



W KIERUNKU GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM

MOŻLIWOŚCI I WYZWANIA

Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Biznesowa



Monografia pokonferencyjna
przygotowana pod redakcją
Anny Kowalik-Klimczak
i Tomasza Dąbrowskiego



Łukasiewicz
ITEE



Dofinansowano ze środków
NARODOWEGO FUNDUSZU
OCHRONY ŚRODOWISKA
i GOSPODARKI WODNEJ



W KIERUNKU GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM

MOŻLIWOŚCI I WYZWANIA

Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Biznesowa



Dofinansowano ze środków
NARODOWEGO FUNDUSZU
OCHRONY ŚRODOWISKA
i GOSPODARKI WODNEJ



W KIERUNKU GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM

MOŻLIWOŚCI I WYZWANIA

Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Biznesowa

Monografia pokonferencyjna
przygotowana pod redakcją
Anny Kowalik-Klimczak
i Tomasza Dąbrowskiego



Łukasiewicz
ITEE



Dofinansowano ze środków
**NARODOWEGO FUNDUSZU
OCHRONY ŚRODOWISKA
i GOSPODARKI WODNEJ**

W KIERUNKU GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM

MOŻLIWOŚCI I WYZWANIA

Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Biznesowa

Monografia pokonferencyjna przygotowana pod redakcją
Anny Kowalik-Klimczak i Tomasza Dąbrowskiego

Recenzenci:

dr hab. inż. Bartosz Kaźmierczak, prof. PWR

dr hab. inż. Grzegorz Zając, prof. UP w Lublinie

Opracowanie wydawnicze:

Anna Skrok, Karol Alichnowicz

ISBN: 978-83-7789-734-8

Radom 2024

Nakład: 1500 szt.

Wydanie monografii zostało dofinansowane ze środków
Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej
w ramach programu priorytetowego nr 7.2.1 „Edukacja ekologiczna
Część 1. Edukacja ekologiczna na lata 2021-2025”
(Umowa nr 1595/2023/Wn50/EE-ee/D).

Wydawnictwo Naukowe

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji

26-600 Radom, ul. K. Pułaskiego 6/10, tel. centr. (048) 364 42 41,

instytut@itee.lukasiewicz.gov.pl, www.itee.lukasiewicz.gov.pl

SPIS TREŚCI

CZĘŚĆ I. ZRÓWNOWAŻONE ZARZĄDZANIE ZASOBAMI WODNYMI

Rozdział I-1:	<i>A. Kowalik-Klimczak</i>	
	GOZ w praktyce – przykłady zastosowania procesów membranowych w oczyszczaniu ścieków generowanych przez przemysł spożywczy.....	11
Rozdział I-2:	<i>Z. Bielan, E. Kowalska</i>	
	Fotokataliza heterogeniczna jako innowacyjna metoda oczyszczania ścieków i wytwarzania energii.....	21
Rozdział I-3:	<i>K. Szwaczko, K. Dziuba, S. Frynas</i>	
	Katalityczna metoda syntezy H-fosfonianów w środowisku wodnym.....	37
Rozdział I-4:	<i>K. Furtak</i>	
	Możliwość wykorzystania wody powodziowej – analiza zagrożenia mikrobiologicznego.....	47
Rozdział I-5:	<i>B. Kaźmierczak, P. Radulski, A. Kaczmarczyk, J. Drabik, E. Rogoś, R. Kozdrach, J. Molenda</i>	
	Sorpcja metali ze ścieków przemysłowych na biowęglach wytworzonych z odpadów roślinnych.....	57
Rozdział I-6:	<i>M. Wróbel-Jędrzejewska, M. Błaszczuk, Ł. Przybysz, E. Włodarczyk</i>	
	Racjonalne zużycie wody w przemyśle rolno-spożywczym – ocena wsparta kalkulacją śladu wodnego.....	64

CZĘŚĆ II. KIERUNKI EFEKTYWNEGO ZAGOSPODAROWANIA BIOMASY I ODPADÓW

Rozdział II-1: <i>Z. Hordyjewicz-Baran, T. Wasilewski, M. Zarębska, N. Stanek-Wandzel, E. Zajszy-Turko</i> Nowoczesne metody pozyskiwania ekstraktów bogatych w związki fenolowe z materiału roślinnego z przemysłu winiarskiego.....	77
Rozdział II-2: <i>W. Barszcz, Ł. Łożyńska, A. Kaczmarczyk</i> Metody zagospodarowania biomasy lignocelulozowej...	86
Rozdział II-3: <i>M. Mrozek, A. Majcher, M. Neska, A. Gospodarczyk, M. Żurek-Mortka</i> Odzysk niskotemperaturowego ciepła odpadowego z wykorzystaniem generatorów termoelektrycznych.....	98
Rozdział II-4: <i>M. Przybyłek, J. Przepiórka</i> Zagospodarowanie odpadów gumowych	108
Rozdział II-5: <i>M. Życki</i> Waloryzacja odpadów powstających w procesach filtracji membranowej stosowanych do oczyszczania ścieków przemysłowych.....	116
Rozdział II-6: <i>P. Garbacz</i> Innowacyjne systemy kontroli jakości jako element koncepcji produkcji <i>Zero Waste</i>	127

CZĘŚĆ III. NOWOCZESNE MATERIAŁY DEDYKOWANE POTRZEBOM GOZ

- Rozdział III-1: *I. Gortat, J. Chruściel, J. Marszałek, R. Żyła, P. Wawrzyniak*
Wpływ nanotlenków metali oraz środków sieciujących
na wydajność procesową polimerowych membran do
odsalania wody morskiej metodą perwaporacji 137
- Rozdział III-2: *J. Kacprzyńska-Gołacka*
Możliwości wykorzystania technologii rozpylania
magnetonowego do modyfikacji właściwości
polimerowych materiałów filtracyjnych 146
- Rozdział III-3: *K. Skrzek*
Innowacje w dziedzinie doboru materiałów i wytwarzania
przyrostowego: rola systemów doradczych 164
- Rozdział III-4: *P. Rajewska, J. Janiszewska, S. Sowa*
Nowe materiały filtracyjne w gospodarce o obiegu
zamkniętym 170
- Rozdział III-5: *E. Łastawiecka*
Technologia produkcji biokomponentów
zaawansowanych dla sektora paliwowego
z wykorzystaniem niespożywczych materiałów
celulozowych 185
- Rozdział III-6: *J. Rymarczyk, I. Stępińska*
Gospodarka wodorowa o obiegu zamkniętym i jej
wyzwania 194

Część I

ZRÓWNOWAŻONE ZARZĄDZANIE ZASOBAMI WODNYMI

GOZ w praktyce – przykłady zastosowania procesów membranowych w oczyszczaniu ścieków generowanych przez przemysł spożywczy

Anna Kowalik-Klimczak

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji

Wprowadzenie

Wyczerpywanie się surowców, wzrost ich cen i rosnąca zależność od dostawców z innych krajów stanowi poważne zagrożenie dla dalszego rozwoju gospodarczego Polski i Unii Europejskiej oraz wyzwanie w kontekście ochrony środowiska. Dlatego prowadzone są działania mające na celu ich ochronę, a przez to pośrednio zwiększenie konkurencyjności rynku krajowego i UE na rynku światowym. Idea Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ) została opracowana i przedstawiona w 2015 r. przez KE i od tego czasu stała się jedną z dominujących strategii rozwoju w UE. Podejmowana tematyka zbieżna jest również z założeniami Agendy na Rzecz Zrównoważonego Rozwoju 2030, która została uzgodniona przez wszystkie 193 państwa członkowskie ONZ i zawiera 17 Celów Zrównoważonego Rozwoju oraz powiązanych z nimi 169 zadań do zrealizowania do roku 2030. Wśród nich są zadania dotyczące oczyszczania ścieków oraz technologii recyklingu i ponownego wykorzystania odzyskanej wody (cel 6), promowania zrównoważonego uprzemysłowienia i wspierania innowacyjności (cel 9) oraz walki ze zmianami klimatu i zrównoważonym użytkowaniem ekosystemów lądowych i wodnych (cele 13-15)¹.

Wzrost populacji i standardów życia, równoległe z rozwojem przemysłu i rolnictwa, powoduje, iż zapotrzebowanie na wodę pitną stale rośnie. Wraz ze wzrostem zapotrzebowania maleje dostępność tradycyjnych źródeł wody. Według danych WHO, do 2025 ponad połowa ludności nie będzie miała dostępu do wystarczającej ilości wody pitnej², stąd recykling oraz oczyszczanie i ponowne wykorzystywanie wody zawartej w ściekach wskazane są w dokumentach strategicznych UE i RP, w tym m.in. w „Agendzie 2030” ONZ i polityce Zielonego Ładu.

Według danych GUS (2021) największy udział w zużyciu wody w Polsce ma przemysł (6296,1 hm³; ok. 70% całkowitego zużycia), z czego zaledwie ok. 4% krąży w obiegu zamkniętym, co wskazuje na brak gotowości technologicznej przemysłu do wdrażania rozwiązań z zakresu zamykania obiegu wody. Na tle krajów europejskich Polska zaliczana jest do państw ubogich w zasoby wodne (na 1 mieszkańca przypada niecałe 1,6 tys. m³). Ponadto w naszym kraju rocznie powstaje 2,3 km³ ścieków wymagających oczyszczenia, z czego ponad 70% jest oczyszczana metodami biologicznymi, ok. 20% metodami mechanicznymi, ok. 5% metodami chemicznymi, pozostałe 5% stanowią ścieki nieoczyszczane. Znaczna ilość ścieków jest tylko podczyszczana w oczyszczalniach przyzakładowych, co umożliwia odprowadzenie ich do oczyszczalni komunalnych. Bardzo ważnym aspektem są osady ściekowe powstające w procesach oczyszczania ścieków przemysłowych. Stanowią one niewielki procent objętości oczyszczanych ścieków, jednak niewłaściwe ich

¹ Rezolucja Zgromadzenia Ogólnego A/RES/70/1: Agenda na Rzecz Zrównoważonego Rozwoju 2030.

² S. Homaieigoar, M. Elbahri, Nanocomposite electrospun nanofiber membranes for environmental remediation, *Materials* 7 (2014), 1017–1045.

zagospodarowanie może stanowić zagrożenie dla środowiska naturalnego. W Polsce w ciągu roku produkowany jest ok. 1 mln ton suchej masy osadów ściekowych, z czego ponad 10% jest składowanych. Największy udział w zagospodarowaniu osadów ma przekształcanie termiczne, co wpisuje się w kierunki wytyczone przez Krajowy Plan Gospodarki Odpadami oraz Krajowy Program Oczyszczania Ścieków Komunalnych.

Zrównoważone zarządzanie zasobami wymusza konieczność rozwoju nowoczesnych technologii, które umożliwią: zagospodarowanie oczyszczonych ścieków (odzysk i recykling wody, zamknięcie obiegów wodnych), ograniczenie utraty składników biogennych oraz zanieczyszczenia nimi środowiska, odzysk energii i energooszczędność procesów technologicznych oraz efektywne zagospodarowanie biomasy odpadowej. Takie działania są podstawą ekorozwoju umożliwiającego zgodnie ze światowymi trendami transformację w kierunku gospodarki cyrkularnej. Optymalizacja funkcjonowania aktualnie eksploatowanych systemów oczyszczania ścieków obejmuje szerokie spektrum działań umożliwiających opracowanie rozwiązań technologicznych, dzięki którym odzyskana woda będzie mogła być ponownie wykorzystana m.in. w rolnictwie do nawadniania pól i upraw lub przemyśle do celów technicznych albo produkcyjnych. Racjonalne podejście do zrównoważonego zarządzania zasobami jest szczególnie ważne w tych branżach przemysłowych, w których obserwowane jest znaczne ich zużycie połączone z generowaniem odpadów charakteryzujących się potencjałem do waloryzacji. Z taką sytuacją mamy do czynienia w przemyśle spożywczym, który należy do działu gospodarki narodowej zajmującej się pozyskiwaniem i przetwarzaniem zasobów naturalnych. Jest jednym z ogniw gospodarki żywnościowej, która składa się z wielu członów ściśle powiązanych ze sobą. Jego celem jest zaspokajanie podstawowych potrzeb ludności, które z jednej strony są wyznaczone przez potrzeby konsumenta, a z drugiej strony przez potrzeby i możliwości, przede wszystkim rolnictwa. Przemysł spożywczy cechuje silne zróżnicowanie. Specyfika produkcji w zakładach przemysłowych wpływa w istotny sposób na ilość i jakość powstających ścieków^{3,4}. Dlatego przy projektowaniu systemów oczyszczania ścieków przemysłowych należy scharakteryzować indywidualnie dany zakład przemysłowy.

W pracy zaprezentowano system doboru układów filtracyjnych, umożliwiający regenerację wody z jednoczesnym odzyskiem cennych składników posiadających właściwości np. odżywcze z cieczy poużytkowych, powstających podczas eksploatacji instalacji przemysłu spożywczego. Jego implementacja umożliwiła opracowanie zaawansowanych rozwiązań technologicznych dedykowanych dla przemysłów: ziemniaczanego, mleczarskiego i mięsnego, których wdrożenie przyczyni się do przejścia z liniowego modelu gospodarczego, tj. „wyprodukuj, wykorzystaj i wyrzuć”, na model z zamkniętym obiegiem surowców. W zaproponowanym podejściu wartość produktów i surowców jest zachowana tak długo, jak jest to możliwe, przy jednoczesnej minimalizacji ilości wytwarzanych odpadów.

Procesy membranowe w oczyszczaniu ścieków spożywczych

Do oczyszczania wód i ścieków powstających w przemyśle spożywczym najczęściej stosowane są procesy membranowe, w których jako siłę napędową wykorzystuje się różnicę ciśnień po dwóch stronach membrany. Do procesów tych zaliczamy mikrofiltrację (MF), ultrafiltrację (UF), nanofiltrację (NF) oraz odwróconą

³ M. Puchlik, J. Struk-Sokołowska, E. Wolejko, U. Wydro, Problem oczyszczania ścieków z przemysłu spożywczego w małych i średnich przedsiębiorstwach. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2016.

⁴ V. Shrivastava, I. Ali, M.M. Marjub, E.R. Rene, A.M.F. Soto, Wastewater in the food industry: Treatment technologies and reuse potential, *Chemosphere* 293 (2022), 133553.

osmozę (RO)⁵. W ciśnieniowych procesach membranowych pod wpływem przyłożonego ciśnienia rozpuszczalnik oraz substancje rozpuszczone (mniejsze od porów membrany) przechodzą przez membranę. Natomiast cząsteczki większe od porów membrany są przez nią zatrzymywane. Procesy te pozwalają na usunięcie z oczyszczanych roztworów składników (cząstek, cząsteczek i jonów) o wymiarach w zakresie od ok. 10^{-3} do $10^1 \mu\text{m}$ (rys. 1).

