, 19(2), 160-166.
8. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M. (2002), Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Adv. Environ. Res.*, 6(4), 533-540.
9. Davis, T.A., Volesky, B., Vieira, R.H.S.F. (2000), Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals, *Wat. Res.*, 34(17), 4270-4278.
10. Demirbas, A. (2008), Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, *J. Hazard. Mater.*, 157(2-3), 220-229.
11. Eckenfelder, W. (2000), Industrial water pollution control, McGraw Hill Higher Education.
12. El-Sayed, H., Kantouch, A., Raslan, W. (2004), Environmental and technological studies on the interaction of wool with some metal ions, *Toxic. Environ. Chem.*, 86(3), 141-146.

13. Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., Athar, M. (2010), Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature, *Bioresour. Technol.*, 101(14), 5043-5053.
14. Freddi, G., Arai, T., Colonna, G.M., Boschi, A., Tsukada, M. (2001), Binding of metal cations to chemically modified wool and antimicrobial properties of the wool-metal complexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82(14), 3513-3519.
15. Fu, F., Wang, Q. (2011), Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manageme.*, 92(3), 407-418.
16. Gupta, V.K., Carrott, P., Ribeiro Carrott, M., Suhas, (2009), Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment – A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 39(10), 783-842.
17. Jusoh, A., Su Shiung, L., Ali, N.A., Noor, M.J.M.M. (2007), A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead, *Desalination*, 206(1-3), 9-16.
18. Kar, P., Misra, M. (2004), Use of keratin fiber for separation of heavy metals from water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79(11), 1313-1319.
19. Lata, H., Garg, V.K., Gupta, R.K. (2008), Sequestration of nickel from aqueous solution onto activated carbon prepared from *Parthenium hysterophorus* L, *J. Hazar. Mater.*, 157(2-3), 503-509.
20. Laurie, S.H., Barraclough, A. (1979), Use of waste wool for the removal of mercury from industrial effluents, particularly those from the chlor-alkali industry, *Inter. J. Environ. St.*, 14(2), 139-149.
21. Liu, B., Wang, D., Yu, G., Meng, X. (2013), Adsorption of heavy metal ions, dyes and proteins by chitosan composites and derivatives – A review, *J. Ocean Univer. China*, 12(3), 500-508.
22. Rosińska, A., Karwowska, B., Madela, M. (red.) (2022), *Inżynieria środowiska i biotechnologia – wyzwania i nowe technologie*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
23. Saxena, S., D'Souza, S.F. (2006), Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral, *Environ. Inter.*, 32(2), 199-202.
24. Sayed, S.A., Saleh, S.M., Hasan, E.E. (2005), Removal of some polluting metals from industrial water using chicken feathers, *Desalination*, 181(1-3), 243-255.
25. Shinoda, K., Kikytani, S. (1978), Method of recovering mercury from wastewater – special resin from waste wool fiber used as adsorbent, *Chem. Econ. Eng. Rev.*, 10(7), 43-47.
26. Thakur, I.S. (2011), *Environmental Biotechnology: Basic Concepts and Applications*, IK International Pvt Ltd, Delhi.
27. Vijayaraghavan, K., Yun, Y.-S. (2008), Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnol. Adv.*, 26(3), 266-291.
28. Volesky, B. (2001), Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 203-216.
29. Volesky, B. (2007), Biosorption and me, *Water Res.*, 41(18), 4017-4029.
30. Wang, Y.-H., Lin, S.-H., Juang, R.-S. (2003), Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents, *J. Hazard. Mater.*, 2003, 102(2-3), 291-302.
31. Yang, T.C., Zall, R.R. (1984), Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23(1), 168-172.
32. Yin, J., Rastogi, S., Terry, A.E., Popescu, C. (2007), Self-organization of oligopeptides obtained on dissolution of feather keratins in superheated water, *Biomacromolecules*, 8(3), 800-806.

The use of waste biomaterials to remove heavy metal ions from aqueous solutions

Abstract: The removal of heavy metal ions from wastewater in an environmentally friendly manner is one of the greatest contemporary challenges that researchers face. Compared to conventional physico-chemical methods, which have many advantages but also numerous drawbacks, the use of biosorption processes for this purpose is a significant step forward. For many years, extensive research has been conducted to find the most effective biosorbents with the highest affinity for the metals being removed, as well as optimal conditions for the process that will yield the best removal percentages. Among biosorbents, microorganisms such as bacteria, fungi, and algae are most commonly studied. However, for years, numerous experiments have also successfully utilized various waste materials from agriculture, livestock, and industry. These materials are characterized by their low acquisition cost, easy availability, high process efficiency, and often the potential for regeneration and reuse.

Keywords: biosorption, heavy metals, waste materials

Rozdział 32

Możliwości zastosowania karbonizatu pozyskanego z pirolizy odpadowych tworzyw sztucznych

Gabriela POZNAŃSKA¹, Beata JABŁOŃSKA²

¹ HIG Polska Sp. z o.o.

² Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
gabriela.poznanska@higpolska.pl

Streszczenie: Piroliza stanowi technologię recyklingu chemicznego, która przyczynia się do zamknięcia obiegu w zrównoważonej gospodarce odpadami z tworzyw sztucznych (OTS) poprzez wytwarzanie użytecznych surowców i produktów, takich jak mieszaniny cieczy i gazów oraz karbonizatu (materiału zwęglonego). Produkty te mogą być wykorzystane jako paliwa odnawialne lub produkty chemiczne w rafineriach. Implementacja technologii pirolizy w unieszkodliwianiu OTS pozwala zmniejszyć ilości odpadów polimerowych, a tym samym zanieczyszczenie środowiska i ma najmniejszy ślad środowiskowy w porównaniu z procesami spalania, zgazowania czy składowania OTS. W pracy zwrócono uwagę na perspektywy wykorzystania karbonizatu, szczególnie w przemyśle i inżynierii środowiska. Na podstawie przeglądu licznych prac badawczych wskazano, że zwęglony produkt uboczny pirolizy może być wykorzystany jako surowiec do produkcji grafenu, nanomateriałów, adsorbentów w uzdatnianiu wody oraz jako wypełniacz do materiałów kompozytowych.

Słowa kluczowe: karbonizat, odpadowe tworzywa sztuczne, piroliza, recykling chemiczny

Wprowadzenie

Globalne zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne (TS) od początku istnienia przemysłu polimerów wzrosło gwałtownie z 2 mln Mg do ponad 400 mln Mg (Plastic Europe 2024, 36). W wyrobach codziennego użytku, zwłaszcza w produktach jednorazowych, takich jak: opakowania, reklamówki czy butelki, najczęściej wykorzystuje się dwa polimery, tj.: polietylen (PE) i polipropylen (PP) (Giacovelli i in., 2018, 3). Polimery charakteryzują się wysoką masą cząsteczkową, są odporne na działanie czynników chemicznych, wody, światła, a także drobnoustrojów (Geyer i in., 2017, 1). W środowisku naturalnym tempo degradacji odpadowych tworzyw sztucznych (OTS) jest powolne i trwa od 60 do nawet 1000 lat (Artkatkar i in., 2009, 106; Chamas i in., 2020, 3495). Dodatki stabilizatorów i antyutleniaczy obecne w polimerach, mające za zadanie przedłużyć żywotność materiału, powodują zahamowanie degradacji OTS. Ponadto w stosowanych dodatkach, takich jak np.: plastyfikatory, barwniki czy stabilizatory, obecne są metale ciężkie (m.in. kadm i ołów). Polimerowe

odpady komunalne są źródłem nawet do 28 % całkowitej zawartości kadmu w stałych odpadach komunalnych (Harussani i in., 2022, 2; Yaşar, 2004, 60).

Obecnie zanieczyszczenie środowiska plastikami stanowi jedno z największych wyzwań w aspekcie ochrony środowiska. Jedną z metod zagospodarowania OTS jest ich termochemiczna konwersja w procesie pirolizy, w wyniku której można uzyskać wysoki stopień ich rozkładu przy niewielkiej ilości emisji zanieczyszczeń do środowiska, jak również uzyskać produkty użyteczne, takie jak: olej, gaz i karbonizat (Verma i in., 2019, 1). Produkty te są wykorzystywane jako paliwa odnawialne, gdyż składają się głównie z węglowodorów, lub pozyskiwane produkty chemiczne stosowane są w różnych gałęziach przemysłu. Według Worrela i Vesilinda (2012, 307) przekształcenie OTS w procesie pirolizy jest optymalną metodą recyklingu chemicznego i rozkładu odpadów, która pozwala na zmniejszenie ich ilości w środowisku. Ponadto w porównaniu z procesami zgazowania, spalania czy składowania wywiera ona znacznie mniejszy ślad środowiskowy (Tripathi i in., 2016, 469; Wijesekara i in., 2021, 1).

Proces pirolizy można łatwo kontrolować poprzez zmianę podstawowych parametrów operacyjnych, takich jak: temperatura, szybkość ogrzewania i czas przebywania w reaktorze. Podczas procesu pirolizy OTS początkowo rozkładają się do frakcji woskowych, które następnie przechodzą w ciecz i gazy. Ostatecznie pod koniec procesu na dnie pirolizera powstaje karbonizat. Tworzenie się karbonizatu w procesie pirolizy zachodzi na skutek wtórnych reakcji repolimeryzacji pomiędzy produktami, które są pochodnymi polimerów (López i in., 2011, 1).