Proces separacji	Odwrócona osmoza			Ultrafiltracja			Filtracja		
	Nanofiltracja			Mikrofiltracja					
Separowane substancje	sole			proteiny			pigmenty		
	jony metali			zjelatynowana			czerwone krwinki		
	barwniki syntetyczne			endotoksyny pyrogeny			bakterie		
	cukry (np. laktoza)			wirusy			emulsje olejowe		
				kazeinonka koloidalna			barwnik indygo		
							cysty pasożytów		
							węgiel aktywny		
							włosy		
μm	0,001			0,01			0,1		
Masa molowa	100 200 1000			20000 100000			500000 10^6 5×10^6		

Rysunek 1. Charakterystyka ciśnieniowych procesów membranowych, uwzględniająca wielkości cząstek separowanych substancji

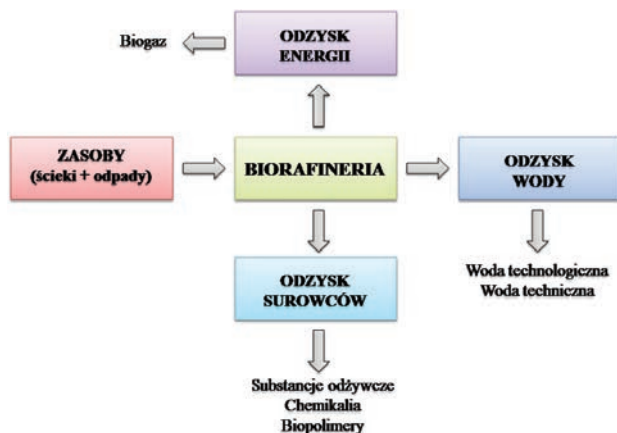
Ponadto do oczyszczania wód i ścieków stosowane są takie procesy jak elektrodializa (ED) oraz destylacja membranowa (MD)⁶. ED jest procesem membranowym, w którym siłą napędową procesu jest różnica potencjałów elektrycznych po obu stronach membrany. Proces ten polega na wymuszaniu transportu jonów znajdujących się w roztworze poprzez membrany kationo- i anionowymienne. Z kolei proces MD jest procesem odparowania składników roztworów przez porowatą, hydrofobową membranę. Siłą napędową procesu, powodującą transport masy przez pory membrany hydrofobowej, jest różnica potencjału chemicznego składników, która skutkuje różnicą prężności par lotnych składników po obu stronach membrany. Procesy membranowe mogą być stosowane jako operacje samodzielne bądź w połączeniu z fizycznymi, fizykochemicznymi i biotechnologicznymi procesami oczyszczania wód i ścieków, tworząc tzw. układy hybrydowe.

Współczesne systemy oczyszczania wód i ścieków muszą sprostać coraz wyższym wymaganiom ekologicznym i technologicznym. Dąży się do redukcji zużycia surowców naturalnych oraz odzysku i ponownego

⁵ W. Piątkiewicz, R. White, V.M. Zaiko, Projektowanie membranowych procesów filtracyjnych. Wydawnictwo Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2019.

⁶ M. Bodzek, K. Konieczny, Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi. Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.

wykorzystania cennych składników i surowców. Wzmocnienia zrównoważonej produkcji upatruje się przede wszystkim w tworzeniu zakładów biorafinerii (rys. 2). Wymaga to zastosowania różnego typu procesów rozdziału. Dlatego przeprowadzono prace badawcze umożliwiające opracowanie systemu doboru układów filtracyjnych do regeneracji cieczy użytkowych, powstających podczas eksploatacji instalacji w przemyśle spożywczym. Został on zweryfikowany w oparciu o ścieki powstające podczas przetwórstwa mleka, ziemniaków oraz mięsa. Zaproponowano układy technologiczne, które umożliwiają regenerowanie wody ze ścieków mleczarskich, ziemniaczanych i mięsnych z jednoczesnym wyodrębnianiem cennych składników w postaci koncentratów białek roślinnych i zwierzęcych, koncentratów tłuszczów zwierzęcych, kazeiny i białek serwatkowych oraz laktozy i kwasu mlekowego.



Rysunek 2. Innowacyjne podejście do oczyszczania ścieków przemysłowych

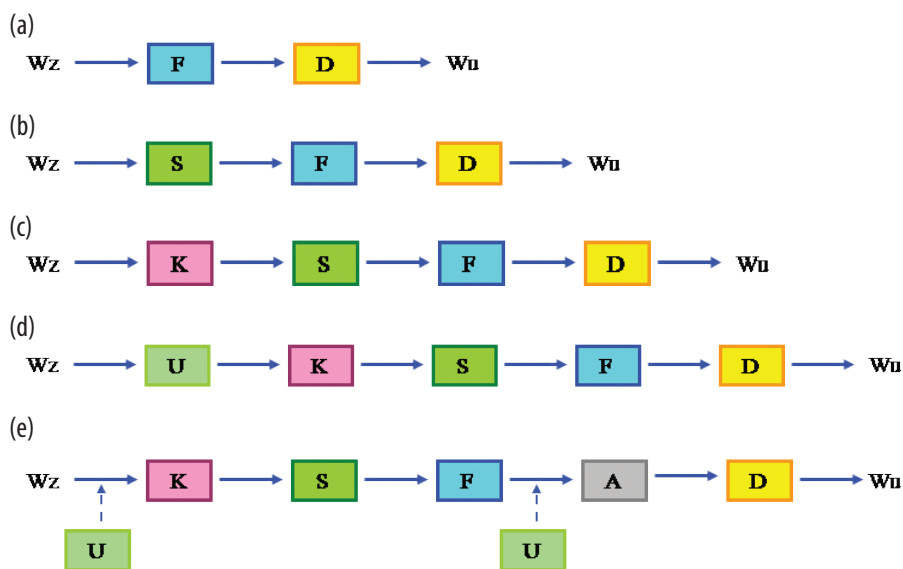
Oczyszczanie ścieków przemysłowych zgodnie z modelem GOZ

W celu oczyszczania wód i ścieków najczęściej wykorzystuje się następujące procesy:

- ▶ napowietrzanie, którego celem jest usunięcie z wody gazów rozpuszczonych i CO_2 oraz zwiększenie zawartości tlenu;
- ▶ koagulację, polegającą na usunięciu cząstek o rozdrobnieniu koloidalnym i innych zanieczyszczeń z wody; w tej metodzie stosuje się koagulanty: sole glinu i żelaza;
- ▶ sedymentację (metoda opadania), flotację (metoda wznoszenia), które zapewniają eliminację zawieszin, posiadających ciężar właściwy większy lub mniejszy niż woda;
- ▶ filtrację, opierającą się na usuwaniu zawieszin połączonych z innymi zanieczyszczeniami, tę technologię dzieli się na: filtrację pospieszną (stosowaną po wcześniejszych procesach oczyszczania wody) oraz filtrację powolną (stosowaną podczas filtracji pospiesznej i procesów biochemicznych);
- ▶ wymianę jonową, stosowaną głównie do celów przemysłowych, a także do usuwania związków powodujących twardość wody, odsalania czy demineralizacji wody;
- ▶ chemiczne strącanie, które eliminuje niektóre zanieczyszczenia, a stosowane jest przede wszystkim w celach przemysłowych;
- ▶ adsorpcję na węglu aktywnym, która służy do usuwania rozpuszczalnych związków organicznych, powodujących barwę, smak i zapach wody;

- utlenianie chemiczne, służące do usuwania związków barwnych, utleniania żelaza czy manganu oraz związków organicznych; w tego rodzaju technologii stosuje się ozon, chlor i nadmanganian potasu;
- procesy membranowe (mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja, odwrócona osmoza, elektrodializa, destylacja membranowa), wykorzystywane do odsalania wód, produkcji wody superczystej, a także frakcjonowania i zateżniania wartościowych składników ścieków;
- dezynfekcję, niszczącą mikroorganizmy obecne w wodzie oraz zabezpieczającą dobrej jakości sanitarnej wodę w sieci wodociągowej;
- infiltrację, której technologia likwiduje zanieczyszczenia (zawiesiny, bakterie, koloidy, glony, pestycydy) w wodach powierzchniowych; w sposób naturalny woda oczyszczana jest w gruncie, natomiast w sztuczny – w stawach infiltracyjnych, a następnie w gruncie.

Wszystkie wymienione wyżej technologie oczyszczania wód i ścieków stosuje się osobno bądź też skojarzone w odpowiednie sekwencje w celu uzyskania lepszego efektu. Dobór układu oczyszczania wody uzależniony jest od składu wody zasilającej (Wz) oraz wymaganego składu wody uzdatnionej (Wu). Do usuwania zawiesiny ogólnej najczęściej stosowany jest dwustopniowy układ składający się z filtracji (F) i destylacji (D) - (rys. 3a). Jeżeli woda zasilająca zanieczyszczona jest zawiesiną łatwo opadającą, to układ ten należy poprzedzić sedimentacją (S) - (rys. 3b). Z kolei do usuwania barwy i mętności najczęściej stosuje się wielostopniowy układ składający się z procesów koagulacji (K), sedimentacji (S), filtracji (F) i dezynfekcji (D) - (rys. 3c). W przypadku obecności barwników trudno rozkładalnych konieczne jest poprzedzenie tego układu chemicznym utlenianiem (U) - (rys. 3d). Natomiast do oczyszczania wód zawierających zawiesiny, barwę i mętność niezbędne jest zastosowanie układu złożonego z procesów koagulacji (K), sedimentacji (S), filtracji (F), adsorpcji (A) i dezynfekcji (D), który jest wspomagany chemicznym utlenianiem (U) - (rys. 3e).



Rysunek 3. Koncepcja oczyszczania wód użytkowych (ścieków): Wz - woda zasilająca, Wu - woda uzdatniona, F - filtracja, D - dezynfekcja, S - sedimentacja, K - koagulacja, U - chemiczne utlenianie, A - adsorpcja

W ramach przeprowadzonych prac opracowano system doboru układów filtracyjnych, umożliwiający regenerację wody z jednoczesnym odzyskiem cennych składników o właściwościach np. odżywczych z cieczy pożytkowych, powstających podczas eksploatacji instalacji przemysłu spożywczego. Szczególne możliwości w tym zakresie wykazują procesy membranowe. Jest to związane z dostępnością membran o różnych właściwościach separacyjnych, które mogą być dobierane w zależności od potrzeby. Dlatego jest oczywiste, że pierwszym kryterium doboru układu filtracyjnego jest ustalenie problemu technicznego, jaki należy za ich pomocą rozwiązać, a więc w praktyce charakterystyka cieczy, poddawanej filtracji i parametry strumieni opuszczających układ filtracyjny. Kolejnym krokiem jest wytypowanie składników ścieków, które mogą przyczynić się do obniżenia wydajności rozdzielania membranowego, a także dobór procesu wstępnego oczyszczania ścieków. Znaczącym wsparciem na tym etapie powinna być analiza danych literaturowych dotyczących identycznej lub zbliżonej problematyki. Znając problem można poszukiwać sposobu jego rozwiązania. Następnie na podstawie danych katalogowych producentów membran lub modułów membranowych, opisujących właściwości filtracyjne i separacyjne oferowanych produktów, można podjąć próbę wytypowania membran do określonego zastosowania. Ponieważ dane te są często „obciążone” aspektami marketingowymi, konieczna jest zatem ich weryfikacja z uwzględnieniem realnych warunków eksploatacji membran. Weryfikacji właściwości funkcjonalnych membran można dokonać na podstawie danych dostępnych w literaturze przedmiotu. Jednak nie zawsze dostępne dane dotyczą identycznego lub zbliżonego przypadku technicznego. Dlatego ostatecznym kryterium doboru układu filtracyjnego do realizacji określonego procesu są badania przebiegu filtracji w warunkach ściśle odpowiadających warunkom realizacji przewidywanego procesu rozdziału membranowego. Z tego powodu zazwyczaj badania na poziomie laboratoryjnym rzadko są wystarczające do podjęcia ostatecznej decyzji. Z reguły niezbędne są także testy w skali ułamkowo-technicznej z wykorzystaniem instalacji modelowych, zdolnych do symulowania możliwie realnych warunków realizacji rozdziału membranowego w warunkach rzeczywistego procesu technologicznego.

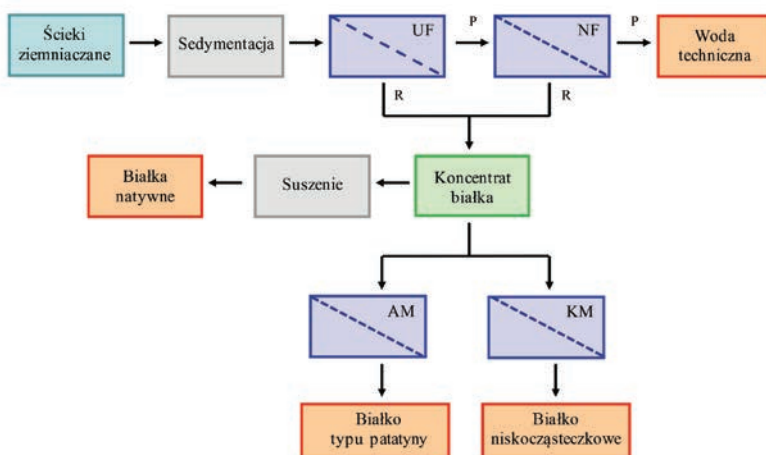
Reasumując, system doboru układów filtracyjnych, umożliwiający regenerację wody z jednoczesnym odzyskiem cennych składników o właściwościach np. odżywczych z cieczy pożytkowych, powstających podczas eksploatacji instalacji przemysłu spożywczego, powinien uwzględniać:

- 1) szczegółową charakterystykę fizykochemiczną cieczy przewidzianej do filtracji oraz wymaganą charakterystykę zregenerowanej wody i rodzaj odzyskanych składników;
- 2) wytypowanie składników filtrowanej cieczy, które mogą przyczynić się do obniżenia wydajności rozdzielania membranowego oraz dobór sposobu wstępnego oczyszczania;
- 3) dobór procesów membranowych na podstawie danych udostępnionych przez producentów membran oraz danych dostępnych w literaturze przedmiotu;
- 4) weryfikację danych, uzyskanych w trzech pierwszych etapach, w badaniach laboratoryjnych procesu filtracji rzeczywistej mieszaniny wymagającej rozdziału;
- 5) wykonanie testów weryfikacyjnych w warunkach zbliżonych do rzeczywistych z wykorzystaniem modelowych lub pilotowych instalacji membranowych.

W praktyce, w zależności od dostępnych danych, procedura doboru membran do realizacji określonego procesu rozdziału może zostać zakończona na trzecim etapie. Jednak w części przypadków, w szczególności jeśli niezbędne jest opracowanie warunków dotychczas nierealizowanego procesu, konieczne jest zrealizowanie pełnej procedury doboru układów filtracyjnych, przy czym w trakcie jej realizacji niektóre z etapów tej procedury mogą być pominięte. Umożliwi to optymalny dobór membran i konfiguracji instalacji oraz warunków prowadzenia procesu.

Opracowany system doboru układów filtracyjnych, umożliwiający regenerację wody z jednoczesnym odzyskiem cennych składników z cieczy użytkowych, powstających podczas eksploatacji instalacji przemysłu spożywczego, zweryfikowano w oparciu o ścieki powstające podczas przetwórstwa ziemniaków, mleka oraz mięsa.

Na podstawie szczegółowej charakterystyki parametrów fizyko-chemicznych ścieków powstających podczas krojenia ziemniaka stwierdzono, że odpady tego typu zawierają znaczące ilości składników organicznych, które mogłyby zostać odzyskane i ponownie wykorzystane. Ścieki powstające podczas krojenia ziemniaka składają się przede wszystkim z wody sokowej i soku ziemniaczanego, w których znajdują się białka aktywne biologicznie w postaci patatyny i białek niskocząsteczkowych. Do zregenerowania wody z tego typu ścieków niezbędne jest zastosowanie układu składającego się z ultra- i nanofiltracji (UF/NF)⁷. Jednak ze względu na obecność zawiesiny łatwo opadającej konieczne jest przeprowadzenie wstępnego oczyszczania za pomocą sedymentacji przed procesem ultrafiltracji. Wówczas układ UF/NF pozwala uzyskać koncentrat białek, który po wysuszeniu można wykorzystać jako komponent do pasz dla zwierząt hodowlanych. Z drugiej jednak strony z koncentratu białek można wyodrębnić białko typu patatyny i białka niskocząsteczkowe odpowiednio za pomocą membran aniono- (AM) i kationowymiennych (KM) (rys. 4). Białka te charakteryzują się bardzo korzystnymi cechami funkcjonalnymi, w tym szczególnie dużą aktywnością emulsyjną oraz stabilizacją pian, na które wpływ mają pH i siła jonowa układów, w których działają^{8,9,10}. Ponadto zaletą zastosowania membran aniono- i kationowymiennych jest odzyskanie frakcji białek pozbawionych związków fenolowych i glikoalkaloidów.



Rysunek 4. Koncepcja regenerowania wody ze ścieków z przetwórstwa ziemniaków z jednoczesnym odzyskiem białek aktywnych biologicznie: UF - ultrafiltracja, NF - nanofiltracja, AM - membrana anionowymienna, KM - membrana kationowymienna, P - permeat, R – retentat

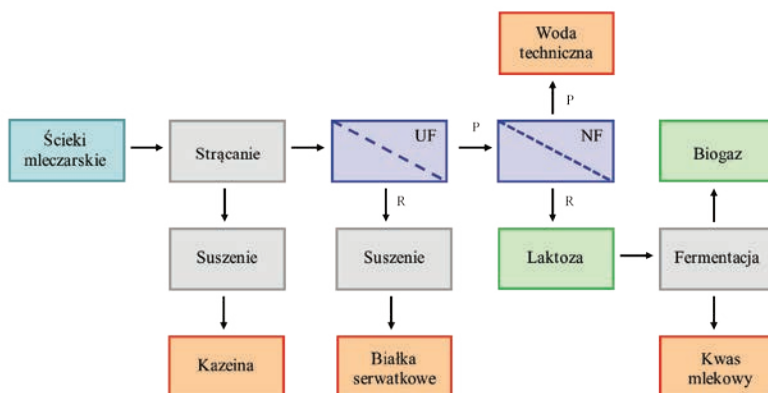
⁷ R. Rajewska, J. Janiszewska, J. Rajewski, Integration of ultra- and nanofiltration for potato processing water (PPW) treatment in a circular water recovery system, *Membranes* 13/1 (2023), 59.

⁸ S. Dabestani, J. Arcot, V. Chen, Protein recovery from potato processing water: Pre-treatment and membrane fouling minimization, *Journal of Food Engineering* 195 (2017), 85–96.

⁹ J.M. Schmidt, M. Greve-Poulsen, H. Damgaard, M. Hammersh, L.B. Larsen, Effect of membrane material on the separation of proteins and polyphenol oxidase in ultrafiltration of potato fruit juice, *Food and Bioprocess Technology* 9 (2016), 822–829.

¹⁰ D. Szarek, A. Przewodowska, Fizykochemiczne metody odzyskiwania białek z soku ziemniaka, *Ziemniak Polski* 4 (2016), 51–55

Z kolei na podstawie szczegółowej charakterystyki parametrów fizyko-chemicznych ścieków powstających podczas mycia instalacji technologicznej, urządzeń i cystern zakładu mleczarskiego stwierdzono, że odpad ten zawiera wartościowe składniki organiczne oraz chemiczne substancje myjące (kwasy, zasady i detergenty). Do zregenerowania wody lub chemicznych substancji myjących z tego typu ścieków niezbędne jest zastosowanie układu składającego się z ultra- i nanofiltracji (UF/NF)¹¹. Jednak stwierdzono, że micelle kazeiny obecne w tego typu ściekach mogą powodować obniżenie wydajności rozdzielania membranowego. Dlatego przed procesem ultrafiltracji zaproponowano zastosowanie strącania kazeiny. Wówczas proces UF umożliwia odzyskanie białek serwatkowych. Zarówno odzyskana kazeina, jak i białka serwatkowe mogą zostać wykorzystane do wytwarzania produktów specjalnego przeznaczenia żywieniowego, m.in. odżywek dla sportowców, napojów funkcjonalnych, preparatów mlekozastępczych, produktów dietetycznych. Z kolei proces NF pozwala na odzyskanie laktozy, która w wyniku fermentacji zostaje przekształcona w kwas mlekowy (rys. 5). Wytworzony w ten sposób kwas mlekowy może być stosowany w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym i tekstylnym lub polimeryzowany do kwasu polimlekowego wykorzystywanego do produkcji opakowań biodegradowalnych^{12,13}.



Rysunek 5. Koncepcja regenerowania wody ze ścieków mleczarskich z jednoczesnym odzyskiem kazeiny, białek serwatkowych i kwasu mlekowego: UF - ultrafiltracja, NF - nanofiltracja, P - permeat, R - retentat

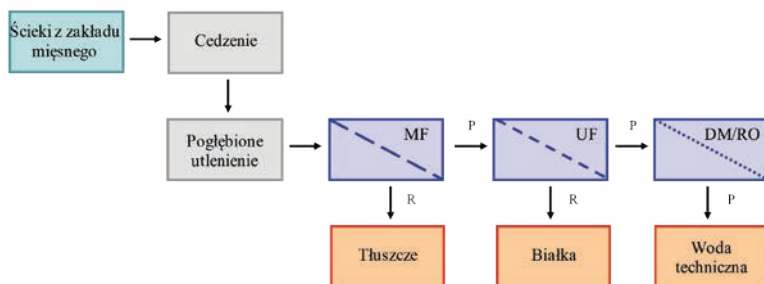
Natomiast źródłem ścieków pochodzących z zakładów mięsnych są poszczególne etapy cyklu technologicznego (uboju, przetwórstwa mięsa oraz mycia narzędzi i urządzeń). Na podstawie szczegółowej charakterystyki parametrów fizyko-chemicznych tego typu ścieków stwierdzono, że są one szczególnie niebezpieczne pod względem epidemiologicznym, ponieważ znajdują się w nich mikroorganizmy chorobotwórcze pochodzące m.in. z przewodów pokarmowych zwierząt rzeźnych. Ponadto ścieki powstające w zakładach mięsnych charakteryzują się dużym ładunkiem zanieczyszczeń organicznych, substancji biogennych oraz wysokim stężeniem zawiesiny i soli nieorganicznych, a także mogą zawierać odpady stałe w postaci kości i skrawków mięsa zwierząt rzeźnych. Konieczne jest

¹¹ A. Kowalik-Klimczak, M. Makowska, E. Woskowicz, K. Dziosa, Dairy wastewater treatment using membrane filtration supported by biological processes, *Journal of Machine Construction and Maintenance* 4 (2019), 63–73.

¹² Z. Chen, J. Luo, Y. Wang, W. Cao, B. Qi, Y. Wan, A novel membrane-based integrated process for fractionation and reclamation of dairy wastewater, *Chemical Engineering Journal* 313 (2017), 1061–1070.

¹³ Z. Chen, J. Luo, X. Chen, X. Hang, F. Shei, Y. Wan, Fully recycling dairy wastewater by an integrated isoelectric precipitation-nanofiltration-anaerobic fermentation process, *Chemical Engineering Journal* 283 (2016), 476–485.

zatem odpowiednie oczyszczanie wstępne tego typu ścieków za pomocą mikrosit oraz procesów pogłębionego utlenienia¹⁴. Takie podejście umożliwi usunięcie stałych zanieczyszczeń oraz przyczyni się do obniżenia zawartości substancji organicznych i mikroflory patogennej. Ścieki przygotowane w ten sposób mogą zostać poddane procesowi mikrofiltracji (MF), który umożliwi odzyskanie tłuszczu, a następnie procesowi ultrafiltracji (UF) w celu odzyskania białka zwierzęcego^{15,16,17} (rys. 6). Jednak dopiero destylacja membranowa (DM) lub odwrócona osmoza (RO) umożliwiają uzyskanie wody, która może być ponownie wykorzystana w zakładzie mięsnym.



Rysunek 6. Koncepcja regenerowania wody ze ścieków pochodzących z przemysłu mięsnego z jednoczesnym odzyskiem tłuszczu i białek zwierzęcych: MF - mikrofiltracja, UF - ultrafiltracja, DM - destylacja membranowa, RO - odwrócona osmoza, P - permeat, R - retentat

Zaletą zastosowania opracowanych koncepcji technologicznych regenerowania cieczy użytkowych z jednoczesnym odzyskiem cennych składników posiadających właściwości odżywcze jest przede wszystkim modułowa budowa urządzeń, która pozwala na indywidualne dostosowanie każdej części instalacji, realizującej poszczególne operacje, do indywidualnych potrzeb konkretnego zakładu spożywczego. Instalacja o modułowej strukturze umożliwia dość proste powiększenie wydajności przez multiplikowanie modułów membranowych, aż do osiągnięcia wymaganej wydajności, a przy tym instalacja może być rozbudowywana zarówno horyzontalnie, jak i wertykalnie – w zależności od dostępnej przestrzeni. Ułatwia to ulokowanie instalacji służącej do zamykania obiegu wody w istniejącej infrastrukturze przedsiębiorstwa. Możliwe jest również zwiększenie efektywności rozdzielania (stopnia retencji zanieczyszczeń) poprzez włączenie szeregowo dodatkowych modułów membranowych. Ostatecznie włączenie takiej instalacji do istniejącego ciągu technologicznego prowadzi do rozwiązań o charakterze systemów hybrydowych.

Zasadnicze walory opracowanego systemu doboru układów filtracyjnych, umożliwiających regenerację wody z jednoczesnym odzyskiem cennych składników, powstających podczas eksploatacji instalacji przemysłu spożywczego, wynikają z jej proekologicznego charakteru w połączeniu z efektem ekonomicznym. Możliwości jej wykorzystania obejmują m.in. następujące dziedziny praktyki przemysłowej i badawczej:

¹⁴ A. Kwarciak-Kozłowska, J. Bohdziewicz, K. Mielczarek, A. Krzywicka, Treatment of meat industry wastewater using coagulation and Fenton's reagent, *Civil and Environmental Engineering Report* 6 (2011), 45–58.

¹⁵ W. Białas, J. Stangierski, P. Konieczny, Protein and water recovery from poultry processing wastewater integrating microfiltration, ultrafiltration and vacuum membrane distillation, *International Journal of Environmental Science and Technology* 12/6 (2015), 1875–1888.

¹⁶ J. Bohdziewicz, E. Sroka, Treatment of wastewater from the meat industry applying integrated membrane systems, *Process Biochemistry* 40 (2005) 1339–1346.

¹⁷ J. Bohdziewicz, E. Sroka, I. Korus, Application of ultrafiltration and reverse osmosis to the treatment of the wastewater produced by the meat industry, *Polish Journal of Environmental Studies* 12/3 (2003), 269–274.

- ▶ regeneracja wody ze ścieków powstających w różnych branżach przemysłu spożywczego;
- ▶ wyodrębnianie cennych składników w postaci koncentratów białek roślinnych i zwierzęcych, koncentratów tłuszczów zwierzęcych, kazeiny i białek serwatkowych oraz laktozy i kwasu mlekowego;
- ▶ modernizacja i poprawa efektywności zakładów spożywczych;
- ▶ badania technologiczne z zakresu inżynierii chemicznej i procesowej oraz inżynierii i ochrony środowiska.

Zastosowanie opracowanych technologii do oczyszczania ścieków spożywczych pozwala w wyniku zastosowania fizycznych procesów separacji w sposób przyjazny dla środowiska zmniejszyć ilość ścieków powstających w tego typu zakładach. Jednocześnie umożliwia ponowne wykorzystanie zregenerowanej wody oraz odzyskanych cennych składników. Układy (rys. 4-6) opracowane na podstawie zaproponowanego systemu doboru układów filtracyjnych umożliwiają zregenerowania wody technicznej, którą zakłady spożywcze zajmujące się przetwórstwem odpowiednio ziemniaków, mleka i mięsa mogą ponownie stosować do mycia instalacji, zbiorników i cystern samochodowych. Natomiast uzyskanie wody o parametrach higienicznych, umożliwiających jej wykorzystanie w podstawowych procesach przetwórstwa ziemniaków, mleka i mięsa, wymaga poddania jej dodatkowym operacjom np. usuwania lotnych związków organicznych oraz sanityzacji.

Podsumowanie

W niniejszej pracy zaprezentowano system doboru układów filtracyjnych, umożliwiający regenerację wody z jednoczesnym odzyskiem cennych składników posiadających właściwości np. odżywcze z cieczy użytkowych, powstających podczas eksploatacji instalacji przemysłu spożywczego. Opracowany system doboru układów filtracyjnych, umożliwiający regenerację wody z jednoczesnym odzyskiem cennych składników z cieczy użytkowych, powstających podczas eksploatacji instalacji przemysłu spożywczego, zweryfikowano w oparciu o ścieki powstające podczas przetwórstwa ziemniaków, mleka i mięsa. W wyniku przeprowadzonych prac opracowano koncepcje zintegrowanych układów umożliwiających regenerowanie wody ze ścieków generowanych podczas przetwórstwa ziemniaków, mleka i mięsa z jednoczesnym wyodrębnianiem cennych składników w postaci koncentratów tłuszczów zwierzęcych, białek roślinnych lub zwierzęcych, kazeiny i białek serwatkowych oraz laktozy i kwasu mlekowego. Koncepcje opracowane na podstawie zaproponowanego systemu doboru układów filtracyjnych umożliwiają zregenerowania wody technicznej, którą zakłady spożywcze mogą ponownie stosować do mycia instalacji, zbiorników i cystern samochodowych. Z kolei wyodrębnione składniki mogą zostać ponownie wykorzystane w wielu branżach przemysłowych, m.in. spożywczej, kosmetycznej, farmaceutycznej, tekstylnej. Niewątpliwą zaletą opracowanych układów składających się z procesów filtracji membranowych, zintegrowanych z technikami wspierającymi oczyszczanie ścieków i wód poprodukcyjnych, jest modułowa budowa urządzeń, która umożliwia włączenie takiej instalacji do istniejącego ciągu technologicznego konkretnego zakładu spożywczego, prowadząc do rozwiązań o charakterze systemów hybrydowych. Stwierdzono, że konieczne jest kontynuowanie badań w kierunku zweryfikowania opracowanych układów w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Uzyskanie pozytywnych wyników może przyczynić się do wdrożenia innowacyjnych rozwiązań technologicznych w praktyce przemysłowej.