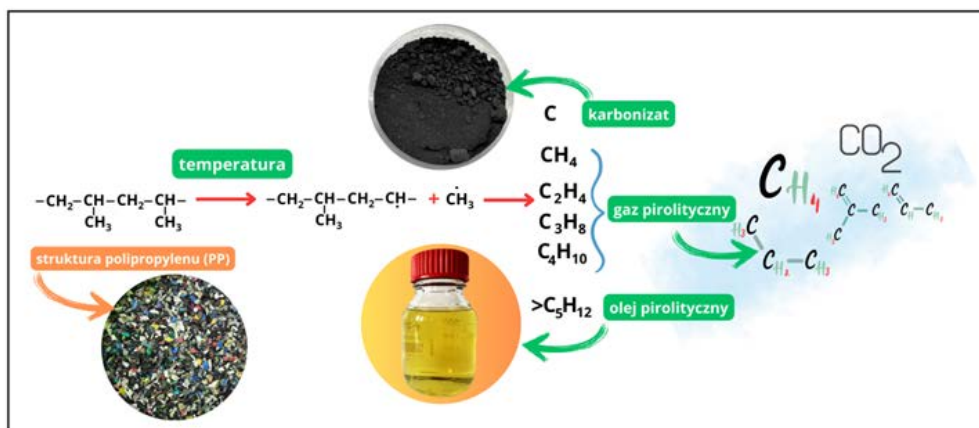
Celem niniejszej pracy jest przegląd aktualnych perspektyw wykorzystania karbonizatu, otrzymywanego w procesie pirolizy OTS w inżynierii środowiska. Zrewidowane zostały zrównoważone strategie zastosowania zwęglonego produktu otrzymanego z konwersji tworzyw sztucznych pod kątem nowych, „bardziej ekologicznych” materiałów w celu zapobiegania ich składowaniu.

32.1. Proces pirolizy a pozyskiwanie karbonizatu

Piroliza jest procesem termochemicznym zachodzącym w niskiej lub wysokiej temperaturze bez dostępu tlenu, w którym OTS przekształcane są w małocząsteczkowe związki, głównie gazowe, ciekłe i stałe (karbonizat) (Nurazzi i in., 2021, 30). Na rysunku 32.1 przedstawiono mechanizm degradacji tworzyw sztucznych na przykładzie polipropylenu, który zachodzi w trakcie procesu pirolizy, z wytworzeniem produktów gazowych, ciekłych i stałych (Yan i in., 2015, 2297).

Rodzaje odpadów, które zostają użyte w procesie pirolizy, mają bezpośredni wpływ na tworzące się produkty, bowiem skład materiału poddanego pirolizie przekłada się na różną wydajność produktów, w tym na cechy i właściwości karbonizatu (Bernardo i in., 2016, 199). W zależności od warunków, w jakich prowadzony jest proces pirolizy (temperatura, czas przebywania, szybkość ogrzewania), wyróżnia się

trzy rodzaje pirolizy: konwencjonalną (powolną), szybką i błyskawiczną (Salami i in., 2024, 5).



Rysunek 32.1. Produkty wytworzone z odpadowego polipropylenu w procesie pirolizy (Yan i in., 2015, 229)

Każda z nich oparta jest na szybkości ogrzewania, przy czym pirolizę powolną i szybką przeprowadza się w atmosferze gazu obojętnego (najczęściej azotu). Na przykład w pirolizie konwencjonalnej występują niskie temperatury, wolne szybkości ogrzewania i długi czas przebywania w reaktorze substancji gazowych i stałych (Singh i in., 2019, 1650). W tabeli 32.1 zebrano warunki procesowe poszczególnych rodzajów pirolizy.

Tabela 32.1. Warunki procesowe dla różnych typów pirolizy

Rodzaj pirolizy	Warunki procesu pirolizy					Źródło literaturowe
	Ciśnienie bar	Temperatura °C	Czas przebywania min	Szybkość ogrzewania °C/s	Produkty	
Powolna	1	300-700	30-300	0,02-5,0	gaz, olej pirolityczny, karbonizat	Foong i in., 2022, 2
Szybka	1	400-800	0,01-0,1	10-200	olej pirolityczny	Bushra, Remya, 2020, 3
Błyskawiczna	1	800-1200	< 0,01	> 1000	olej pirolityczny	Tripathi i in., 2016, 472

W zależności od środowiska, w jakim zachodzi proces pirolizy, dzieli się go na cztery typy:

- hydropirolizę, prowadzoną w obecności wodoru (Wang i in., 2022, 1);

- pirolizę oksydacyjną (autotermiczną), w której na skutek spalania gazowego tlenu i surowców organicznych samoczynnie wytwarzane jest ciepło wymagane do reakcji termicznych (Kim, Hadigheh, 2024, 2);
- pirolizę katalityczną, wspomaganą katalizatorami w celu poprawy wydajności produktów (Panda, Singh, 2011, 12);
- pirolizę wspomaganą próżnią (Kim, Hadigheh, 2024, 2).

W zależności od stosowanego systemu grzewczego wyróżnia się również pirolizę mikrofalową i plazmową (Martinez i in., 2013, 184).

We wszystkich tych rodzajach pirolizy otrzymuje się karbonizat z różną wydajnością. Ze względu na to, że proces pirolizy zachodzi w warunkach beztlenowych, karbonizat jest jedynym produktem, który nie ulega rozkładowi termicznemu. W licznych badaniach udowodniono, że największą wydajność karbonizatu uzyskuje się w przypadku prowadzenia pirolizy powolnej (Cai i in., 2019, 2). W pirolizie powolnej czas przebywania wsadu wewnątrz reaktora jest znacznie bardziej wydłużony niż na przykład w przypadku pirolizy błyskawicznej (tab. 32.1) (Zaman i in., 2017, 14). Piroliza powolna zachodzi w niskiej temperaturze (300 °C - 600 °C) z powolną szybkością ogrzewania (poniżej 5 °C/min) i dłuższym czasem przebywania wsadu w reaktorze (1 h-5 h), co prowadzi do wtórnej konwersji pierwotnych produktów i wytworzenia większej ilości karbonizatu w porównaniu z produktami gazowymi lub ciekłymi (Harussani i in., 2021, 3). W pracy (Ahmad i in., 2015, 11) badano wpływ temperatury na ilość powstających produktów podczas procesu pirolizy powolnej w niskiej temperaturze od 250 °C do 400 °C. Wykazano, że wraz ze wzrostem temperatury wydajność powstającego karbonizatu malała z 13,68 % do 5,7 %, co spowodowane jest najprawdopodobniej zwiększoną pierwotną depolimeryzacją tworzyw sztucznych i jednoczesnym zachodzeniem wtórnej repolimeryzacji karbonizatu w wyższej temperaturze prowadzenia procesu (Witkowski i in., 2017, 183).

Badania prowadzone przez Singha i in. (2019, 2) wskazują, że prowadzenie szybkiej pirolizy w wysokiej temperaturze prowadzi do wytworzenia małej ilości karbonizatu z dużą wydajnością gazów pirolitycznych. Wykazano również, że dla odpadów PE i PP, które zostały poddane pirolizie w niskiej temperaturze (< 400 °C) uzyskano większą wydajność ciekłych frakcji lekkich węglowodorów (od C6 do C20) (Diaz-Silvarrey i in., 2018, 1). Natomiast z pracy Sogancioglu, Ahmetli (2017, 375) wynika, że odpady z PP poddane pirolizie niskotemperaturowej z powolnym ogrzewaniem 5 °C/min dają wydajność karbonizatu w ilości 2,67 %. W tabeli 32.2, na podstawie danych literaturowych, zebrano wartości wydajności karbonizatu powstającego w procesie pirolizy w zależności od rodzaju OTS i warunków prowadzenia pirolizy (temperatury, czasu przebywania w reaktorze, szybkości ogrzania i typu reaktora).

Według Junga i in. (2020, 2), Martinez i in. (2013, 185), Singha i in. (2019, 10) szybka i błyskawiczna piroliza prowadzi do szybkiego rozkładu materiału i powstania dużej ilości produktów ciekłych. Pirolizie poddano odpady polimerowe z PE i PP w wysokiej temperaturze procesu (668 °C - 746 °C), uzyskując 66 % frakcji gazowej,

32 % frakcji olejowej i 2 % karbonizatu o powierzchni właściwej 192 m²/g. Również błyskawiczna piroliza, a także mikrofalowa i próżniowa, sprzyjają większej wydajności gazu syntetycznego i biooleju (Adeniyi i in., 2024, 34). Piroliza błyskawiczna charakteryzuje się wysokimi temperaturami (900 °C - 1000 °C), krótkim czasem reakcji (< 1 s), szybkością ogrzewania powyżej 1000 °C/s i szybkim schładzaniem oparów pirolitycznych (tab. 32.2) (Adeniyi i in., 2024, 34; Ighalo i in., 2022, 2). Warunki prowadzenia pirolizy błyskawicznej pozwalają uzyskać około 60 % - 70 % biooleju, 10 % - 20 % gazu pirolitycznego i 15 % - 20 % biokarbonizatu (Wang i in., 2014, 377).

Tabela 32.2. Porównanie uzysku frakcji stałej – karbonizatu (% wag.) z procesu pirolizy różnych tworzyw sztucznych

Rodzaj odpadu	Temperatura procesu °C	Szybkość ogrzewania °/min	Czas przebywania wsadu w reaktorze min	Typ reaktora	Wydajność karbonizatu % wag.	Źródło literaturowe
PP	400	5	45	Okresowy ze stałym złożem	2,49	Sogancioglu i in., 2020, 3874
PP	250	20	30	Poziomy	13,68	Ahmad i in., 2015, 11
HDPE	500	5	330	Ze złożem nieruchomym	20,00	Al.-Salem, 2019, 175
LDPE	300	5	360	Okresowy	10,80	Bow, Kurniawan, 2021, 24
OTK	500	20	30	Okresowy	33,50	Adrados i in., 2012, 829
PET	450	20	30	Poziomy reaktor rurowy	21	Jia i in., 2020, 7
PE	550	–	13,9	Reaktor ze złożem fluidalnym	2,1	Zhao i in., 2020, 8

PP – polipropylen, HDPE – polietylen o dużej gęstości; LDPE – polietylen o niskiej gęstości, OTK – odpadowe tworzywo sztuczne komunalne, PET – poli(tereftalan etylenu), PE – polietylen

Stosując pirolizę katalityczną, można zmniejszyć koszty energetyczne procesu poprzez zastosowanie odpowiednich katalizatorów, które obniżają energię aktywacji procesu i przyspieszają szybkość zachodzących reakcji. W badaniach pirolizy OTS do krakingu katalitycznego zastosowano katalizator fluidalny (FCC) (Abbas-Abadi i in., 2014, 5). Zaobserwowano, że zwiększając ilość katalizatora FCC, otrzymuje się wyższe ilości produktu niekondensującego (karbonizatu) nawet do 14 %. Do szybkiej pirolizy najczęściej stosowanymi katalizatorami są kaolin, krzemionka, tlenek

glinu i zeolity, np.: H ZSM-5 (*Hydrothermally Zeolite Socony Mobil*), zeolit Y (Y) czy zeolit β (BEA) (Sharuddin in., 2016, 317). Zastosowanie katalizatorów w procesie pirolizy pozwala na uzysk produktów wysokiej jakości przy niższych kosztach energetycznych. Podczas procesu pirolizy możliwe jest wprowadzenie katalizatorów do procesu pirolizy na dwa sposoby (Xue i in., 2016, 229): poprzez wymieszanie go z polimerem i umieszczenie ich razem w reaktorze lub metodą *ex-situ*, w której odpady najpierw są podgrzewane do określonej temperatury, a następnie przeprowadzane w formę gazową, do której wprowadzany jest katalizator.

32.2. Właściwości karbonizatu otrzymanego z procesu pirolizy OTS

Właściwości fizyczno-chemiczne karbonizatu zależą od rodzaju materiału wsadowego (rodzaju polimerów), proporcji ich mieszania, technologii oraz warunków, w jakich prowadzony jest proces pirolizy (Adeniyi i in., 2024, 39). Materiał zwęglony otrzymywany w procesie pirolizy OTS na ogół charakteryzuje się dużą zawartością związanego węgla, co powoduje, że może być on wykorzystywany jako paliwo stałe. W jego składzie mogą również znajdować się składniki mineralne, które pogarszają jego właściwości paliwowe (Saptoadi i in., 2016, 2). Przykładowe analizy składu fizyczno-chemicznego karbonizatów pozyskanych po procesie szybkiej pirolizy odpadowego HDPE w temperaturze 400 °C - 450 °C i zmieszanych komunalnych OTS w temperaturze 550 °C oraz mieszanki TS po pirolizie w piecu rurowym w temperaturze 500 °C z szybkością grzania 10 °C/min i czasem reakcji 90 minut przedstawiono w tabeli 32.3 (Jamradloedluk, Lertsatitthanakorn, 2014, 3; Ligerio i in., 2024, 4; Martín-Lara i in., 2021, 11).

W licznych badaniach zaobserwowano, że temperatura pirolizy wpływa na jakość karbonizatu. Wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się zawartość C i H. Na przykład w pracy Buah i in. (2007, 43) zawartość C malała od 55,13 % (w temperaturze 400 °C) do 49,91 % (w temperaturze 700 °C). Podobne wyniki uzyskano także w badaniach Martín-Lara i in. (2021, 11), w których zawartość procentowa C i H malała wraz ze wzrostem temperatury od 450 °C do 550 °C (odpowiednio z 55,24 % do 17,82 % i z 5,74 % do 0,55 %), natomiast zawartość O wzrastała z 3,31 % do 12,29 % w tym samym zakresie temperatur. Spadek zawartości C i H przypisuje się reakcjom przemiany materiału zwęglonego w związki gazowe (CH₄, CO₂, CO) i inne aromatyczne gazy (Martín-Lara i in., 2021, 11). Również zawartość popiołu i substancji lotnych jest ściśle powiązana z temperaturą procesu pirolizy. W wyższej temperaturze zachodzi większa degradacja, co wiąże się z większą ilością powstającego popiołu. Zwiększone uwalnianie substancji lotnych w wyższych temperaturach pirolizy powoduje utratę grup funkcyjnych, co tłumaczy procentowy spadek zawartości N i H (Martín-Lara i in., 2021, 11; Tian i in., 2021, 5536).

Tabela 32.3. Charakterystyka karbonizatu otrzymanego w procesie pirolizy z różnych rodzajów OTS

Surowiec	HDPE	Zmieszane TS z odpadów komunalnych	Mieszanka TS (PP, HIPS*, EPS**, PP, PE)
Analiza elementarna			
%C	42,65	17,8	33
%H	3,06	0,55	2,1
%N	0,43	0,24	0,9
%S	1,8	0,00	0,00
%O	52,06	12,95	64
Analiza fizyczno-chemiczna			
Wilgotność, %	2,41	0,84	–
Substancje lotne, %	51,4	24,9	–
Fixed carbon, %	46,03	6,4	–
Popiół, %	0,16	67,87	–
Gęstość, g/cm ³	42,65	–	–
Wartość opałowa, MJ/kg	18,83	3,69	–
Analiza strukturalna			
Powierzchnia właściwa (BET), m ² /g	10,83	67,11	2,9
Objętość porów (V _T), cm ³ /g	0,1441	0,0403	0,010
Rozmiar porów, Å	521,3	60,09	–
Źródło literaturowe	Jamradloedluk, Lertsatitthanakorn, 2014, 3	Martín-Lara i in., 2021, 11	Ligero in., 2024, 4

* HIPS – polistyren wysokoudarowy, ** EPS – polistyren ekspandowany

W wyniku dekarbonizacji TS wraz ze wzrostem temperatury pirolizy i wzrostem zawartości tlenu spada wartość opałowa karbonizatu. Buah i in. (2007, 454) uzyskali spadek wartości energetycznej materiału zwęglonego w zakresie temperatur od 400 °C do 700 °C, odpowiednio z 20,4 MJ/kg do 11,2 MJ/kg. Wyższa temperatura pirolizy wpływa natomiast korzystnie na właściwości strukturalne materiału zwęglonego: im jest ona wyższa, tym uzyskuje się większą powierzchnię właściwą i objętość porów, co poprawia znacznie właściwości sorpcyjne karbonizatu jako adsorbentu. Struktura karbonizatu z OTS otrzymanego w procesie pirolizy staje się stabilna wraz ze wzrostem temperatury ze względu na niską zawartość węgla do wodoru w pierścieniach aromatycznych (Adeniyi i in., 2024, 41). Na przykład w pracy Martín-Lara i in. (2021, 14), zwiększając temperaturę pirolizy o 100 °C, uzyskano około 250 razy

większą powierzchnię właściwą karbonizatu. Jednakże zbyt wysoka temperatura (powyżej 650 °C) może doprowadzić do zniszczenia sąsiednich ścian porów, przyczyniając się do zmniejszenia powierzchni właściwej (Singh i in., 2020, 4).

32.3. Potencjalne zastosowanie karobnizatu

Obecnie karbonizat pozyskany w procesie pirolizy znajduje możliwe zastosowanie w mniej tradycyjnych materiałach. Może być stosowany jako materiał opałowy w postaci brykietów (Harussani i in., 2021, 2), jako surowiec do produkcji grafenu (Miandad i in., 2019, 12), nanomateriałów i adsorbentów (Martín-Lara i in., 2021, 2) lub jako wypełniacz do materiałów kompozytowych (Lee i in., 2023, 1; Sogancioglu i in., 2020, 370).

32.3.1. Surowiec opałowy

Istnieje możliwość wykorzystania karbonizatu do celów paliwowych i wytworzenia brykietów dla przemysłu cementowego i betonowego (Wijesekara i in., 2021, 2). Brykiety powstają poprzez zmieszanie karbonizatu z 0,5 g - 1 g spoiwa. Jako spoiwo może być stosowana skrobia maniokowa, palmowa lub inna. Spalanie brykietów może odbywać się w temperaturze około 230 °C ze stałą prędkością przepływu powietrza 0,7 m/s. W pracy Saptoadi i in. (2016, 2-3) przebadano 13 próbek brykietów wytworzonych z karbonizatu, pozyskanego z pirolizy różnych rodzajów tworzyw sztucznych. Autorzy pracy (Saptoadi i in., 2016, 7) wykazali, że brykiety wykonane w 100 % z odpadów PE spalają się znacznie krócej, niż brykiety ze zmieszanych OTS.

Według badań (Harussani i in., 2021, 2) karbonizat z OTS z dodatkiem skrobi palmowej charakteryzuje się dobrymi parametrami spalania (wartością opałową na poziomie 20 MJ/kg).

32.3.2. Materiał adsorbujący

Karbonizat otrzymany w procesie pirolizy posiada dobrą porowatość i powierzchnię właściwą, dlatego może być stosowany jako adsorbent w inżynierii środowiska. Karbonizat może być także użyty jako surowiec do wytwarzania węgla aktywnych (Ligero i in., 2024, 1). Powierzchnię właściwą BET karbonizatu można aktywować parą wodną, termicznie lub chemicznie. Ligero i in. (2024, 1) aktywowali materiał zwęglony KOH, zwiększając powierzchnię właściwą z 2,9 m²/g do 496 m²/g oraz modyfikowali ją grupami azotowymi, aby zwiększyć sorpcję CO₂ w celu uszlachetniania strumienia biogazu. Inni naukowcy stosowali karbonizat do sorpcji ołowiu z wody, osiągając pojemność sorpcyjną bliską 26 mg/g dla początkowego stężenia Pb wynoszącego 40 mg/l (Martín-Lara i in., 2021, 17). Sorpcję Pb, Cd i Cu w wodzie syntetycznej, jak również agrochemicznych ściekach przemysłowych badano także

w pracy Pereiry i in. (2024, 1 i 7), uzyskując pojemność sorpcyjną metali ciężkich odpowiednio 26,8 mg/g, 4,1 mg/g i 7,9 mg/g.

32.3.3. Surowiec do produkcji grafenu i nanorurek

Badania przeprowadzone przez Pandey i in. (2021, 1) wykazują zastosowanie karbonizatu z OTS do produkcji nanocząstek grafenu, który może być zastosowany w superkondensatorach i w ogniwach słonecznych uczulanych barwnikiem (ogniwa barwnikowe, DSCC). Do wytwarzania nanocząstek grafenu odpady z tworzyw sztucznych poddaje się dwuetapowej pirolizie. W pracy Yao i in. (2018, 2) zastosowano natomiast pirolizę PP z użyciem katalizatora na bazie niklu i nanoglinki, z dodatkiem modyfikowanego powierzchniowo montmorylonitu (OMMT), otrzymując nanorurki węglowe. W innych badaniach do pozyskania nanorurek węglowych zastosowano pirolizę mikrofalową in-situ OTS w obecności katalizatora Zeolite Socony Mobil ZSM-5 (Irfan i in., 2023, 2).