Fotokataliza heterogeniczna jako innowacyjna metoda oczyszczania ścieków i wytwarzania energii

Zuzanna Bielan, Ewa Kowalska

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii

Wprowadzenie

Rok 1972 można uznać za rok przełomowy. Nie tylko ze względu na niezwykle ważne wydarzenia polityczne (ogłoszenie rozpoczęcia programu załogowych lotów kosmicznych przy użyciu wahadłowców przez prezydenta Richarda Nixona) bądź sportowe (złoty medal Wojciecha Fortuny w skokach narciarskich na XI Zimowych Igrzyskach Olimpijskich w Sapporo, złoty medal polskich piłkarzy Kazimierza Górskiego na XX Letnich Igrzyskach Olimpijskich w Monachium), ale również naukowe. Tego roku Akira Fujishima oraz Kenichi Honda opublikowali w czasopiśmie *Nature* pionierską pracę dotyczącą fotorozkładu wody w obecności tlenku tytanu(IV) (TiO_2)¹. Od tego czasu ilość opublikowanych artykułów z dziedziny fotokatalizy sukcesywnie wzrasta z roku na rok (patrz rys. 1a), skupiając się głównie na syntezie nowych fotokatalizatorów – materiałów półprzewodnikowych (czystych bądź modyfikowanych) aktywnych w świetle z zakresu bliskiego UV (300 – 400 nm) i widzialnego (400 – 760 nm), tanich, inertnych i stabilnych². Zakres ich wykorzystania jest również wszechstronny, od powierzchni samoczyszczących^{3,4}, oczyszczania powietrza⁵ i wody⁶, usuwania mikroorganizmów⁷, a także do wytwarzania energii przy pomocy ogniw słonecznych⁸, fotorozkładu wody na wodór i tlen⁹ oraz fotokonwersji tlenku węgla(IV).

Jednakże, według baz danych Web of Science oraz Scopus (rys. 1b), aż około 98% prac z zakresu fotokatalizy opublikowanych w roku 2022 dotyczyło jedynie skali laboratoryjnej. Ciężko jednak tu się dziwić. W porównaniu do konwencjonalnych procesów chemicznych przeniesienie fotokatalizy z probówki do reaktora przemysłowego jest zadaniem bardziej złożonym z racji na przebieg reakcji na powierzchni dwóch, a czasem nawet trzech faz jednocześnie, w dodatku w skali nano².

¹ A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972), 37–38.

² P.S. Mukherjee, A.K. Ray, Major Challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment, *Chemical Engineering and Technology* 22 (1999), 3.

³ I.P. Parkin, R.G. Palgrave, Self-cleaning coatings, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005), 1689–1695.

⁴ H. Honda, A. Ishizaki, R. Soma, K. Hashimoto, A. Fujishima, Application of photocatalytic reactions caused by TiO_2 film to improve the maintenance factor of lighting system, *Journal of the Illuminating Engineering Society* 27 (1998), 42–49.

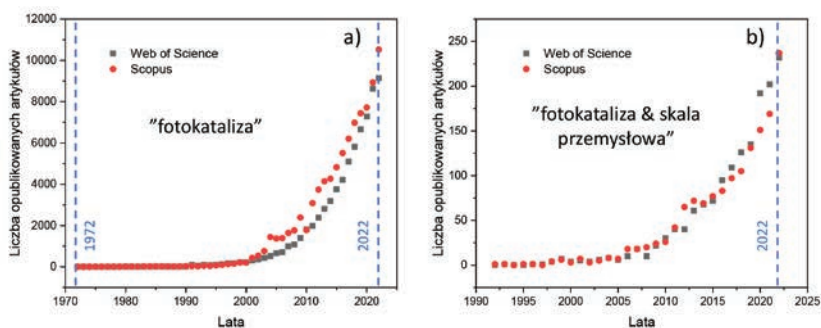
⁵ I. Wysocka, A. Markowska-Szczupak, P. Szweda, J. Ryl, M. Endo-Kimura, E. Kowalska, G. Nowaczyk, A. Zielińska-Jurek, Gas-phase removal of indoor volatile organic compounds and airborne microorganisms over mono- and bimetal – modified (Pt, Cu, Ag) titanium(IV) oxide nanocomposites, *Indoor Air* 29 (2019), 979–992.

⁶ A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chemical Society Reviews* 22 (1993), 417–425.

⁷ M. Endo-Kimura, K. Wang, Z. Bielan, M. Janczarek, A. Markowska-Szczupak, E. Kowalska, Antimicrobial activity of core-shell $\text{Cu}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ photocatalyst under UV, vis and dark, *Surfaces and Interfaces* 32 (2022), 102125.

⁸ Y. Kondo, H. Yoshikawa, K. Awaga, M. Murayama, T. Mori, K. Sunada, S. Bandow, S. Iijima, Preparation, photocatalytic activities, and dye-sensitized solar-cell performance of submicron-scale TiO_2 hollow spheres, *Langmuir* 24 (2008), 547–550.

⁹ R. Abe, Development of a new system for photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 under visible light irradiation, *Bulletin of the Chemical Society in Japan* 84 (2011), 1000–1030.



Rysunek 1. Wykresy zmian liczby opublikowanych prac: (a) w dziedzinie fotokatalizy od czasu artykułu Fujishimy i Hondy¹ do roku 2022, indeksowanych w bazach Web of Science oraz Scopus; (b) zawierających w słowach kluczowych „fotokataliza” oraz „skala przemysłowa” (ang. *photocatalysis & large-scale*) do roku 2022 (dostęp z dnia 19 lipca 2023)

Tabela 1. Szacowane koszty trzech różnych procesów oczyszczania wód: adsorpcji na węglu aktywnym, ozonowania w świetle UV oraz fotokatalizy, w zależności od przepustowości²

Przepustowość [m ³ /h]	Koszt procesu [US\$]		
	Adsorpcja na węglu aktywnym	UV/O ₃	Fotokataliza
5	7,79	13,00	9,85
18	4,25	6,32	4,36
36	3,19	4,92	3,21
145	2,21	3,83	2,32
385	1,95	3,10	2,00

Świat jednak potrzebuje fotokatalizy w skali przemysłowej, szczególnie w wariancie, w którym możliwe jest zastosowanie naturalnego światła słonecznego jako źródła promieniowania. Z tego powodu coraz częściej w literaturze pojawiają się prace zawierające obliczenia i symulacje pokazujące fotokatalizę jako proces przyszłości. Przykładem jest praca autorstwa Mukherjee i Ray², w której porównano ze sobą koszty trzech odrębnych procesów oczyszczania wody (tab. 1). W przypadku przepustowości instalacji na poziomie 385 m³/h proces fotokatalizy wycenia się na porównywalnym poziomie, co szeroko rozpowszechniona adsorpcja na węglu aktywnym (odpowiednio 2,00 US\$ i 1,95 US\$), a o wiele tańszym od procesu ozonowania w świetle UV (3,10 US\$). Niskie koszty procesowe fotokatalizy zostały również zasygnalizowane w pracach Toe i in.¹⁰ oraz Song i in.¹¹. Również w porównaniu do systemów łączących fotowoltaikę i elektrolizę (PV-EC) oraz systemów fotoelektrokatalitycznych (PEC), pozwalających na rozkład wody i wydzielanie energii w postaci wodoru, testowe instalacje fotokatalityczne charakteryzowały się prostszą konstrukcją oraz niższym zapotrzebowaniem na energię, szczególnie gdy źródłem promieniowania było

¹⁰ C.Y. Toe, J. Pan, J. Scott, R. Amal, Identifying key design criteria for large-scale photocatalytic hydrogen generation from engineering and economic perspectives, *ACS ES&T Engineering* 2 (2022), 1130–1143.

¹¹ H. Song, S. Luo, H. Huang, B. Deng, J. Ye, Solar-driven hydrogen production: recent advances, challenges, and future perspectives, *ACS Energy Letters* 7 (2022), 1043–1065.

Słońce. Dodatkowo podczas zmiennych warunków nasłonecznienia, np. w dni z przejściowym zachmurzeniem, w procesie fotokatalizy nastąpi jedynie zmniejszenie ilości wydzielanego wodoru, nie zaś całkowite zatrzymanie procesu i dezaktywacja katalizatora, jak w procesach PV-EC.

W niniejszej pracy postanowiliśmy przybliżyć już istniejące wielkoskalowe instalacje fotokatalityczne z różnych części świata, ich budowę oraz osiąganą efektywność w prowadzonych procesach. Dodatkowo przedstawione jako swoisty wstęp wyzwania przy przejściu między skalą laboratoryjną a przemysłową pozwolą, miejmy nadzieję, na wizualizację trudów podejmowanych każdego dnia przez naukowców z tej dziedziny.

Wyzwania procesu fotokatalizy w skali przemysłowej

Mysząc na temat przeniesienia procesu fotokatalizy z probówki do pełnowymiarowego reaktora, należy zmierzyć się z czterema grupami wyzwań, uwzględniającymi: (i) aktywację fotokatalizatora, (ii) jego separację po zakończonym procesie, (iii) ograniczenia związane z transportem masy oraz (iv) penetracją światła w głąb reaktora (patrz rys. 2). Poniżej omówione zostało każde z nich.



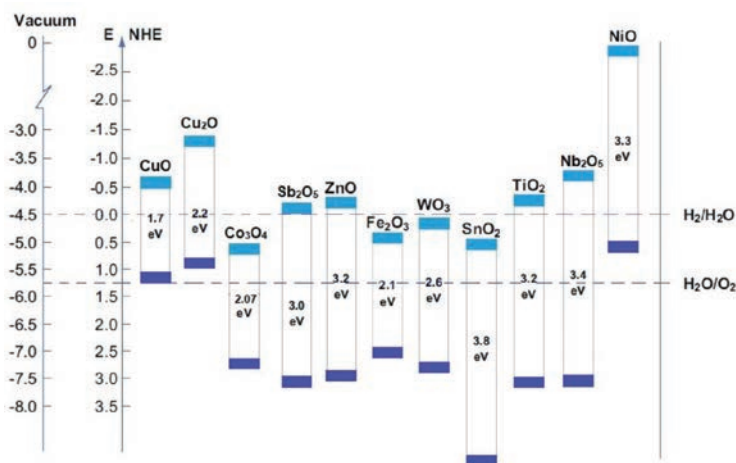
Rysunek 2. Potencjalne wyzwania związane ze zwiększeniem skali procesu fotokatalizy

Aktywacja fotokatalizatora

Jednym z pierwszych wyzwań w procesie fotokatalizy na skalę przemysłową (choć nie tylko) jest aktywacja fotokatalizatora. Większość ze stosowanych w tym procesie półprzewodników tlenkowych, takich jak TiO_2 bądź ZnO , posiada szeroką przerwę energetyczną (E_g , ang. *bandgap*) pomiędzy pasmem walencyjnym a przewodzenia (patrz rys. 3). Z tego powodu materiały te są aktywne prawie wyłącznie w świetle UV. Przekłada się to z kolei na konieczność stosowania drogich i energochłonnych sztucznych źródeł światła, gdyż jedynie około 5% całego zakresu promieniowania słonecznego stanowi światło ultrafioletowe¹². Podobnie jak w przypadku tlenków, ograniczenie to dotyczy także innych materiałów

¹² Y. Wang, L. Wang, Z. Liu, E. Ye, J.H. Pan, G. Guan, Z. Li, Recent progress in near-infrared light-harvesting nanosystems for photocatalytic applications, *Applied Catalysis A: General* 664 (2022), 118836.

fotoaktywnych, w tym siarczków, azotków, bizmutanów, perowskitów, tytanianów bądź związków metaloorganicznych (MOFs, ang. *metal-organic frameworks*)¹³. Dodatkowym problemem jest zbyt szybka rekombinacja wytworzonych nośników ładunków (elektronów i dziur), która nie pozwala na ich efektywne rozdzielenie, w efekcie zmniejszając efektywność fotokatalityczną materiału (wydajność kwantowa dużo mniejsza niż 100%)¹⁴.



Rysunek 3. Wartości szerokości pasm wzbronionych wraz z położeniem pasm walencyjnych i przewodnictwa (względem standardowej elektrody wodorowej NHE) dla wybranych fotokatalizatorów tlenkowych¹⁵

Z tego powodu rozszerzenie spektrum aktywności już znanych materiałów fotokatalitycznych, jak i synteza nowych materiałów o odpowiednio zwiększonej zdolności absorpcji światła jest obecnie jednym z priorytetów. Jednak, jak zauważył to w swojej pracy Gulyas¹⁶, nowe fotokatalizatory są w większości testowane jedynie w warunkach modelowych, które nie odpowiadają rzeczywistym problemom skali przemysłowej. Dlatego też, mimo wszystko, modyfikacje dobrze znanych materiałów są wiodącą ścieżką ku ich ulepszeniu. Do typowych metod można tu zaliczyć:

- ▶ domieszkowanie metalami, tzw. „doping kationowy”^{17,18},
- ▶ domieszkowanie niemetalami, tzw. „doping anionowy”^{19,20},

¹³ X. Li, Y. Chen, Y. Tao, L. Shen, Z. Xu, Z. Bian, H. Li, Challenges of photocatalysis and their coping strategies, *Chem Catalysis* 2 (2022) 1315–1345.

¹⁴ L. Zhang, M.S. Tse, O.K. Tan, Facile in-situ synthesis of visible light-active Pt/C-TiO₂ nanoparticles for environmental remediation, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014), 1214–1220.

¹⁵ Z. Bielan, K. Siuzdak, *Transition metal oxides in solar-to-hydrogen conversion*, Wiley, Nowy Jork 2023, 1–39.

¹⁶ H. Gulyas, *Solar heterogeneous photocatalytic oxidation for water and wastewater treatment: problems and challenges*, *Journal of Advanced Chemical Engineering* 2 (2014), 1214–1220.