32.3.4. Materiał wypełniający

Produkt pirolizy OTS (zwęglenie) może być również stosowany jako wypełniacz kompozytów epoksydowych (Sogancioglu i in., 2017, 1). Badania przeprowadzone przez Soganciogla i in. wykazały, że wraz ze wzrostem temperatury karbonizat wytwarza silne wiązania z żywicą epoksydową ze względu na puste przestrzenie międzyfazowe. Dodatek karbonizatu w ilości 10 % otrzymanego w procesie pirolizy PP w temperaturze 300 °C do epoksydu znacznie poprawił właściwości mechaniczne materiału (twardość powierzchniową i moduł sprężystości Younga), a otrzymany materiał charakteryzował się strukturą półprzewodnikową. Mieszanie konwencjonalnej żywicy epoksydowej z karbonizatem pochodzącym z OTS prowadzi do poprawy właściwości epoksydu, takich jak: wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga, twardość i przewodność elektryczna (Lee i in., 2023, 3), co przyczynia się do większego wykorzystania kompozytów epoksydowych w lotnictwie, motoryzacji, mikroelektronice i innych gałęziach przemysłu. Karbonizat otrzymany z OTS może być wykorzystany także jako mikrowypełniacz szczelin między porami w betonie, co zwiększa jego wytrzymałość i sztywność.

Podsumowanie

W pracy dokonano przeglądu potencjalnych zastosowań zwęglonego materiału (karbonizatu) otrzymanego w wyniku procesów konwersji OTS oraz rodzajów pirolizy stosowanych do pozyskiwania tego karbonizatu. Z przeglądu literatury wynika, że piroliza powolna stanowi najkorzystniejszy pod względem maksymalizacji

wydajności karbonizatu proces termochemicznego przekształcania odpadów polimerowych. Konwersja OTS w procesie pirolizy powolnej poprzez właściwy dobór warunków jej prowadzenia pozwala uzyskać z OTS materiał węglowy o dużej wydajności (powyżej 50%) w stosunku do gazu i oleju pirolitycznego. Proces ten nie tylko pozwala zagospodarować nagromadzone mieszane odpady z TS, ale także przyczynia się do redukcji emisji gazów cieplarnianych, dostosowując się w ten sposób do zasad paradygmatu gospodarki o obiegu zamkniętym (Pereira i in., 2024, 2). Liczne badania przeprowadzone przez naukowców dotyczące zagospodarowania karbonizatu pozyskanego z pirolizy OTS wskazały, że może być on wykorzystany jako surowiec do produkcji grafenu, nanomateriałów, adsorbentów oraz jako wypełniacz do materiałów kompozytowych. W przyszłości badania powinny również skupić się na ocenie techniczno-ekonomicznej zastosowania tego materiału w przemyśle i jego opłacalności.

Źródło finansowania

Praca została wykonana w ramach projektu Ministerstwa Edukacji i Nauki „Doktorat wdrożeniowy” DWD/6/0571/2022 oraz sfinansowana z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Abbas-Abadi, M.S., Haghighi, M.N., Yeganeh, H., McDonald, A.G. (2014), Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 109, 272-277.
2. Adeniyi, A.G., Iwuozor, K.O., Chizitere Emenike, E., Ajala, O.J., Ogunniyi, S., Muritala, K.B. (2024), Thermochemical co-conversion of biomass-plastic waste to biochar: A review, *Green Chem. Eng.*, 5(1), 31-49.
3. Adrados, A., De Marco, I., Caballero, B.M., López, A., Laresgoiti, M.F., Torres, A. (2012), Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste, *Waste Manag.*, 32, 826-832.
4. Ahmad, I., Khan, M.I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K., Ahmad, W. (2015), Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products, *Int. J. Green Energy*, 12, 663-671.
5. Al-Salem, S.M. (2019), Thermal pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in a novel fixed bed reactor system for the production of high value gasoline range hydrocarbons (HC), *Process Saf. Environ. Prot.*, 127, 171-179.
6. Arkatkar, A., Arutchelvi, J., Bhaduri, S., Uppara, P.V., Doble, M. (2009), Degradation of unpretreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 63, 106-111.
7. Bernardo, M., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., Fonseca, I., Lopes, H. (2012), Physico-chemical properties of chars obtained in the co-pyrolysis of waste mixtures, *J. Hazard. Mater.*, 219(220), 196-202.

8. Bow, Y., Kurniawan, S. (2021), Study of temperature and use of catalysts in the pyrolysis of LDPE plastic waste on the quantity of oil fuel products produced, 4th Forum in Research, Science, and Technology, Atlantis Press, 24-28.
9. Buah, W.K., Cunliffe, A.M., Williams, P.T. (2007), Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste, *Process Saf. Environ. Protect.*, 85, 450-457.
10. Bushra, B., Remya, N. (2020), Biochar from pyrolysis of rice husk biomass – characteristics, modification and environmental application, *Biomass Convers. Biorefinery*, 14(5), 1-12.
11. Cai, W., Liu, P., Chen, B., Xu, H., Liu, Z., Zhou, Q., Yu, F., Liu, M., Chen, M., Liu, J. (2019), Plastic waste fuelled solid oxide fuel cell system for power and carbon nanotube cogeneration, *Int. J. Hydrog. Energy*, 44, 1867-1876.
12. Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J.H., Abu-Omar, M., Scott, S.L., Suh, S. (2020), Degradation rates of plastics in the environment, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 8, 3494-3511.
13. Diaz-Silvarrey, L.S., Zhang, K., Phan, A.N. (2018), Monomer recovery through advanced pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE), *Green Chem.*, 20, 1813-1823.
14. Foong, S.Y., Chan, Y.H., Chin, B.L.F., Lock, S.S.M., Yee, C.Y., Yiin, C.L., Peng, W., Lam, S.S. (2022), Production of biochar from rice straw and its application for wastewater remediation an overview, *Bioresour. Technol.*, 360, 127588.
15. Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L. (2017), Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.*, 3, 1-5.
16. Giacobelli, C., Zamparo, A., Wehrli, A., Alverson, K. (2018), Single-use plastics: a roadmap for sustainability, United Nations Environment Programme, Nairobi.
17. Harussani, M.M., Sapuan, S.M., Khalina, A., Rashid, U., Tarique, J. (2021), Slow pyrolysis of disinfected COVID-19 non-woven polypropylene (PP) waste, *International Symposium on Applied Sciences and Engineering ISASE2021*, Erzurum, Turkey, 7-9 April, 310-312.
18. Harussani, M.M., Sapuan, S.M., Rashid, U., Khalina, A. (2021), Development and characterization of polypropylene waste from personal protective equipment (PPE) – derived char-filled sugar palm starch biocomposite briquettes, *Polymers*, 13(11), 1-14.
19. Harussani, M.M., Sapuan, S.M., Rashid, U., Khalina, A., Ilyas, R.A. (2022), Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: Priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic, *Sci. Total Environ.*, 10, 803, 149911.
20. Ighalo, J.O., Iwuchukwu, F.U., Eyankware, O.E., Iwuozor, K.O., Olotu, K., Bright, O.C., Igwegbe, C.A. (2022), Flash pyrolysis of biomass: A review of recent advances, *Clean Technol. Environ. Policy*, 24, 1-15.
21. Irfan, M., Saleem, R., Shoukat, B. (2023), Production of combustible fuels and carbon nanotubes from plastic wastes using an in-situ catalytic microwave pyrolysis process, *Sci. Rep.*, 13, 1-15.
22. Jamradloedluk, J., Lertsatitthanakorn, C. (2014), Characterization and utilization of char derived from fast pyrolysis of plastic wastes, *Procedia Eng.*, 69, 1437-1442.
23. Jia, H., Ben, H., Luo, Y., Wang, R. (2020), Catalytic fast pyrolysis of poly (ethyleneterephthalate) (PET) with zeolite and nickel chloride, *Polymer*, 12(3), 705.
24. Jung, S., Lee, S., Dou, X., Kwon, E.E. (2020), Valorization of disposable COVID-19 mask through the thermo-chemical process, *Chem. Eng. J.*, 405, 126658.
25. Kim, D., Hadigheh, S.A. (2024), Oxidative pyrolysis of biosolid: Air concentration effects on biochar formation and kinetics, *Renew. Energy*, 224, 120106.
26. Lee, S., Kim, Y.T., Yi, K., Lin, A., Lee, J. (2023), Review plastic-waste-derived char as an additive for epoxy composite, *Materials*, 16(7), 2602.

27. Ligeró, A., Solís, R.R., Blázquez, G., Muñoz-Batista, M.J., Pérez, A., Calero, M. (2024), On the cutting-edge of non-recyclable plastic waste valorization: From pyrolysis char to nitrogen-enriched activated carbon for landfill biogas upgrading, *J. Environ. Chem. Eng.*, 12, 112265.
28. López, A., De Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A. (2011), Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reaktor, *Chem. Eng. J.*, 173, 62-71.
29. Martín-Lara, M.A., Piñar, A., Ligeró, A., Blázquez, G., Calero, M. (2021), Characterization and use of char produced from pyrolysis of post-consumer mixed plastic waste, *Water*, 13, 1188.
30. Martínez, J.D., Puy, N., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., Mastral, A.M. (2013), Waste tyre pyrolysis – A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 23, 179-213.
31. Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M.A., Aburizaiza, A.S., Khan, H., Ismail, I.M.I., Dhavamani, J., Gardy, J., Hassanpour, A., Nizami, A.-S. (2019), Catalytic pyrolysis of plastic waste: moving toward pyrolysis based biorefineries, *Front. Energy Res.*, 7, 27.
32. Nurazzi, N.M., Muhammad Asyraf, M.R., Khalina, A., Abdullah, N., Sabaruddin, F.A., Kamarudin, S.H., Ahmad, S., Mahat, A.M., Lee, C.L., Aisyah, H.A., Norrrahim, M.N.F., Ilyas, R.A., Harussani, M.M., Ishak, M.R., Sapuan, S.M. (2021), Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: an overview, *Polymers*, 13, 1047.
33. Panda, A.K., Singh, R.K. (2011), Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene, *J. Fuel Chem. Technol.*, 39(3), 198-202.
34. Pandey, S., Karakoti, M., Surana, K., Dhapola, P.S., Santhi Bhushan, B., Ganguly, S., Singh, P.K., Abbas, A., Srivastava, A., Sahoo, N.G. (2021), Graphene nanosheets derived from plastic waste for the application of DSSCs and supercapacitors, *Sci. Rep.*, 11.
35. Pereira, L., Castillo, V., Calero, M., Blázquez, G., Solís, R.R., Martín-Lara, M. (2024), Conversion of char from pyrolysis of plastic wastes into alternative activated carbons for heavy metal removal, *Environ. Res.*, 12(2), 1-12.
36. Plastic Europe (2024), *The Circular Economy for Plastics a European Analysis*, Bruksela.
37. Salami, L., Patinvoh, R.J., Taherzadeh, M.J. (2024), Waste plastic char as adsorbent for removal of pollutants from landfill leachates – A critical review, *Environ. Adv.*, 16, 100522.
38. Saptoadi, H., Rohmat, T.A., Sutoyo (2016), Combustion of char from plastic wastes pyrolysis, *Proceedings of the 3rd aun/seed-net regional conference on energy engineering and the 7th International Conference on Thermofluids (RCEnE/Thermofluid 2015)*, Published by the American Institute of Physics, 1737, 030006.
39. Singh, E., Kumar, A., Khapre, A., Saikia, P., Shukla, S.K., Kumar, S. (2020), Efficient removal of arsenic using plastic waste char: Prevailing mechanism and sorption performance, *J. Water Process. Eng.*, 33, 101095.
40. Singh, R.K., Ruj, B., Sadhukhan, A.K., Gupta, P. (2019), Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: product yield analysis and their characterization, *J. Energy Inst.*, 92, 1647-1657.
41. Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., Aroua, A.M.K. (2016), A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Convers. Manag.*, 115, 308-326.
42. Sogancioglu, M., Yel, E., Ahmetli, G. (2017), Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars, *J. Clean. Prod.*, 165, 369-381.

43. Sogancioglu, M., Yel, E., Ahmetli, G. (2020), Behaviour of waste polypropylene pyrolysis char-based epoxy composite materials, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27, 3871-3884.
44. Tian, Y., Li, J., McGill, W.B., Whitcombe, T.W. (2021), Impact of pyrolysis temperature and activation on oily sludge-derived char for Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solution, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 28, 5532-5547.
45. Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan P. (2016), Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, 55, 467-481.
46. Verma, A., Budiya, L., Sanjay, M.R., Siengchin, S. (2019), Processing and characterization analysis of pyrolyzed oil rubber (from waste tires)-epoxy polymer blend composite for light-weight structures and coatings applications, *Polym. Eng. Sci.*, 59, 2041-2051.
47. Wang, I., Jiang, J., Wang, X., Liu, S., Shen, X., Cao, X., Sun, Y., Dong, L., Meng, X., Ragauskas, A.J., Wang, Y. (2022), Polyethylene upcycling to fuels: Narrowing the carbon number distribution in n-alkanes by tandem hydropyrolysis/hydrocracking, *Chem. Eng. J.*, 444, 136360.
48. Wang, Y., Yin, R., Liu, R. (2014), Characterization of biochar from fast pyrolysis and its effect on chemical properties of the tea garden soil, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 110, 375-381.
49. Wijesekara, D.A., Sargent, P., Ennis, C.J., Hughes, D. (2021), Prospects of using chars derived from mixed post waste plastic pyrolysis in civil engineering applications, *J. Clean. Prod.*, 317, 1-20.
50. Witkowski, A., Stec, A.A., Hull, T.R. (2016), Thermal decomposition of polymeric materials, *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, Springer, 167-254.
51. Worrel, W.A., Vesilind, P.A. (2012), *Solid Waste Eng.*, Cengage Learn, Stamford.
52. Xue, Y., Kelkar, A., Bai, X. (2016), Catalytic co-pyrolysis of biomass and polyethylene in a tandem micropyrolyzer, *Fuel*, 166, 227-236.
53. Yan, G., Jing, X., Wen, H., Xiang, S. (2015), Thermal cracking of virgin and waste plastics of PP and LDPE in a semibatch reactor under atmospheric pressure, *Energy Fuel*, 29, 2289-2298.
54. Yao, D., Zhang, Y., Williams, P.T., Yang, H., Chen, H. (2018), Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from real-world waste plastics: influence of catalyst composition and operational parameters, *Appl. Catal. B: Environ.*, 221, 584-597.
55. Yaşar, H. (2004), *World of Plastics*, Ankara, TMMOB Mech. Eng. Publ., 59-63.
56. Zaman, C.Z., Pal, K., Yehye, W.A., Sagadevan, S., Shah, S.T., Adebisi, G.A., Marlana, E., Rafique, R.F., Bin, J.R. (2017), *Pyrolysis: A sustainable way to generate energy from waste*, Samer M, Editor. Pyrolysis, InTech.
57. Zhao, D., Wang, X., Miller, J.B., Huber, G.W. (2020), The chemistry and kinetics of polyethylene pyrolysis: A process to produce fuels and chemicals, *Chem. Sus. Chem.*, 13(7), 1764-1774.

Possibilities of using carbonisate obtained from the pyrolysis of waste plastics

Abstract: Pyrolysis is a chemical recycling technology that contributes to closing the loop in sustainable plastic waste management by producing useful raw materials and products such as liquid/gas mixtures and carbonisate (charred material). These products can be used as renewable fuels or chemical products in refineries. The implementation of pyrolysis

technology in the disposal of waste plastics reduces polymer waste and thus environmental pollution, and has the smallest environmental footprint compared to incineration, gasification or landfilling processes for waste plastics. The paper highlights the prospects for the use of carbonisate particularly in industry and environmental engineering. Based on a review of numerous research papers, it was indicated that the carbonised pyrolysis by-product can be used as a raw material for graphene, nanomaterials, adsorbents in water treatment and as a filler for composite materials.

Keywords: carbonisate, waste plastics, pyrolysis, chemical recycling

Rozdział 33

Technologie oczyszczania wód płynących

Magdalena NOWAK, Tomasz KAMIZELA, Małgorzata WORWĄG

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
nowak.magdalena@pcz.pl

Streszczenie: Woda odgrywa fundamentalną rolę w życiu ludzi. Dotyczy to zarówno wód powierzchniowych, jak i podziemnych, które są źródłem wody pitnej oraz wykorzystywane są w celach gospodarczych. Czystość wód jest istotna również w aspekcie turystycznym, jak i gospodarczym. Niestety, stan chemiczny ponad 98 % polskich wód powierzchniowych został oceniony jako zły. Ekologiczna katastrofa na Odrze, wynikająca z wieloletniego kryzysu środowiskowego, ujawniła, że w tym ekosystemie sytuacja osiągnęła punkt krytyczny. W niniejszym rozdziale przedstawiono zagadnienia dotyczące pogarszającego się stanu rzek, zarówno w Polsce, jak i na świecie, oraz omówiono obecnie dostępne technologie oczyszczania wód płynących.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenia rzek, katastrofa ekologiczna, gospodarka wodno-ściekowa, technologie oczyszczania wód, stan ekologiczny

Wprowadzenie

Woda – jeden z najpowszechniejszych związków chemicznych na Ziemi – jest kluczowa dla życia wszystkich organizmów. Dzięki swojej zdolności występowania w trzech stanach skupienia – ciekłym, gazowym i stałym – uczestniczy w cyklu hydrologicznym. W Polsce zasoby wodne są ograniczone, wynosząc jedynie 4,8 dm³ na osobę dziennie, co wymaga racjonalnego zarządzania. Ziemia, choć nazywana planetą oceaniczną, ma ogromne zasoby wodne wynoszące około 1,386 mld km³ (Małecka, Staszewski, 2015). Największy udział w słodkich zasobach wodnych mają lodowce oraz trwała pokrywa śnieżna (tab. 33.1), jednakże użycie ich na ten moment jako źródło wody pitnej może być nieopłacalne, a nawet stanowić pewne zagrożenie epidemiologiczne. Drugim w kolejności zasobem wodnym są wody podziemne, zasilane z wielu źródeł, które w różnych etapach wędrówki mogą być narażone na akumulację zanieczyszczeń, np. opady atmosferyczne, wnikanie wody w głąb gruntu w wyniku tychże opadów lub przenikanie wody z terenów podmokłych, tj. jeziora, rzeki, bagna itd.

Rzeki i ich systemy są odzwierciedleniem wpływu różnych czynników geograficznych. Kształt, ilość i jakość wody, którą transportują, są zawsze wynikiem warunków środowiskowych, które je otaczają i formują. Rzeki w unikalny sposób rejestrują

także różnorodne zdarzenia i procesy zachodzące w środowisku, takie jak zmiany klimatu, katastrofy geologiczne czy rozwój biologiczny. Od pewnego czasu dokumentują również szeroko rozumianą działalność człowieka. Są trwałym, ale i zmieniającym się elementem środowiska. Ich trwałość jest zazwyczaj korzystna, ponieważ postrzegamy rzeki jako źródło wody, energii i pożywienia, a także jako trasy transportowe, miejsca wypoczynku i elementy krajobrazu. Mają one niewielki udział procentowy w słodkich zasobach wodnych, jednakże stanowią źródło wody pitnej na dużych odległościach, dodatkowo nawadniając tereny i pozwalając rozwijać się życiu na obszarach w ich zasięgu (Bartnik, Jokiel, 2012).