¹⁷ A. Kudo, R. Niishiro, A. Iwase, H. Kato, Effects of doping of metal cations on morphology, activity, and visible light response of photocatalysts, *Chemical Physics* 339 (2007), 104–110.

¹⁸ S. Dudziak, E. Kowalska, K. Wang, J. Karczewski, M. Sawczak, B. Ohtani, A. Zielińska-Jurek, The interplay between dopant and a surface structure of the photocatalyst – the case study of Nb-doped faceted TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 328 (2023), 122448.

¹⁹ H. Wang, J.P. Lewis, Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO₂, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2005), 421.

²⁰ Y.-Y. Wang, Y.-X. Chen, T. Barakat, Y.-J. Zeng, J. Liu, S. Siffert, B.-L. Su, Recent advances in non-metal doped titania for solar-driven photocatalytic/photoelectrochemical water-splitting, *Journal of Energy Chemistry* 66 (2022), 529–559.

- modyfikację powierzchniową metalami szlachetnymi i półszlachetnymi^{21,22''},
- wytworzenie heterozłączeń między dwoma półprzewodnikami^{23,24},
- sensybilizację barwnikami^{25,26},
- wytworzenie defektów w sieci krystalicznej fotokatalizatora^{27,28}.

Każda z przedstawionych metod ma swoje wady i zalety. Biorąc jednak pod uwagę zwiększenie skali oraz wdrożenia przemysłowe, należy nie tylko kierować się wydajnością reakcji dla danego materiału, ale również kosztem jego przygotowania, stabilnością i możliwością ponownego użycia, a także możliwością powstawania wtórnych zanieczyszczeń na skutek procesu fotokorozyj, w tym częściowego rozpuszczenia domieszek i modyfikatorów²⁹.

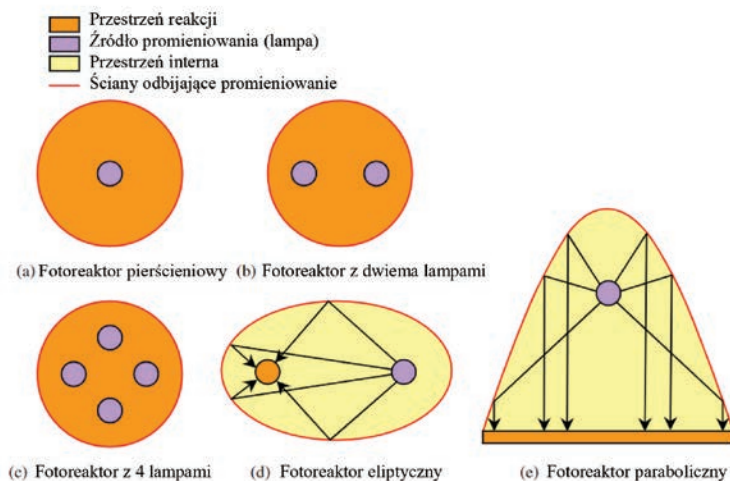
Dystrybucja światła w reaktorze

Głębokość wnikania światła w głąb zawiesiny fotokatalizacyjnej jest ograniczona jego właściwościami fotoabsorpcyjnymi (nano/mikro cząstek fotokatalizatora) oraz właściwościami rozpuszczonych bądź zawieszonych zanieczyszczeń³⁰. Ponadto straty energii na skutek odbicia i transmisji światła od powierzchni fotokatalizatora są nieuniknione i w dużym stopniu wpływają na wydajność procesu³¹. W skali laboratoryjnej problem ten jest łatwy do rozwiązania poprzez odpowiednio dobrany, wysoki stosunek powierzchni oświetlonego fotokatalizatora do efektywnej objętości reaktora. Jednakże rozważając zwiększenie skali, należy wziąć pod uwagę kilka dodatkowych czynników, tj. źródło promieniowania, geometrię reaktora, charakter jego ścian, a także właściwości optyczne medium fotokatalizacyjnego (w tym przypadku głównie zawiesiny ciekłej), aby umożliwić odpowiednią i efektywną penetrację światła.

Źródło promieniowania świetlnego oraz geometria reaktora są ze sobą ściśle powiązane. Kształt reaktora jest silnie zależny od wymiarów i rodzaju wybranego źródła naświetlania, w taki sposób, by zmaksymalizować oświetlaną powierzchnię³². W większości przypadków opisywanych w literaturze źródło światła umieszczone jest wewnątrz

-
- ²¹ M. Endo, Z. Wei, K. Wang, B. Karabiyik, K. Yoshiiri, P. Rokicka, B. Ohtani, A. Markowska-Szczupak, E. Kowalska, Noble metal-modified titania with visible-light activity for decomposition of microorganisms, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 9 (2018), 1068–1077.
- ²² M. Sayed, J. Yu, G. Liu, M. Jaroniec, Non-Noble Plasmonic Metal-Based Photocatalysts, *Chemical Reviews* 122 (2022), 10484–10537.
- ²³ K. Wang, Z. Bielan, M. Endo-Kimura, M. Janczarek, D. Zhang, D. Kowalski, A. Zielińska-Jurek, A. Markowska-Szczupak, B. Ohtani, E. Kowalska, On the mechanism of photocatalytic reaction on Cu₂O@TiO₂ core-shell photocatalysts, *Journal of Materials Chemistry A* 9 (2021), 10135–10145.
- ²⁴ A. Kubiak, Z. Bielan, M. Kubacka, E. Gabała, A. Zgoła-Grzeškowiak, M. Janczarek, M. Zalas, A. Zielińska-Jurek, K. Siwińska-Ciesielczyk, T. Jesionowski, Microwave-assisted synthesis of a TiO₂-CuO heterojunction with enhanced photocatalytic activity against tetracycline, *Applied Surface Science* 520 (2020), 146344.
- ²⁵ N. Yoshimura, M. Yoshida, M. Kato, A. Kobayashi, Photocatalyst-mediator interface modification by surface-metal cations of a dye-sensitized H₂ evolution photocatalyst, *Inorganic Chemistry* 61 (2022), 11095–11102.
- ²⁶ J. Diaz-Angulo, I. Gomez-Bonilla, C. Jimenez-Tohapanta, M. Mueses, M. Pinzon, F. Machuca-Martinez, Visible light activation of TiO₂ by dye-sensitization for degradation of pharmaceutical compounds, *Photochemical & Photobiological Sciences* 18 (2019), 897–904.
- ²⁷ Z. Bielan, S. Dudziak, A. Sulowska, D. Pelczarski, J. Ryl, A. Zielińska-Jurek, Preparation and characterization of defective TiO₂. The effect of the reaction environment on titanium vacancies formation, *Materials* 13 (2020), 2763.
- ²⁸ Q. Wu, F. Huang, M. Zhao, J. Xu, J. Zhou, Y. Wang, Ultra-small yellow defective TiO₂ nanoparticles for co-catalyst free photocatalytic hydrogen production, *Nano Energy* 24 (2016), 63–71.
- ²⁹ R. Dagherir, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013), 3581–3599.
- ³⁰ D. Chen, F. Li, A.K. Ray, External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation, *Catalysis Today* 66 (2001), 475–485.
- ³¹ U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008), 1–12.
- ³² O. Sacco, V. Vaiano, D. Sannino, Main parameters influencing the design of photocatalytic reactors for wastewater treatment: a mini review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 95 (2020), 2608–2618.

reaktora (patrz rys. 4), równoległe bądź prostopadłe do ścian. Wśród najbardziej rozpowszechnionych sztucznych źródeł są lampy łukowe (rtęciowe³³, ksenonowe¹⁷, sodowe⁴, kryptonowe³⁴), diody LED³⁵, lampy fluorescencyjne³⁶ i lasery³⁷. W celu zwiększenia oświetlanej powierzchni można dodatkowo stosować więcej niż jedno źródło światła. Kolejnym czynnikiem, który należy wziąć pod uwagę, jest niewątpliwie właściwy dobór przedziału promieniowania elektromagnetycznego. W fotokatalizie z powodzeniem można stosować szerokie spektrum promieniowania (w zależności od stosowanego materiału), począwszy od promieni gamma aż po promieniowanie mikrofalowe, co omówili i podsumowali Kowalska i Rau³⁸. Niemniej jednak coraz więcej naukowców sięga po energię słoneczną jako odnawialne i ekologiczne źródło promieniowania^{39,40,41}.



Rysunek 4. Różne konfiguracje umieszczenia źródła światła w fotoreaktorze⁴²

- ³³ M. Martín-Sómer, C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán, Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps, *Applied Catalysis B: Environmental* 215 (2017), 1–7.
- ³⁴ B. Khojeh, M.A. Zanjanji, H. Golmohjed, Preparation of catalytically active bismuth tungstate: effects of organic additives and dopants, *Materials Research Innovations* 21 (2017), 341–349.
- ³⁵ A. Kubiak, H. Fuks, M. Frankowski, A. Szymczyk, M. Ceglowski, Removal of environmentally toxic sulfamethoxazole waste using TiO₂-graphite systems and a tailor-made LED photoreactor: Unraveling the role of spectra-matching, *Applied Surface Science* 638 (2023), 158089.
- ³⁶ S. Mozia, K. Bubacz, M. Janus, A.W. Morawski, Decomposition of 3-chlorophenol on nitrogen modified TiO₂ photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials* 203-204 (2012), 128–136.
- ³⁷ S.H. Zyouid, I.S. Yahia, M. Shahwan, A.H. Zyouid, H.Y. Zahran, M.S. Abdel-Wahab, M.G. Daher, M. Nasor, G.N. Makhadmeh, N. Hassan, A. Ashames, N. Qamhieh, Fast and excellent enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using silver-doped zinc oxide submicron structures under blue laser irradiation, *Crystals* 13 (2023), 229.
- ³⁸ E. Kowalska, S. Rau, Photoreactors for wastewater treatment: a review, *Recent Patents on Engineering* 4 (2010), 242–266.
- ³⁹ C. Bogatu, M. Covei, M.I. Polo-López, A. Duta, S. Malato, Novel ZnO photocatalysts for pollutants' abatement under solar radiation at pilot scale, *Catalysis Today* 413-415 (2023), 113947.
- ⁴⁰ D.S. Izuma, N. Suzuki, T. Suzuki, H. Motomura, S. Ando, A. Fujishima, K. Teshima, C. Terashima, A floatable and highly water-durable TiO₂-coated net for photocatalytic antibacterial water treatment in developing countries, *Water* 15 (2023), 320.
- ⁴¹ Q. Hassan, A.Z. Sameen, H.M. Salman, M. Jaszczur, Large-scale green hydrogen production using alkaline water electrolysis based on seasonal solar radiation, *Energy Harvesting and Systems* 11 (2023), 1–18.
- ⁴² V. Pareek, S. Chong, M. Tadé, A.A. Adesina, Light distribution in heterogeneous photocatalytic reactors, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 3 (2008), 171–201.

Inną opcją jest zastosowanie ścian wewnątrz reaktora o właściwościach odbijających/skupiających światło. W zależności od współczynnika chropowatości r , światło może odbijać się od powierzchni ścian w sposób lustrzany bądź rozproszony. Im bliższa jedności wartość współczynnika r , tym więcej światła odbija się od powierzchni w sposób rozproszony, co jest opcją bardziej pożądaną⁴².

Ograniczenia transportu masy

Reakcja fotokatalityczna zachodzi na granicy faz ciała stałe/ciecz/gaz. Im większa jest powierzchnia ich kontaktu, tym efektywniejszy powinien być proces fotokatalizy⁴³. Z tego powodu wszystkie trzy wymienione fazy muszą spełniać określone wymagania dotyczące wydajnego transportu masy.

Wielkość cząstek fotokatalizatora oraz jego powierzchnia właściwa są ze sobą nierozdzielnie związane. Im mniejsze cząstki półprzewodnika, tym większa jest jego powierzchnia właściwa, co jest pożądane dla prowadzenia efektywnych reakcji fotokatalitycznych. Mniejszy rozmiar cząstek pozwala również na łatwiejsze przenoszenie nośników ładunku (elektronów i dziur) z wewnątrz cząstki fotokatalizatora na jego powierzchnię⁴⁴. Często jednak krystaliczność drobnych cząstek jest niższa niż większych, dodatkowo mogą one zawierać większe ilości defektów wewnątrz sieci krystalicznej⁴⁵. Ponadto udowodniono, że korelacja między wielkością cząstek a fotoaktywnością nie jest liniowa^{46,47}.

Kolejna kwestia dotyczy kształtu i struktury fotokatalizatorów. Jako przykład można podać chociażby TiO_2 , najbardziej rozpowszechniony z materiałów fotoaktywnych, który może występować w różnych postaciach i kształtach nanostruktur, od 0D (kropki kwantowe), 1D (nanopręty, nanorurki, nanodruły, nanopasy), 2D (nanoarkusze, nanopłatki, nanopłytki), aż po bardziej złożone konstrukcje 3D (oktaedry, dekaedry, opale i opale odwrócone)^{48,49,50}. Każda z nanostruktur charakteryzuje się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi, co skutkuje znaczącymi różnicami w ich fotoaktywności. Przykładowo Liao D.L. i Liao B.Q.⁵¹ otrzymali i porównali cztery rodzaje TiO_2 o różnych kształtach (sferyczne, eliptyczne, nanokostki oraz nanopręty). Jako referencję wykorzystano dostępny komercyjnie na rynku TiO_2 – P-25. Stwierdzono, że w reakcji rozkładu oranżu metylowego największą fotoaktywnością charakteryzował się sześcienny tle-

⁴³ F. Amano, K. Nogami, M. Tanaka, B. Ohtani, Correlation between surface area and photocatalytic activity for acetaldehyde decomposition over bismuth tungstate particles with a hierarchical structure, *Langmuir* 26 (2010), 7174–7180.

⁴⁴ F. Amano, E. Ishinaga, A. Yamakata, Effect of particle size on the photocatalytic activity of WO_3 particles for water oxidation, *Journal of Physical Chemistry C* 177 (2013), 22584–22590.

⁴⁵ X. Wang, L. Sø, R. Su, S. Wendt, P. Hald, A. Mamakhel, C. Yang, Y. Huang, B.B. Iversen, F. Besenbacher, The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol, *Journal of Catalysis* 310 (2014), 100–108.

⁴⁶ Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysis, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), 10871–10878.

⁴⁷ C.B. Almquist, P. Biswas, Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO_2 on its photoactivity, *Journal of Catalysis* 212 (2022), 145–156.

⁴⁸ S. Regnath, D. Pinheiro, S.D. KR, A review of hierarchical nanostructures of TiO_2 : Advances and applications, *Applied Surface Science Advances* 3 (2021), 100063.

⁴⁹ Z. Wei, M. Janczarek, M. Endo, K. Wang, A. Balčytis, A. Nitta, M.G. Méndez-Medrano, C. Colbeau-Justin, S. Juodkazis, B. Ohtani, E. Kowalska, Noble metal-modified faceted anatase titanium photocatalysts: Octahedron versus decahedron, *Applied Catalysis B: Environmental* 237 (2018), 574–587.

⁵⁰ T. Raja-Mogan, A. Lehoux, M. Takashima, E. Kowalska, B. Ohtani, Slow photon-induced enhancement of photocatalytic activity of gold nanoparticle-incorporated titania inverse opal, *Chemistry Letters* 50 (2021), 711–713.

⁵¹ D.L. Liao, B.Q. Liao, Shape, size and photocatalytic activity control of TiO_2 nanoparticles with surfactants, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 187 (2007), 363–369.

nek tytanu(IV). Z kolei Wei i in.⁵² opisali różnicę pomiędzy oktaedrycznymi cząstkami anatazu (OAP, ang. *octahedral anatase particles*) a nanodrutami tytanianu potasu (TNW, ang. *titanate nanowires*) dodatkowo modyfikowanymi powierzchniowo metalami szlachetnym. Bez względu na rodzaj modyfikującego metalu to OAP wykazywały lepszą aktywność fotokatalityczną, zarówno w reakcjach utleniania, jak i redukcji. Zjawisko to może być związane z ośmioma stabilnymi ścianami oktaedru o konfiguracji (101), które ułatwiają szybki transfer elektronów do nanocząstek metalu szlachetnego.

Badania zależności fotoaktywności półprzewodników od ich morfologii nie ograniczają się jednak wyłącznie do TiO_2 . W pracy Cao i in.⁵³ badany był wpływ sześciennych, oktaedrycznych i sferycznych nanocząstek platyny osadzonych na powierzchni $\text{g-C}_3\text{H}_4$ na fotokatalityczne wydzielanie wodoru. W trzech kolejnych, następujących po sobie cyklach, Pt/ $\text{g-C}_3\text{H}_4$ ze sferyczną platyną wykazywał najwyższą aktywność. Spośród opisanych kształtów jedynie platyna sferyczna posiadała w swoim układzie krystalograficznym dwa rodzaje ścian: (100) i (111), podczas gdy platyna sześcienna i oktaedryczna jedynie po jednym rodzaju, odpowiednio (100) bądź (111). Ta poliorientacja mogła spowodować zwiększoną ilość krawędziowych miejsc aktywnych, a tym samym zwiększoną aktywność ko-katalityczną platyny.

Napowietrzanie i mieszanie w reaktorze to kolejne sposoby usprawnienia przenoszenia masy podczas reakcji⁵⁴. Pozwalają one na rozprowadzenie rozpuszczonego tlenu w całej objętości reaktora, co jest niezbędne do wytworzenia reaktywnych rodników. Ponadto w układach zawiesinowych prowadzą do równomiernego rozproszenia cząstek fotokatalizatora i zanieczyszczeń, co zwiększa kontakt powierzchniowy między nimi⁵⁵. Należy jednak pamiętać, że zbyt intensywne napowietrzanie i mieszanie może prowadzić do przepływów turbulentnych, co może skutkować zaburzeniem transparentności układu i w efekcie spadkiem aktywności fotokatalitycznej. Zostało to udowodnione przez Nawawi i in.⁵⁶. Najwyższy stopień odbarwienia błękitu metylenowego uzyskano w procesie prowadzonym przy szybkości napowietrzania 75 ml/min. Gdy jednak zwiększono ją do 100 ml/min, wydajność reakcji spadła z 0,068 min^{-1} do 0,053 min^{-1} . Z kolei Suzuki i in.⁵⁷ oraz Pirgholi-Givi i in.⁵⁸ w swoich pracach opisali wpływ mieszania połączonego z ultradźwiękami na aktywność fotokatalityczną półprzewodnika w układzie zawiesinowym. W obu przypadkach fotoaktywność wzrosła, gdy proces mieszania był wspomagany ultradźwiękami, nawet przy dużej prędkości mieszania. Zjawisko to można przypisać rozpadowi pęcherzyków powietrza na mniejsze mikropęcherzyki, które polepszają kontakt między fazami.

⁵² Z. Wei, M. Endo-Kimura, K. Wang, C. Colbeau-Justin, E. Kowalska, Influence of semiconductor morphology on photocatalytic activity of plasmonic photocatalysts: titanate nanowires and octahedral anatase nanoparticles, *Nanomaterials* 9 (2019), 1447.

⁵³ S. Cao, J. Jiang, B. Zhu, J. Yu, Shape-dependent photocatalytic hydrogen evolution activity over a Pt nanoparticle coupled $\text{g-C}_3\text{H}_4$ photocatalyst, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016), 19457.

⁵⁴ V. Subramanian, P.V. Kamał, E.E. Wolf, mass-transfer and kinetic studies during the photocatalytic degradation of an azo dye on optically transparent electrode thin film, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003), 2131–2138.

⁵⁵ A. Mills, J. Wang, D.F. Ollis, Dependence of the kinetics of liquid-phased photocatalyzed reactions on oxygen concentration and light intensity, *Journal of Catalysis* 230 (2006), 1–6.

⁵⁶ W.I. Nawawi, R. Zaharudin, A. Zuliahani, D.S. Shukri, T.F. Aziz, Z. Razali, Immobilized TiO_2 -polyethylene glycol: effects of aeration and pH of methylene blue dye, *Applied Sciences* 7 (2017), 508.

⁵⁷ Y. Suzuki, H. Arakawa, A. Maezawa, S. Uchida, Ultrasonic enhancement of photo-catalytic oxidation of surfactant, *International Journal of Photoenergy* 1 (1999), 1–5.

⁵⁸ G. Pirgholi-Givi, S. Farjami-Shayesteh, Y. Azizian-Kalandaragh, The influence of irradiation intensity and stirring rate on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanostructures prepared by the microwave-assisted method for photodegradation of MB from water, *Physica B: Condensed Matter* 578 (2020), 411886.

Myśląc o fotokatalizie w skali przemysłowej dla każdego zastosowania i użytego fotokatalizatora, należałoby oddzielnie optymalizować właściwości powierzchni, wielkość i kształt cząstek, a także mieszanie i napowietrzanie układu. W tym przypadku niezbędne wydaje się znalezienie złotego środka między kosztami produkcji a wydajnością reakcji fotokatalitycznej.

Postprocesowa separacja fotokatalizatora

Ostatnim, jednak nie mniej ważnym wyzwaniem jest separacja fotokatalizatora po procesie. Rozważając przemysłowe zastosowania fotoreakcji na dużą skalę, gdzie ilość użytego fotokatalizatora sięga kilogramów lub nawet więcej, wprowadzanie do każdego procesu nowej partii materiału wiąże się z ogromnymi kosztami, a nawet wtórnym zanieczyszczeniem środowiska⁵⁹. Z tego powodu coraz większą uwagę zwraca się na separację i ponowne wykorzystanie fotokatalizatorów. Jednakże, gdy proces fotokatalizy prowadzony jest w reaktorze zawieszinowym, ze względu na nanometryczny rozmiar materiałów fotoaktywnych, ich separacja za pomocą zwykłej sedimentacji lub wirowania jest ograniczona lub wręcz niemożliwa¹⁶. W niektórych z opublikowanych prac do separacji postprocesowej wykorzystuje się zdolność nanocząstek do koagulacji i flokulacji, naturalnej bądź wymuszonej przez dodatek flokulantów^{60,61}. Niemniej jednak flokulowany fotokatalizator należy później usunąć z zawiesiny, zwykle za pomocą filtracji⁶² lub innych technik, takich jak flotacja⁶³. Bez flokulacji zwykła filtracja jest niestety nieskuteczna, dlatego konieczne jest stosowanie jej alternatywnych, droższych wersji, takich jak np. ultrafiltracja⁶⁴.

Kolejna grupa metod separacji obejmuje immobilizację fotokatalizatora na różnego rodzaju nośnikach, takich jak szkło⁶⁵, ceramika⁶⁶, zeolity⁶⁷, węgiel aktywny⁶⁸, włókna optyczne⁶⁹ itp. Popularne jest również stosowanie polimerowych membran fotokatalitycznych, łączących proces fotokatalizy z jednoczesną filtracją zanieczyszczeń⁷⁰. Jednakże aktywność fotokatalityczna immobilizowanych półprzewodników jest

⁵⁹ I. Iavicoli, V. Leso, L. Fontana, A. Bergamaschi, Toxicological effects of titanium dioxide nanoparticles: a review of in vitro mammalian studies, *European Review for Medical and Pharmacological Sciences* 5 (2011), 481–508.

⁶⁰ A. Armanios, A. Özkan, U. Sohmen, H. Gulyas, Inorganic greywater matrix impact on photocatalytic oxidation: does flocculation of TiO₂ nanoparticles impair process efficiency?, *Water Science and Technology* 63 (2011), 2808–2813.

⁶¹ W. Baran, A. Makowski, W. Wardas, The separation of catalyst after photocatalytic reactions conducted in the presence of TiO₂/FeCl₃/UV, *Chemosphere* 59 (2005), 853–859.

⁶² N. de Camargo Lima Beluci, G.A.P. Mateus, C.S. Miyashiro, N.C. Homem, R.G. Gomes, M.R. Fagundes-Klen, R. Bergamasco, A.M.S. Vieira, Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TiO₂-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye, *Science of the Total Environment* 664 (2019), 222–229.

⁶³ H.A. Oliveira, A. Azevedo, J. Rubio, Removal of flocculated TiO₂ nanoparticles by settling or dissolved air flotation, *Environmental Technology* 42 (2021), 1001–1012.

⁶⁴ S.-A. Lee, K.-H. Choo, C.-H. Lee, H.-I. Lee, T. Hyeon, W. Choi, H.-H. Kwon, Use of ultrafiltration membranes for the separation of tio₂ photocatalysts in drinking water treatment, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001), 1712–1719.

⁶⁵ D.-S. Kouao, K. Grochowska, K. Siuzdak, The anodization of thin titania layers as a facile process towards semitransparent and ordered electrode material, *Nanomaterials* 12 (2022), 1131.

⁶⁶ F. Dong, Z. Wang, Y. Li, W.-K. Ho, S.C. Lee, Immobilization of polymeric g-C₃N₄ on structured ceramic foam for efficient visible light photocatalytic air purification with real indoor illumination, *Environmental Science & Technology* 48 (2014), 10345–10353.

⁶⁷ I. Jansson, K. Kobayashi, H. Hori, B. Sánchez, B. Ohtani, S. Suárez, Decahedral anatase titania particles immobilized on zeolitic materials for photocatalytic degradation of VOC, *Catalysis Today* 287 (2017), 287, 22–29.

⁶⁸ Z. Jiang, B. Huang, Z. Lou, Z. Wang, X. Meng, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Immobilization of BiOX (X = Cl, Br) on activated carbon fibres as recycled photocatalysts, *Dalton Transactions* 43 (2014), 8170–8173.

⁶⁹ Y. Wu, L. Zhong, J. Yuan, W. Xiang, X. Xin, H. Liu, H. Luo, L. Li, M. Chen, D. Zhong, X. Zhang, N. Zhong, H. Chang, Photocatalytic optical fibers for degradation of organic pollutants in wastewater: a review, *Environmental Chemistry Letters* 19 (2021), 1335–1346.

⁷⁰ H.S. Zakria, M.H.D. Othman, R. Kamaludin, S.H. Sheikh Abdul Kadir, T.A. Kurniawan, A. Jilani, Immobilization techniques of a photocatalyst into and onto a polymer membrane for photocatalytic activity, *RSC Advances* 2021, 11, 6985.

zwykle niższa niż tego samego materiału stosowanego w układzie zawieszonym, głównie ze względu na zmniejszenie jego aktywnej powierzchni właściwej^{71,72}. Oczywiście w niektórych przypadkach, takich jak reakcje w fazie gazowej, żadna inna opcja nie jest możliwa. W takich przypadkach, w miarę możliwości, należy zwiększyć całkowitą powierzchnię immobilizowaną fotokatalitycznie, aby zwiększyć liczbę miejsc aktywnych.

Separacja fotokatalizatora w zewnętrznym polu magnetycznym jako alternatywa do tradycyjnych metod została po raz pierwszy opisana przez Chen i in.^{73,74} pod koniec XX wieku. Połączenie półprzewodników ze związkami o właściwościach magnetycznych, zwłaszcza tlenkami żelaza, pozwoliło uzyskać bifunkcyjne struktury, posiadające zarówno właściwości fotokatalityczne, jak i magnetyczne⁷⁵. W pracy Bielan i in.⁷⁶ opisano struktury magnetyczne rdzeń-otoczka, w których jako rdzeń magnetyczny zastosowano nanocząstki Fe_3O_4 , a jako powłokę – TiO_2 . Pomiedzy nimi zastosowano inertną międzywarstwę krzemionki SiO_2 , aby nie dopuścić do migracji wzbudzonych elektronów do wnętrza rdzenia i tym samym zapobiegając jego fotokorozji, a w konsekwencji przedostawania się jonów żelaza do zawiesiny fotokatalitycznej. Otrzymany kompozyt wykorzystany został w czterech różnych typach reakcji utleniania i redukcji, gdzie wykazał się dużą fotostabilnością (taka sama fotoaktywność w 3 kolejnych cyklach naświetlania). Z kolei Grzegórska i in.⁷⁷ otrzymali fotokatalizator $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$, który zastosowany w fotokatalitycznej degradacji mieszaniny karbamazepiny i ibuprofen wspomaganą peroksymonosiarzanem wykazał wysoką fotoaktywność i stabilność w szerokim zakresie pH.

O tym, że fotokatalizatory magnetyczne doskonale nadają się do fotokatalizy na skalę przemysłową, świadczy m.in. praca Sciscenko i in.⁷⁸. Nanokompozyt o nazwie „Magnox”, który składał się z rdzenia $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ pokrytego TiO_2 , został z powodzeniem zastosowany w pilotażowej instalacji o pojemności 45 l, wyposażonej w lampę UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Po 120 min naświetlania prawie 100% enrofloksacyny, antybiotyku fluorochinolowego stosowanego w leczeniu zwierząt, uległo rozkładowi, podczas gdy spadek całkowitego węgla organicznego (TOC, ang. *total organic carbon*) wyniósł ponad 50%. Autorzy nie opisali jednak procedury odzysku i ponownego użycia „Magnoxa”, nie ma więc informacji o jego stabilności.

⁷¹ M.F.J. Dijkstra, A. Michorius, H. Buwalda, H.J. Panneman, J.G.M. Winkelman, A.A.C.M. Beenackers, Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation, *Catalysis Today* 66 (2001), 487–494.

⁷² D.T. Pérez-Álvarez, J. Brown, E.A. Elgohary, Y.M.A. Mohamed, H.A. El Nazer, P. Davies, J. Stafford, Challenges surrounding nanosheets and their application to solar-driven photocatalytic water treatment, *Materials Advances* 3 (2022), 4103–4131.