Tabela 33.1. Całkowity udział zasobów wodnych na świecie (Małecka, Staszewski, 2015)

Część hydrologiczna	Objętość [km ³]	Odsetek całkowitych zasobów wodnych [%]
Ocean	1 338 000 000	96,5
Lodowce i trwała pokrywa śnieżna	24 364 100	1,725
Wody podziemne	23 400 000	1,69
Wody w jeziorach	176 400	0,013
Woda glebowa	16 500	0,0012
Woda w atmosferze	12 900	0,001
Tereny podmokłe	11 470	0,0008
Rzeki	2120	0,0002
Woda biologiczna	1120	0,0001

Stan czystości wód w Polsce stanowi poważny problem. Zanieczyszczenia rzek prowadzą do wymierania różnych gatunków roślin i zwierząt, co zaburza ekosystemy i może prowadzić do ich degradacji. Inspekcja Ochrony Środowiska monitoruje stan rzek, dostarczając danych niezbędnych do ochrony wód przed eutrofizacją i zanieczyszczeniami przemysłowymi, w tym zasoleniem. Kontrole NIK z ostatnich lat wykazały, że zarówno podmioty odpowiedzialne za monitoring, jak i organy nadzorcze nie wywiązywały się z tych zadań prawidłowo, co mogło przyczynić się do opóźnienia podjęcia działań zapobiegających wystąpieniu katastrofy ekologicznej na Odrze mającej miejsce w 2022 roku (Trzaskowski, 2017).

33.1. Jakość wód rzecznych wpływająca na środowisko, rodzaje i źródła zanieczyszczeń

Wiele krajów na świecie boryka się z zanieczyszczeniami cieków wodnych. Ogromna skala emisji substancji biogennych spływających z pól uprawnych, wycieki metali ciężkich oraz farmaceutyków z oczyszczalni ścieków nieprzystosowanych do

usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń oraz substancji ropopochodnych – wynikająca głównie z wypadków na szlaku wodnym, a także nieszczelnych rafinerii w przypadku mórz i oceanów – powoduje szereg skutków negatywnie oddziałujących na środowisko naturalne.

W krajach słabiej rozwiniętych istotną rolę odgrywa niski poziom świadomości ludności, szczególnie jeżeli dany ciek wodny jest objęty kultem, jak np. rzeka Ganges w Indiach. Rzeka ta, nazywana „Rzeką Matką” i uważana za świętą przez Hindusów, jest miejscem intensywnych praktyk religijnych, co niestety skutkuje jej zanieczyszczeniem. Pielgrzymki do Gangesu stanowią istotny element duchowej drogi, symbolizując dążenie do ostatecznego wyzwolenia. Miliony wiernych odwiedzają rzekę, aby dokonywać rytualnych kąpiei, składać ofiary i uczestniczyć w ceremoniach religijnych. Takie masowe zgromadzenia i rytuały wprowadzają do rzeki różne substancje, takie jak resztki ofiar, popioły z kremacji oraz odpady. Choć te praktyki mają ogromne znaczenie religijne, przyczyniają się do degradacji jakości wody w Gangesie, stwarzając zagrożenie dla zdrowia ludzi i ekosystemu (Banaszkiewicz, 2017; Kiestrzyn, 2021).

Innym, równie poważnym problem, z którym stale mamy do czynienia, oraz mającym istotny wpływ na zanieczyszczenie cieków wodnych jest mentalność ludności. Liczebność populacji zdolnej do ignorowania apeli o zaprzestanie emitowania odpadów stałych bezpośrednio do cieków wodnych skutkuje powstawaniem tzw. rzeki śmieci, gdzie zrywki, butelki, plastikowe opakowania oraz wszelkie inne odpady stałe zdolne unosić się na powierzchni wody płyną z nurtem, trafiając do obiegu wodnego, siejąc po drodze spustoszenie w środowisku.

Polska posiada niewielkie zasoby wodne, wynoszące około 1600 m³ na osobę rocznie, podczas gdy w innych krajach europejskich przeciętnie przypada 4500 m³ na mieszkańca. Kraj ten leży w zlewniach trzech mórz: Morza Bałtyckiego (99,7 % powierzchni Polski), Morza Północnego (0,1 %) i Morza Czarnego (0,2 %). Polskie zlewnie Bałtyku obejmują dwa największe dorzecza: Wisły (54 % powierzchni kraju, 168,9 tys. km²) i Odry (33,9 % powierzchni, 106 tys. km²) oraz pięć mniejszych dorzeczy: Úcker, Jarft, Świeżej, Pregoly i Niemna, a także zlewnie rzek wpadających bezpośrednio do Bałtyku (17,3 tys. km², 5,5 %) (Trzaskowski, 2017).

Zlewnia Morza Północnego obejmuje polską część dorzecza Łaby (238 km²), a zlewnia Morza Czarnego – fragmenty dorzeczy Dunaju (385 km²) i Dniestru (233 km²). Zlewnie rzek uchodzących bezpośrednio do Bałtyku są podzielone na dwa regiony, które wraz z dorzeczeniami Odry i Wisły tworzą główne obszary gospodarowania wodami w Polsce. Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW) Unii Europejskiej reguluje politykę wodną, mając na celu utrzymanie i poprawę jakości środowiska wodnego w krajach członkowskich, z zamiarem osiągnięcia do końca 2015 roku optymalnego stanu wód w całej UE. W Polsce, zgodnie z RDW, zdefiniowano typy wód powierzchniowych i wyznaczono jednolite części wód (JCW). Klasyfikacja stanu wód opiera się głównie na elementach biologicznych z uwzględnieniem czynników fizyczno-chemicznych i hydromorfologicznych jako uzupełniających. Jeśli elementy

biologiczne wskazują na umiarkowany, słaby lub zły stan wód, klasyfikacja ekologiczna również jest negatywna. Dla wskaźników biologicznych na poziomie bardzo dobrym lub dobrym uwzględnia się także wyniki oceny chemicznej (Trzaskowski, 2017).

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2021 poz. 1475) wyróżniona została pięciostopniowa klasyfikacja jakości wód powierzchniowych. Zaprezentowana w tabeli 33.2 ogólna charakterystyka wód powierzchniowych określa stan wszystkich wód powierzchniowych w Polsce. W dalszej części Rozporządzenia rozwinięte są opisy poszczególnych klas pod kątem elementów biologicznych, tj.: fitoplankton, inna flora wodna (makrofity i fitobentos), makrobezkręgowce bentosowe oraz ichtiofauna. W dokumencie tym uwzględniono również element hydromorfologiczny mający znaczny wpływ na stopień zanieczyszczenia oraz szybkość jego rozprzestrzeniania w środowisku (Rozporządzenie, 2021).

Tabela 33.2. Klasyfikacja stanu ekologicznego jednolitych części wód powierzchniowych w Polsce – charakterystyka ogólna (opracowanie własne na podstawie Rozporządzenie, 2021)

Klasa	Opis
I – bardzo dobry	Zmiany w różnych substancjach chemicznych i fizycznych, które mogą być spowodowane przez ludzi, są niewielkie lub nie występują w ogóle w porównaniu z ich naturalnymi poziomami. Organizmy żyjące w wodzie mają wartości takie same jak w naturze, co oznacza, że nie ma większych problemów z ich życiem. Dodatkowo w wodzie występują warunki i organizmy, które są typowe dla danej rzeki lub jeziora.
II – dobry	Wpływ człowieka na życie w wodzie jest niewielki, a różnice między naturalnym stanem wody a obecnym w danym cieku lub zbiorniku są minimalne.
III – umiarkowany	Wartości organizmów w wodzie wskazują na pewne zakłócenia, ale nie są one bardzo duże, chociaż wyższe niż w przypadku wody o stanie dobrym.
IV – słaby	Widoczne są duże różnice między życiem w wodzie obecnie a tym sprzed ingerencji człowieka. Zbiorowiska organizmów w wodzie znacznie się różnią od tych występujących w naturalnych warunkach.
V – zły	Zauważalna jest silna degradacja środowiska wodnego. Większość gatunków wodnych uległa wymarciu w wyniku działalności człowieka.

Oszacowanie stanu wód powierzchniowych (rzek, jezior, wód przejściowych i przybrzeżnych) w Polsce przeprowadza się w odniesieniu do JCW na podstawie państwowego monitoringu środowiska. Wyniki prezentowane są jako ocena stanu ekologicznego, chemicznego oraz końcowa ocena stanu wód. Monitoring realizowany jest zgodnie z wieloletnimi programami opracowanymi przez Głównego

Inspektora Ochrony Środowiska i zatwierdzanymi przez ministra środowiska oraz wojewódzkie programy, opracowane przez wojewódzkich inspektorów ochrony środowiska. Celem monitoringu jest dostarczenie informacji o jakości wód, niezbędnych do podejmowania działań poprawiających ich stan i ochrony przed zanieczyszczeniem, w tym eutrofizacją spowodowaną wpływem źródeł komunalnych i rolniczych oraz zanieczyszczeniami przemysłowymi.

Jednym z głównych źródeł zanieczyszczenia wód jest gospodarka komunalna, zwłaszcza ściekowa. Inspekcja Ochrony Środowiska kontroluje przestrzeganie przez eksploatatorów oczyszczalni ścieków warunków korzystania ze środowiska oraz sposób i częstotliwość pomiarów emisji. W przypadku naruszeń warunków korzystania ze środowiska organy IOS są zobowiązane do podejmowania odpowiednich działań. Monitoring wód realizowany jest w cyklach sześcioletnich, zgodnie z krajowymi przepisami transponującymi wymagania RDW. Wyniki monitoringu są również wykorzystywane do sprawozdawczości wobec Komisji Europejskiej oraz realizacji zobowiązań wobec Komisji Helsińskiej i Europejskiej Agencji Środowiska.