⁷³ F. Chen, J. Zhao, Preparation and photocatalytic properties of a novel kind of loaded photocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Catalysis Letters* 58 (1999), 246–247.

⁷⁴ F. Chen, Y. Xie, J. Zhao, G. Lu, Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation, *Chemosphere* 44 (2001), 1159–1168.

⁷⁵ Z. Bielan, S. Dudziak, A. Kubiak, E. Kowalska, Application of spinel and hexagonal ferrites in heterogeneous photocatalysis, *Applied Sciences* 11 (2021), 10160.

⁷⁶ Z. Bielan, E. Kowalska, S. Dudziak, K. Wang, B. Ohtani, A. Zielińska-Jurek, Mono- and bimetallic (Pt/Cu) titanium(IV) oxide core-shell photocatalysts with UV/Vis light activity and magnetic separability, *Catalysis Today* 361 (2021), 198–209.

⁷⁷ A. Grzegórska, J.C. Ofoegbu, L. Cervera-Gabalda, C. Gómez-Polo, D. Sannino, A. Zielińska-Jurek, Magnetically recyclable $\text{TiO}_2/\text{MXene}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ photocatalyst for enhanced peroxymonosulphate-assisted photocatalytic degradation of carbamazepine and ibuprofen under simulated solar light, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11 (2023), 110660.

⁷⁸ I. Sciscenko, S. Mestre, J. Climent, F. Valero, C. Escudero-Oñate, I. Oller, A. Arques, Magnetic photocatalyst for wastewater tertiary treatment at pilot plant scale: disinfection and enrofloxacin abatement, *Water* 13 (2021), 329.

Istniejące instalacje fotokatalityczne w skali przemysłowej

Malato i in.⁷⁹ w swojej pracy zebrali i opisali wszystkie główne wymagania stawiane fotoreaktorom wielkogabarytowym. Przede wszystkim instalacje takie muszą być niedrogie, powinny wykorzystywać zarówno pośrednie, jak i rozproszone promieniowanie świetlne, powinny zapobiegać przegrzewaniu się uzdatnianej cieczy, muszą mieć wysoką sprawność optyczną i kwantową, powinny być odporne na warunki atmosferyczne oraz umożliwiać efektywny transport masy. Razem z przedstawionymi w poprzednim rozdziale problemami i wyzwaniem nie wygląda to zachęcająco. Jednak z roku na rok rośnie liczba opublikowanych doniesień literaturowych opisujących udane próby przeniesienia fotokatalizy z probówki do reaktora.

Z tego powodu w dalszej części chcielibyśmy omówić najbardziej rozpoznawalne, wpływowe i istniejące fotokatalityczne instalacje wielkoskalowe, zarówno ze świata, jak i z Polski.

Plataforma Solar de Almeria, Hiszpania

Zlokalizowana w Hiszpanii Plataforma Solar de Almeria (Platforma Solarna Almeria, PSA) jest największym ośrodkiem badań nad technologią skoncentrowanej energii słonecznej w Europie. Utworzona w 1981 roku, zajmująca obszar około 103 hektarów, PSA wyposażona jest w ponad 20000 m² luster, które wchodziły w skład 28 instalacji. Zakład Słonecznego Uzdatniania Wody jest częścią PSA odpowiedzialną za procesy fotokatalityczne i oczyszczanie ścieków. Jednostka ta składa się z czterech instalacji solarnych do zastosowań w zakresie detoksykacji i dezynfekcji, fotokatalitycznego wytwarzania wodoru oraz eksperymentalnego układu do utleniania na mokro w stanie nadkrytycznym.

Większość reaktorów fotokatalitycznych będących na wyposażeniu PSA opiera się na kolektorach parabolicznych (CPC, ang. *compound parabolic collectors*). Zastosowane po raz pierwszy w latach 60. XX wieku w celu skupienia wiązki słonecznej dla dużych urządzeń statycznych⁸⁰, obecnie są coraz częściej stosowane jako zamienniki kolektorów niesledzących i parabolicznych kolektorów rynnowych. Dzięki możliwości skupienia całego promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni CPC (zarówno w sposób bezpośredni, jak i rozproszony), cała powierzchnia rury odbiorczej (główny fotoreaktor) jest równomiernie oświetlona⁷⁸.

Korzystając z tej technologii, naukowcy z PSA współpracują z szeregiem państw afrykańskich i pomagają przy uzdatnianiu wody w tych krajach. W pracach Martínez-García i in.⁸¹ oraz Reyneke i in.⁸² opisane zostały instalacje pilotażowe do dezynfekcji wody deszczowej. Cztery około 100-litrowe reaktory zostały zamontowane w Ugandzie i Republice Południowej Afryki. Każdy z nich podłączony był do zbiornika na wodę deszczową, który grawitacyjnie zasiliał reaktor słoneczny. Przezroczyste dla promieni UV rurki z poli(metakrylanu metylu) stosowane jako główne miejsce reakcji

⁷⁹ S. Malato, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, I. Oller, I. Polo, R. Sánchez-Moreno, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: the pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria, *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (2016), 15–23.

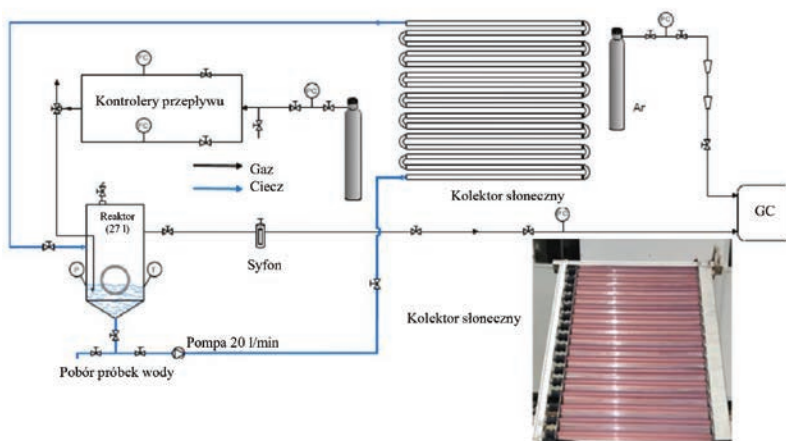
⁸⁰ M. Collares-Pereira, J.M. Gordon, A. Rabl, R. Winston, High concentration two-stage optics for parabolic trough solar collectors with tubular absorber and large rim angle, *Solar Energy* 47 (1991), 457–466.

⁸¹ A. Martínez-García, I. Oller, M. Vincent, V. Rubiolo, J.K. Asimwe, C. Muyanja, K.G. McGuigan, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Polo-López, Meeting daily drinking water needs for communities in Sub-Saharan Africa using solar reactors for harvested rainwater, *Chemical Engineering Journal* 428 (2022), 132494.

⁸² B. Reyneke, T. Ndlovu, M.B. Vincent, A. Martínez-García, M.I. Polo-López, P. Fernández-Ibáñez, G. Ferrero, S. Khan, K.G. McGuigan, W. Khan, Validation of large-volume batch solar reactors for the treatment of rainwater in field trials in Sub-Saharan Africa, *Science of the Total Environment* 717 (2020), 137223.

umieszczono w aluminiowych rynienkach w kształcie litery V, pełniących funkcję zwierciadeł słonecznych. Aby zminimalizować występowanie stref nieoświetlonych, instalacje zostały umieszczone na metalowych platformach o niewielkim nachyleniu, odpowiadającym szerokości geograficznej miejsc docelowych. Opublikowane wyniki pokazują, że po kilkugodzinnej ekspozycji słonecznej poziom bakterii znajdujących się w wodzie deszczowej, takich jak *Escherichia coli*, *Escherichia faecalis*, *Klebsiella*, *Pseudomonas* czy *Salmonella*, został skutecznie obniżony do poziomu standardów wody pitnej. Ponadto szacunkowy koszt uzyskania 1 litra czystej wody przy użyciu skonstruowanych reaktorów słonecznych obliczono na około 0,0012 euro.

Kolejnym zagadnieniem, którym zajmuje się Zakład Słonecznego Uzdatniania Wody, jest fotokatalityczne wytwarzanie wodoru. Eksperymentalna instalacja pilotażowa o łącznej pojemności 41 litrów (2,1 m² powierzchni nasłonecznionej) została specjalnie zaprojektowana do jednoczesnego fotogenerowania H₂ i fotodezynfekcji wody lub dekontaminacji zanieczyszczeń⁸³ (patrz rys. 5). Jako fotokatalizator stosowano dostępny komercyjnie TiO₂ – P-25, mechanicznie zmieszany z CuO w stosunku 10:1. Gazowy azot w sposób ciągły dostarczany był do przestrzeni nad zbiornikiem, skąd był pompowany do głównego reaktora wraz z cieczą reakcyjną zawierającą wodę, glicerol jako donor eliminowany (ang. *sacrificial agent*) oraz zawiesinę bakterii lub imidaklopyrid jako substancję zanieczyszczającą. Dodatkowo opisany układ został połączony z chromatografem gazowym, umożliwiającym automatyczną analizę stężenia generowanego wodoru. Po 16 godzinach ciągłego naświetlania recykulowanej cieczy stosunek energii słonecznej do wodoru (STH, ang. *solar-to-hydrogen*) osiągnął 0,9%, przy jednoczesnym, niemal całkowitym rozkładzie imidaklopyridu. Warto jednak wspomnieć, że opisany proces mógł zostać przeprowadzony jedynie przy użyciu glicerolu jako donora eliminowanego. Z tego powodu, według niektórych badaczy^{84,85}, nie można więc zdefiniować go jako „prawdziwego fotorozkładu wody”.



Rysunek 5. Pilotażowa instalacja do fotokatalitycznego wydzielenia wodoru zasilana światłem słonecznym⁸²

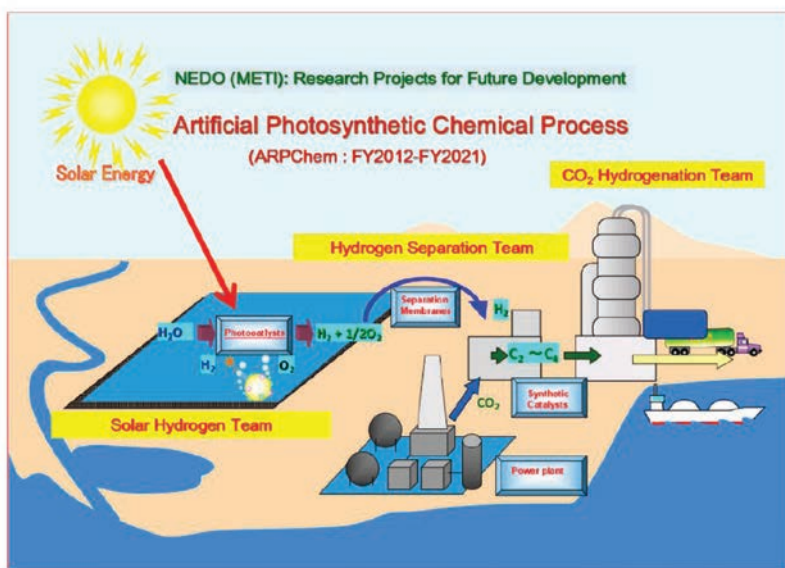
⁸³ A. Ruiz-Aguirre, J.G. Villachica-Llamas, M.I. Polo-López, A. Cabrera-Reina, G. Colón, J. Peral, S. Malato, Assessment of pilot-plant scale solar photocatalytic hydrogen generation with multiple approaches: valorization, water decontamination and disinfection, *Energy* 260 (2022), 125199.

⁸⁴ A.S. Hainer, J.S. Hodgins, V. Sandre, M. Vallieres, A.E. Lanterna, J.C. Scaiano, Photocatalytic hydrogen generation using metal-decorated TiO₂: sacrificial donors vs true water splitting, *ACS Energy Letters* 3 (2018), 542–545.

⁸⁵ J. Schneider, D.W. Bahnemann, Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (2013), 3479.

Projekt ARPChem, Japonia

Projekt ARPChem (ang. *Artificial Photosynthetic Chemical Process*) prowadzony w latach 2012–2022 zgromadził kilka czołowych japońskich uniwersytetów i firm, przy jednoczesnym wsparciu japońskiego Ministerstwa Gospodarki, Handlu i Przemysłu (METI). Kierownikiem projektu był Tohru Setoyama z Mitsubishi Chemical Corporation, we współpracy z prof. Kazunari Domenem z Uniwersytetu Tokijskiego i Uniwersytetu Shizu, światowej sławy naukowcem i autorytetem w dziedzinie fotokatalicznego rozpadu wody⁸⁶. Do głównych celów tego projektu należał rozwój źródeł energii neutralnych pod względem emisji tlenku węgla(IV), w szczególności poprzez zwiększenie produkcji wodoru na drodze fotokatalicznego rozkładu wody za pomocą energii słonecznej, osiągnięcie parametru STH na poziomie 10%, a także wykorzystanie odpadowego CO₂ jako substratu do produkcji środków chemicznych⁸⁷ (patrz rys. 6).



Rysunek 6. Schemat projektu ARPChem obejmujący trzy zespoły badawcze: Solar Hydrogen Team (fotokataliczny rozkład wody), Hydrogen Separation Team (membranowa separacja gazów) oraz Synthetic Catalyst Team (katalityczne uwodornienie CO₂)⁸⁶

W początkowej fazie projektu skupiono się na wyborze najbardziej wydajnego fotokatalizatora do procesu rozkładu wody^{88, 89}, po czym rozpoczęto zwiększanie skali procesu wydzielania H₂. Jako pierwsi, Goto

⁸⁶ K. Takanabe, Has large-scale artificial photosynthesis become real? *NPG Asia Materials* 8 (2016), e326.

⁸⁷ T. Yamada, K. Domen, Development of sunlight driven water splitting devices towards future artificial photosynthetic industry, *ChemEngineering* 2 (2018), 36.

⁸⁸ S. Akiyama, M. Nakabayashi, N. Shibata, T. Minegishi, Y. Asakura, Md. Abdulla-Al-Mamun, T. Hisatomi, H. Nishiyama, M. Katayama, T. Yamada, K. Domen, Highly efficient water oxidation photoanode made of surface modified LaTiO₃N particles, *Small* 2 (2016), 5468–5476.

⁸⁹ T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity, *Nature* 581 (2020), 411–414.

i in.⁹⁰ opisali panel fotokatalityczny o wymiarach 1 m x 1 m, aktywowany światłem słonecznym. Dziewięć arkuszy z osadzonym $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ (fotokatalizator) o wymiarach 33 x 33 cm wykorzystano jako powierzchnię roboczą, a obramowanie akrylowymi płytami z zaledwie 1 mm przestrzenią na warstwę wody zapewniało transparentność układu i zmniejszało ciśnienie cieczy. Aby ułatwić zbieranie wydzielonej mieszaniny gazów, a także w celu lepszego rozprowadzenia światła słonecznego na całej powierzchni fotoaktywnej, panel został ułożony pod kątem 10–20°, z wylotem gazu na górze.