Wśród zanieczyszczeń wód powierzchniowych znalazł się również popularny w ostatnim czasie mikroplastik. Stanowi on poważny problem, który wynika z różnych czynników, takich jak rozpad plastikowych materiałów i ich przenoszenie przez fale, wiatr i prądy wodne. Mikroplastik definiuje się jako zróżnicowaną mieszankę różnych rodzajów plastiku, występujących w postaci małych fragmentów, włókien, kulistych i eliptycznych cząstek, granulek oraz płatków o rozmiarach od 0,1 μm do 5 mm. Mogą one przemieszczać się w środowisku wodnym, gromadzić zanieczyszczenia (np. drobiny piasku) i wpływać na życie wodne. Istotne znaczenie mają na przykład ich kształt, gęstość i właściwości chemiczne. Odnotowano obecność małych fragmentów plastiku w produktach spożywczych i organizmach wodnych, co może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi. Dlatego ważne jest, aby podejmować działania mające na celu zmniejszenie ilości mikroplastiku w naszych wodach i opracowywać skuteczne sposoby jego usuwania, aby chronić środowisko i zdrowie (Samsonowska, Kaszuba, 2022; Włodarczyk-Makuła, Wiśniowska, 2020).

33.2. Katastrofy ekologiczne – następstwa zanieczyszczenia cieków wodnych

Katastrofa ekologiczna na Odrze była wynikiem zarówno naturalnych, jak i antropogenicznych czynników. Eutrofizacja wód oraz zmiany klimatyczne prowadzą do zakwitów szkodliwych glonów, zwłaszcza haptofitu *Prymnesium parvum*, który produkuje toksynę zwaną prymnezyną. Zjawisko to, obserwowane w różnych ekosystemach na świecie, wpływa negatywnie na zdrowie ludzkie, usługi ekosystemowe i rybołówstwo. Dotychczasowe badania wykazały, że *P. parvum* charakteryzuje się wysoką adaptacyjnością ekologiczną dzięki miksotroficznemu sposobowi odżywiania i mutualistycznym relacjom z bakteriami. Parametry rozwoju *Prymnesium parvum*

obejmują: temperaturę wody wynoszącą około 20 °C - 25 °C w okresie letnim oraz 18 °C w okresie zimowym, poziom zasolenia od 0,6 ‰ do 70,0 ‰, przy optymalnym zasoleniu 3,0 ‰ - 5,0 ‰, optymalne stężenia jonów takich jak KNO_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ i NaHCO_3 dla tempa wzrostu mikroalg odpowiednio 500 mg/l, 360 mg/l i 1500 mg/l oraz pH w przedziale 7,8-9,2 (Liu i in., 2022). Wystąpienie gwałtownych zmian wśród wymienionych parametrów traktowane jest przez mikroorganizmy jako czynnik stresogenny będący bezpośrednią przyczyną uwolnienia toksyny do środowiska. Biorąc pod uwagę, że algi te są mikroorganizmami słonolubnymi, naturalnie słodkie rzeki o podwyższonym stopniu zasolenia wynikającym z emisji odpadów bogatych w sole, są szczególnie narażone na zakwit oraz uwolnienie toksyny. Kontrola zakwitów *P. parvum* jest trudna, a literatura opisuje różne metody wspierające monitoring, w tym fizyczne, chemiczne oraz biologiczne, np. z użyciem patogenów i pasożytów glonów. Planowane eksperymenty w skali mesokosmu, takie jak te na Kanale Gliwickim, mają na celu opracowanie skutecznych metod ograniczenia negatywnych skutków gradacji tych organizmów w ekosystemie Odry (IOŚ-PIB, 2023; Najwyższa Izba Kontroli, 2023).

Ekosystemy rzeczne są wyjątkowo podatne na wpływy zewnętrzne, które mogą poważnie zaburzyć ich równowagę. Katastrofa ekologiczna na Odrze jest przykładem, jak działalność człowieka i zanieczyszczenia mogą drastycznie wpłynąć na środowisko wodne. Kanał Gliwicki, z jego stojącą, zasoloną i żyzną wodą, stworzył idealne warunki dla rozwoju szkodliwych alg, takich jak *Prymnesium*. Substancje chemiczne, takie jak rozcieńczalniki i węglowodory aromatyczne, które mogą dostać się do wód, niszczą naturalne ekosystemy i sprzyjają ekspansji toksycznych organizmów. Tego typu zjawiska stanowią realne zagrożenie również dla Wisły. Jeśli nie zostaną podjęte odpowiednie środki zaradcze, Wisła może doświadczyć podobnych problemów. Jakość wody w rzece ma kluczowe znaczenie dla rolnictwa, turystyki, wędkarstwa i dostaw wody pitnej. Aby zapobiec ekologicznej katastrofie, konieczne jest systematyczne monitorowanie stanu wód, redukcja zanieczyszczeń i wdrażanie efektywnych strategii zarządzania zasobami wodnymi (IOŚ-PIB, 2023; Najwyższa Izba Kontroli, 2023).

33.3. Dostępne technologie oczyszczania wód płynących

Dominacja umiarkowanej klasy jakości wód w Polsce oraz globalnie występujący problem zanieczyszczenia powierzchniowych wód płynących wymaga udoskonalania technologii oczyszczania oraz poszukiwania nowych wydajniejszych metod. Ochrona jakości wód obejmuje działania mające na celu zarówno zapobieganie zanieczyszczeniom u źródła, jak i ich ograniczanie w obiegu wodnym (Wiatkowski, Rosik-Dulewska, 2016). Kluczowe są: wprowadzenie praktyk rolniczych minimalizujących zanieczyszczenia, budowa oczyszczalni ścieków oraz poprawa warunków

sanitarnych na obszarach wiejskich. Te działania pomagają zmniejszyć ilość zanieczyszczeń trafiających do wód powierzchniowych.

Niemniej jednak całkowite wyeliminowanie zanieczyszczeń u źródła jest niemożliwe. Dlatego konieczne staje się również ograniczenie ich rozprzestrzeniania i wspieranie procesów naturalnego samooczyszczania wód. W praktyce oznacza to wdrażanie rozwiązań, które spowalniają obieg chemikaliów w środowisku wodnym. Jednym z efektywnych rozwiązań są małe zbiorniki retencyjne, często zwane „*constructed wetlands*”. Są to płytkie stawy porośnięte roślinnością, które skutecznie redukują dopływ związków biogennych do większych zbiorników wodnych, chroniąc je przed degradacją (Mioduszewski, 2004).

Uporządkowana gospodarka wodno-ściekowa, obejmująca budowę oczyszczalni ścieków, jest jednym z najbardziej skutecznych sposobów na ograniczenie zanieczyszczeń. Mimo wysokich kosztów oczyszczalnie są niezbędne dla utrzymania czystości wód. Alternatywnie stosowanie zbiorników wstępnych przed głównymi zbiornikami wodnymi jest praktycznym rozwiązaniem, które pomaga zatrzymywać zanieczyszczenia i chronić główne zbiorniki przed eutrofizacją oraz awaryjnymi zrzutami ścieków (Czamara i in., 2008; Wiatkowski, Rosik-Dulewska, 2016).

Barierami biogeochemicznymi, które skutecznie ograniczają wymywanie związków chemicznych z pól uprawnych do wód, są śródpolne zadrzewienia. Roślinność z rozwiniętym systemem korzeniowym znacząco redukuje migrację szkodliwych substancji. Badania wykazują, że zadrzewienia mogą obniżyć stężenia azotanów, fosforu i metali ciężkich w wodach gruntowych nawet dwudziestokrotnie (Karg, Karlik, 1993). Zarządzanie gospodarką wodną na obszarach wiejskich wymaga odpowiedniego kształtowania układu przestrzennego. Tworzenie pasów roślinnych oraz odtwarzanie licznych użytków ekologicznych pozwala na ograniczenie szybkiego odpływu wód opadowych i roztopowych. Roślinność działa jako naturalna bariera, akumulując biogenne pierwiastki oraz zanieczyszczenia, a także wspomagając ich neutralizację (Sumorok, Zdanowska, 2006).

Powyższe metody oczyszczania wód powierzchniowych skupiają się głównie na ograniczeniu przedostawania i rozprzestrzeniania zanieczyszczeń w środowisku i prowadzone są metodą *ex situ*. Niewiele jest obecnie stosowanych metod oczyszczania wód płynących bezpośrednio na korycie rzecznym, jednak można do nich zaliczyć usuwanie obcych gatunków inwazyjnych, które również stanowią pewną formę zanieczyszczenia dla naturalnej flory danego regionu, oraz utrzymywanie roślinności uregulowanych i obwałowanych koryt rzecznych. Rośliny takie jak rdestowiec (*Reynoutria*) czy barszcz Sosnowskiego (*Heracleum sosnowskyi*) szybko kolonizują brzegi rzek i strumieni, często po pracach budowlanych lub regulacyjnych, które odsłaniają nasłonecznione, pozbawione gleby powierzchnie. Te gatunki wypierają rodzime rośliny i zaburzają ekosystemy, co prowadzi do pogorszenia jakości wody. Aby przeciwdziałać tym negatywnym skutkom, ważne jest utrzymanie naturalnych zespołów roślinnych. W obszarach chronionych, takich jak Natura 2000,

plany ochronne powinny obejmować monitorowanie i skuteczne usuwanie inwazyjnych gatunków roślin. Dzięki temu można ograniczyć ich negatywny wpływ na ekosystemy wodne, poprawiając tym samym jakość wody i zdrowie środowiska. Zarządzanie roślinnością w korytach uregulowanych rzek oraz na obwałowaniach odgrywa kluczową rolę w poprawie jakości wód powierzchniowych. Administracja wodna regularnie usuwa roślinność z brzegów, aby chronić budowle hydrotechniczne, szczególnie dbając o to, by drzewa nie rosły zbyt blisko konstrukcji. Wierzby, często wykorzystywane do stabilizacji brzegów, charakteryzują się szybkim wzrostem, co wymaga systematycznego przycinania. Zarządzanie strefami przybrzeżnymi, które rzadko są zalewane, ale często zdominowane przez niekontrolowaną roślinność, taką jak krzewy wikliny, jest również kluczowe. Regularne usuwanie tej roślinności oraz ochrona naturalnych samosiejek drzew, takich jak jesion, jarzębina, dąb, może z czasem zmniejszyć dominację wierzby. Po intensywnych opadach w miejscach erozji można sadzić rośliny wodne i przybrzeżne odporne na prądy wodne i falowanie, jak rdestnice czy wywłócznik okółkowy. Te działania wspierają naturalne procesy oczyszczania wód, pomagając w utrzymaniu czystości ekosystemów rzecznych (Jeleński, Wyżga, 2016).

Wykorzystanie robotów do oczyszczania wód oferuje nowoczesne i efektywne rozwiązania w walce z zanieczyszczeniami oceanicznymi i rzeczno-portowymi. Technologia ta, jak pokazano w badaniach, obejmuje różnorodne podejścia, w tym zastosowanie rojów robotycznych oraz autonomicznych katamaranów, takich jak Waste Shark. Rojowe roboty, działające na zasadzie współpracy, mogą skutecznie usuwać odpady wodne, dzieląc się zadaniami i minimalizując czas oraz złożoność operacji. Natomiast Waste Shark, opracowany przez Niemieckie Centrum Badań nad Sztuczną Inteligencją, jest zdolny do autonomicznego zbierania unoszących się odpadów plastikowych z portów i przystani, dzięki zaawansowanym algorytmom unikania kolizji. Pomimo wyzwań, takich jak falowanie, biofouling oraz obecność mikroplastików, technologie te pokazują znaczący potencjał w ochronie ekosystemów wodnych. Dalsze badania i rozwój mogą jeszcze bardziej zwiększyć efektywność tych rozwiązań, przyczyniając się do skuteczniejszego zarządzania zanieczyszczeniami wodnymi na globalną skalę (Ali i in., 2023).

Dostępne technologie oczyszczania wód ze szkodliwego mikroplastiku (MP) można podzielić na trzy główne rodzaje: fizyczne, chemiczne i biologiczne. Warto jednak pamiętać, że usunięcie MP z wody nie zawsze jest równoznaczne z całkowitą jego eliminacją z obiegu. Często po tych procesach pozostają odpady, które trzeba odpowiednio utylizować, aby nie trafiły z powrotem do środowiska. Metody fizyczne obejmują szybką filtrację oraz filtrację membranową. Pierwszy rodzaj filtracji z wykorzystaniem różnych materiałów, jak piasek kwarcowy czy antracyt, jest skuteczną metodą, ale nie zawsze usuwa najmniejsze cząstki. Filtracja membranowa z kolei może być bardzo efektywna, ale jest droższa i wymaga zastosowania wysokich ciśnień. Adsorpcja to kolejna fizyczna metoda, która polega na przyciąganiu mikroplastików przez odpowiednie substancje, na przykład węgiel aktywny. Separacja

magnetyczna wykorzystuje magnesowane cząstki, które przyciągają i oddzielają mikroplastiki od wody za pomocą pola magnetycznego. Natomiast metody chemiczne, jak koagulacja, polegają na dodaniu substancji, które łączą się z mikroplastikami, tworząc większe struktury, łatwiejsze do usunięcia. Elektrokoagulacja to podobna metoda, ale wykorzystuje prąd elektryczny do generowania substancji usuwających MP. Utlenianie chemiczne z kolei używa reakcji chemicznych do degradacji mikroplastików. Metodami biologicznymi są procesy, które wykorzystują zdolność niektórych organizmów do rozkładu mikroplastików. Bakterie, glony czy organizmy wodne mogą degradować te substancje, ale efektywność zależy od wielu czynników środowiskowych. Istnieje również ryzyko, że w przypadku organizmów wodnych może dojść do akumulacji zanieczyszczenia, zamiast jego degradacji, przez co metoda ta nie jest w pełni efektywna i wymaga odpowiedniego doboru organizmów (Mrowiec, 2023).

Podsumowanie

Ogólny stan rzek na świecie nie ulega znacznej poprawie i stale utrzymuje się na niskim poziomie jakości. Ze względu na wiele czynników antropogenicznych rzeki stanowią bardzo dobry nośnik zanieczyszczeń w obiegu wodnym, wpływając tym samym na wiele regionalnych ekosystemów.

Liczne rodzaje zanieczyszczeń przedostających się do środowiska wodnego utrudniają dobór jednej kombinacji metod oczyszczania wód powierzchniowych. Konieczny jest przez to indywidualny dobór technologii, który przekłada się jednocześnie na zwiększenie kosztów całego przedsięwzięcia. W dalszym ciągu nie dla wszystkich rodzajów zanieczyszczeń opracowano metody usuwania ze środowiska wodnego np. farmaceutyków, które odprowadzane są z nieprzystosowanych do ich wychwytywania oczyszczalni ścieków.

W Polsce dominuje umiarkowana klasa jakości wód w rzekach i ich dopływach, a sytuacja na Odrze z 2022 roku świadczy o potrzebie opracowywania oraz ulepszania technologii usuwania zanieczyszczeń, a także ograniczania ich rozprzestrzeniania się w środowisku wodnym. W celu ograniczenia ryzyka wystąpienia podobnego zjawiska na Wiśle konieczne jest podjęcie działań badawczych oraz prawnych, skupiających się na wprowadzonych obecnie normach warunkujących jakość odprowadzanych ścieków do rzek i ich dopływów.

Oczyszczanie wód płynących stanowi ogromne wyzwanie ze względu na nieprzewidywalność panujących warunków w ciekach wodnych. Warunki te determinują dopływy, czynniki atmosferyczne, w tym gwałtowne opady atmosferyczne, opady śniegu oraz susze. Jest to główną przyczyną braku skutecznych technologii *in situ* do oczyszczania wód płynących.

Źródło finansowania

Praca została wykonana w ramach projektu Ministerstwa Edukacji i Nauki „Doktorat wdrożeniowy” DWD/6/0571/2022 oraz sfinansowana z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

1. Ali, S., Shamim, F., Mukherjee, R., Das, A., Chowdhury, A., Sil, R. (2023), A study on a water-body-based robotics waste management system. W: Computational Intelligence in Analytics and Information Systems, Vol. 2: Advances in Digital Transformation, Selected Papers from CIAIS-2021, 27.
2. Banaszekiewicz, M. (2017), Turystyka religijna: czy pogłębia religijność i otwiera na tolerancję?, Turystyka Kulturowa, 3.
3. Bartnik, A., Jokiel, P. (2012), Geografia powodzi i wzebrań rzecznych, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź.
4. Czamara, W., Czamara, A., Wiatkowski, M. (2008), The use of pre-dams with plant filters to improve water quality in storage reservoirs, Arch. Environ. Prot., 34, SI, 79-89.
5. Dembek, W., Kuś, J., Wiatkowski, M., Zurek, G. (2016), Innowacyjne metody gospodarowania zasobami wody w rolnictwie, Centrum Doradztwa Rolniczego, Brwinów.
6. IOŚ-PIB (2023), Raport kończący prace Zespołu ds. Sytuacji w Odrze. Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa.
7. Jeleński, J., Wyźga, B. (2016), Możliwe techniczne i biologiczne interwencje w utrzymaniu rzek górskich, Stowarzyszenie Ab Ovo, Kraków.
8. Karg, J., Karlik, B. (1993), Zadrzewienia na obszarach wiejskich, Zakład Badań Środowiska Rolniczego i Leśnego PAN, Poznań.
9. Kiestrzyn, J. (2021), Odkrywanie Boga: interpretacja Pieśni o blasku wody. W: Z. Zarębianka (red.), Z Janem Pawłem II od przeszłości ku przyszłości, Wydawnictwo Naukowe, Uniwersytet Papieski Jana Pawła II, 203-214.
10. Liu, S.-Y., Zhao, R.-Z., Qiu, X.-C., Guo, Q. (2022), Optimization analysis to evaluate the relationships between different ion concentrations and *Prymnesium parvum* growth rate, Water, 14(6), 928.
11. Małecka, I., Staszewski, Z. (2015), Woda czynnikiem życia każdego organizmu, Zeszyty Naukowe – Inżynieria Łądowa i Wodna w Kształtowaniu Środowiska, 13, 101-107.
12. Mioduszewski, W. (2004), Gospodarowanie zasobami wodnymi w aspekcie wielofunkcyjnego rozwoju obszarów wiejskich, Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie, 4(1), 11-29.
13. Mrowiec, B., (2023), Usuwanie mikroplastików z wód i ścieków, Instal., 10, 44-49.
14. Najwyższa Izba Kontroli (2023), Działania podmiotów publicznych w związku z kryzysem ekologicznym na rzece Odrze, Opole.
15. Rozporządzenie (2021), Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2021 poz. 1475).
16. Samsonowska, K., Kaszuba, A. (2022), Microplastic, Polimery, 67, 28-33.

17. Sumorok, B., Zdanowicz, A., (2006), Rola roślinności w ochronie jakości wód. W: W. Mioduszewski (red.), Woda w krajobrazie rolniczym, Wydawnictwo IMUZ, Falenty, 125-140.
18. Trzaskowski, P. (2017), Monitoring rzek i kontrola oczyszczalni ścieków, Departament Środowiska NIK.
19. Wiatkowski, M., Rosik-Dulewska, C. (2016), Hydrologiczne i hydrauliczne uwarunkowania budowy zbiornika wstępnego w cofce zbiornika Słup, Ann. Set The Environ. Prot./Rocz. Ochr. Środ., 18(2), 468-479.
20. Włodarczyk-Makuła, M., Wiśniowska, E. (2020), Mikrozanieczyszczenia organiczne (MPs) w ściekach – źródła, toksyczność, metody usuwania. W: J. Bień, M. Gromiec, L. Pawłowski (red.), Ocena gospodarki ściekowo-osadowej w Polsce, Raport, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, Wydawnictwo PAN, Lublin, 87-105.

Flowing water purification technologies

Abstract: Water plays a fundamental role in people's lives. This applies to both surface and underground waters, which are the source of drinking water and are used for economic purposes. Water purity is also important in the aspects of tourism and economy. Unfortunately, the chemical condition of over 98 % of Polish surface waters has been assessed as poor. The Oder River environmental disaster resulting from a long-term environmental crisis has revealed that the state of the ecosystem has reached a critical point. The following chapter presents issues related to the deteriorating condition of rivers, in Poland and around the world, and discusses flowing water purification technologies that are currently available.

Keywords: river pollution, environmental disaster, water and sewage management, water purification technologies, ecological condition