Wstępne badanie terenowe przeprowadzono we wrześniu 2016 roku na kampusie Uniwersytetu Tokijskiego (trwało 30 minut), przy wykorzystaniu światła słonecznego o mocy promieniowania 65-75 mW/m². W tym czasie wytworzono około 508 ml H₂, co odpowiadało STH równemu 0,4%.

Ostatecznym celem projektu było zbudowanie i przetestowanie prototypowej instalacji do wydzielania wodoru o łącznej powierzchni 100 m², zasilanej energią słoneczną⁹¹. Zlokalizowana na terenie Ośrodka Badawczego Kakioka, wchodzącego w skład Uniwersytetu Tokijskiego, składała się z 1600 reaktorów, zebranych w 33 1/3 modułów o powierzchni 3 m² każdy. Moduły odchylone były od poziomu o 30°, a odległość górnej warstwy szkła od fotokatalitycznie aktywnej blachy wynosiła 0,1 mm, aby zminimalizować grubość napromieniowanej warstwy wody oraz zapobiec gromadzeniu się wytworzonej mieszanki gazowej O₂ i H₂ oraz jej potencjalnemu wybuchowi⁹².

Badania terenowe skonstruowanej instalacji odbywały się etapami w okresie od 22 września do 20 grudnia 2020 roku. Jako fotokatalizator zastosowano $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ na nanocząstkach krzemionki, podobnie jak w przypadku poprzedniej instalacji o mniejszej skali. Mieszanka tlenu i wodoru powstająca w każdym z modułów była oddzielana od przepływającej w nich wody i transportowana rurkami poliuretanowymi do specjalnie zaprojektowanego zespołu membran poliimidowych zdolnych do ich rozdzielenia. Podczas każdego dnia testów wytwarzano około 970 l wilgotnego gazu tlenowodorowego, z czego około 505 l stanowił gaz filtratowy wzbogacony wodorem o czystości około 94%.

Jednak pomimo iż opisana instalacja fotokatalityczna do rozdziału wody jest zdecydowanie największą tego typu instalacją na świecie, jej wartość STH była znacznie niższa od wartości zwykle osiągananej przez system PV-EC (odpowiednio 0,76% i ponad 30%⁹³). Zapowiedziano jednak kontynuację projektu AR-PCHEM, którego celem ma być opracowanie do roku 2030 fotokatalizatora z STH na poziomie 10%, który mógłby zostać użyty w instalacji fotokatalitycznej o powierzchni 1 ha.

Polska

Również w Polsce prężnie rozwija się fotokataliza wielkoskalowa. Zespół z Uniwersytetu Gdańskiego pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej skonstruował wieżę fotokatalityczną do oczyszczania powietrza w aglomeracjach miejskich (patrz rys. 7). Aktywne fotokatalitycznie nanorurki TiO₂, które są podstawą wieży, mają zastosowanie w reakcjach usuwania gazowych zanieczyszczeń

⁹⁰ Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Takewaki, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada, K. Domen, A particulate photocatalyst water-splitting panel for large-scale solar hydrogen generation, *Joule* 2 (2018), 509–520.

⁹¹ H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, Y. Nagatsuma, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen, Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m² scale, *Nature* 598 (2021), 304–307.

⁹² K. Ishii, M. Monwar, Detonation propagation with velocity deficits in narrow channels, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011) 2359–2366.

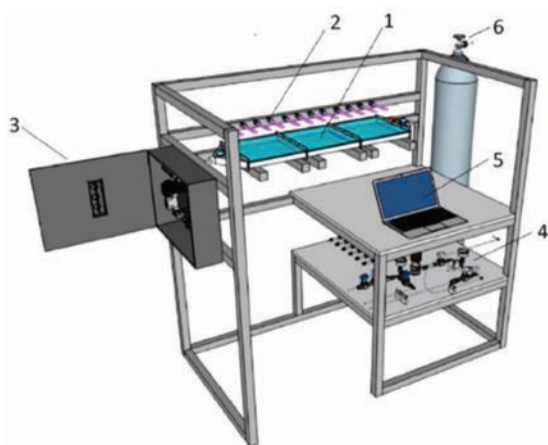
⁹³ J. Jia, L.C. Seitz, J.D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J.W. Ng, T. Bilir, J.S. Harris, T.F. Jaramillo, Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%, *Nature Communication* 7 (2016), 13237.

powietrza typowo miejskiego (m.in. lotne związki organiczne, tlenki azotu i siarki), jak również pyłów i mikroorganizmów. Z powodzeniem mogą być również zastosowane do oczyszczania zamkniętych pomieszczeń lub kabin pojazdów. Wynalazek ten został opatentowany i jest pod ochroną w krajach europejskich.

Drugi polski przykład również pochodzi z Pomorza. Grupa badawcza „Photocat”, której kierownikiem jest dr hab. inż. Anna Zielińska-Jurek, zajęła się usuwaniem NO_x z powietrza za pomocą fotokatalizy heterogenicznej. Pilotażową instalację⁹⁵ (patrz rys. 8) zaprojektowano dla ciągłego przepływu zanieczyszczonego powietrza, co zapewniał zespół reduktorów i regulatorów masowego przepływu, dodatkowo sterowanym układem elektromechanicznym sprzężonym z komputerem. Sercem całej instalacji jest komora badawcza ze stali nierdzewnej, podzielona na trzy moduły. W każdym module fotokatalizator zimmobilizowany na płycie szklanej o wymiarach 305 x 305 cm jest nświetlany specjalnie zaprojektowanym, symulowanym światłem słonecznym opartym na diodach LED o intensywności promieniowania w zakresie 310-380 nm równym 5 mW/cm². Wszystkie moduły są ze sobą połączone, a 5 mm przestrzeni nad każdą ze szklanych płyt, wraz z zamontowanymi na końcach układu dyfuzorami, zapewnia równomierną dystrybucję gazu wewnątrz modułów. Z uwagi na fakt, że źródłem



Rysunek 7. Wieża fotokatalityczna do oczyszczania powietrza w aglomeracjach miejskich⁹⁴



Rysunek 8. Pilotażowa instalacja do usuwania NO_x o przepływie ciągłym, w skład której wchodzi komora fotokatalityczna (1), symulowane światło słoneczne – diody LED (2), układ sterowania (3), reduktory i regulatory przepływu (4) oraz komputer rejestrujący dane (5). Mieszanina NO_x dozowana jest z butli (6)⁹⁵

⁹⁴ chemia.ug.edu.pl/sites/default/files/_nodes/stronachemia/95501/files/wfos_raport_koncowy_wieza_skrot.pdf, dostęp z dnia 6 października 2023.

⁹⁵ M. Kowalkińska, A. Fiszka Borzyszkowska, A. Grzegórska, J. Karczewski, P. Głuchowski, M. Łapiński, M. Sawczak, A. Zielińska-Jurek, Pilot-scale studies of WO_3/S -doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction toward photocatalytic NO_x removal, *Materials* 15 (2022), 633.

promieniowania jest symulowane światło słoneczne, zastosowany fotokatalizator musiał być aktywny w jego spektrum promieniowania. Zastosowany kompozyt $g-C_3N_4/WO_3$, dodatkowo domieszczony siarką w celu wydłużenia czasu rekombinacji elektron-dziura⁹⁶, pozwolił na 100% usunięcie NO_2 z gazowej mieszanki w ciągu zaledwie 5 minut, bez jednoczesnego wytworzenia NO .

Należy także wspomnieć o pracach nad powierzchniami samoczyszczącymi w Polsce. Zespół prof. dr. hab. inż. Antoniego Morawskiego z Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego ze Szczecina (ZUT) może się poszczycić wieloma osiągnięciami w tej dziedzinie. Farby na bazie modyfikowanego tlenku tytanu(IV), opatentowane i wytwarzane w Policach, znalazły szerokie zastosowanie do malowania elementów zewnętrznych – słynnym przykładem jest tutaj m.in. figura Jezusa ze Świebodzina. Należy również wspomnieć o badaniach mikrobiologicznych prowadzonych przez dr. hab. inż. Agatę Markowską-Szczupak (ZUT), która wykazała, że powierzchniowa modyfikacja materiałów budowlanych aktywnymi fotokatalizatorami powoduje wzrost ich właściwości antybakteryjnych i antygrzybiczych⁹⁷.

Ciekawy pomysł zrealizował również prof. dr. hab. inż. Jan Hupka z Politechniki Gdańskiej, który zaproponował fotokatalityczne oczyszczanie wody szarej z pokładu „Photona” – żeglowo-motorowego statku badawczego będącego na wyposażeniu Wydziału Chemicznego. Ścieki wytworzone w kambuzie są recykulowane w zasilanym słońcem reaktorze fotokatalitycznym (pompa dodatkowo zasilana energią wiatru) aż do osiągnięcia zadowalającego stopnia oczyszczenia wody.

Podsumowanie

Na początku roku 2023 Bahnemann i in.⁹⁸ opublikowali plan działania dotyczący fotokatalitycznego rozkładu wody. Oprócz ogólnych informacji na temat tego procesu, zawarto tam także perspektywy i przewidywania odnośnie do tego procesu w niedalekiej przyszłości, uwzględniające jego przejście w skalę półtechniczną i przemysłową. Już to sugeruje, jak duże są potrzeby i nadzieje związane z tą gałęzią fotochemii.

W prezentowanej pracy przedstawiliśmy już istniejące fotokatalityczne instalacje przemysłowe o różnym przeznaczeniu: od oczyszczania wody i powietrza po produkcję czystej energii. Ich powstanie poprzedziły lata badań laboratoryjnych i planowania na wielu płaszczyznach jednocześnie. Aby usprawnić ten proces planowania i wyjść naprzeciw rosnącym potrzebom nauki i przemysłu, w ostatnim czasie powstały również specjalistyczne programy do projektowania i modelowania fotoreaktorów. Jak zostało to opisane przez Janczarka i Kowalską⁹⁹ oraz Acosta-Herazo i in.¹⁰⁰, aplikacja PHOTOREAC należąca do MATLAB® pozwala na symulacje fotoreaktorów według dwóch modułów: modułu absorpcji-rozpraszania elektronów oraz modułu kinetycznego. Dzięki temu narzędziu projektowanie wydajnych, wielkoskalowych reaktorów fotokatalitycznych osiągnęło nowy poziom i może przyczynić się do ich rozpowszechnienia.

Podsumowując, wierzymy, że jeszcze skuteczniejsza niż do tej pory fotokataliza na skalę przemysłową jest już tuż za rogiem.

⁹⁶ M. Xiao, B. Luo, S. Wang, L. Wang, Solar energy conversion on a $g-C_3N_4$ photocatalyst: light harvesting, charge separation, and surface kinetics, *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018), 1111–1123.

⁹⁷ A. Markowska-Szczupak, P. Rokicka, K. Wang, M. Endo, A.W. Morawski, E. Kowalska, photocatalytic water disinfection under solar irradiation by D-glucose-modified titania, *Catalysts* 3 (2018), 316.

⁹⁸ D. Bahnemann, P. Robertson, C. Wang, W. Choi, H. Daly, M. Danish, H. de Lasa, S. Escobedo, C. Hardacre, T.H. Jeon, B. Kim, H. Kisch, W. Li, M. Long, M. Muneer, N. Skillen, J. Zhang, 2023 road map on photocatalytic water splitting, *Journal of Physics: Energy* 5 (2023), 012004.

⁹⁹ M. Janczarek, E. Kowalska, Computer simulations of photocatalytic reactors, *Catalysts* 11 (2021), 198.

¹⁰⁰ R. Acosta-Herazo, B. Canaveral-Velasquez, K. Perez-Giraldo, M.A. Mueses, M.H. Pinzon-Cardenas, F.A. Machuca-Martinez, MATLAB-based application for modeling and simulation of solar slurry photocatalytic reactors for environmental applications, *Water* 12 (2020), 2196.

Katalityczna metoda syntezy H-fosfonianów w środowisku wodnym

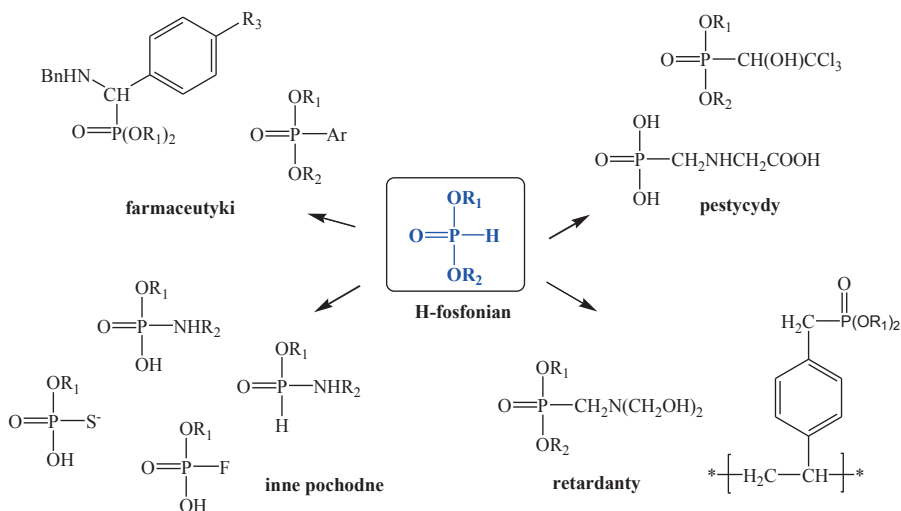
Katarzyna Szwaczko, Kamil Dziuba, Sławomir Frynas

UMCS w Lublinie, Instytut Nauk Chemicznych

Wprowadzenie

Związki zawierające fosfor odgrywają ważną rolę w przyrodzie. W żywych organizmach występują jako strukturalny element szkieletu biomolekuł przenoszących informację genetyczną (DNA, RNA), są substratami dla wielu enzymów, a w cząsteczce ATP w postaci trifosforanów stanowią nośnik energii metabolicznej.

H-fosfoniany stanowią jedną z większych grup związków fosfoorganicznych, z których wiele jest aktywnych fizjologicznie. Pochodne dialkylowych H-fosfonianów to duża grupa pestycydów, w tym insektycydów, fungicydów, herbicydów, związków bakteriobójczych oraz regulatorów wzrostu roślin. Diestry kwasu H-fosfonowego i ich bezpośrednie pochodne znalazły z kolei szereg zastosowań w syntezie polimerów, jako środki zmniejszające palność, przeciwutleniacze, inhibitory korozji. To również cenne bloki budulcowe stosowane w syntezie leków, katalizie, chemii rolniczej i medycznej oraz w procesach otrzymywania materiałów funkcjonalnych (rys. 1).

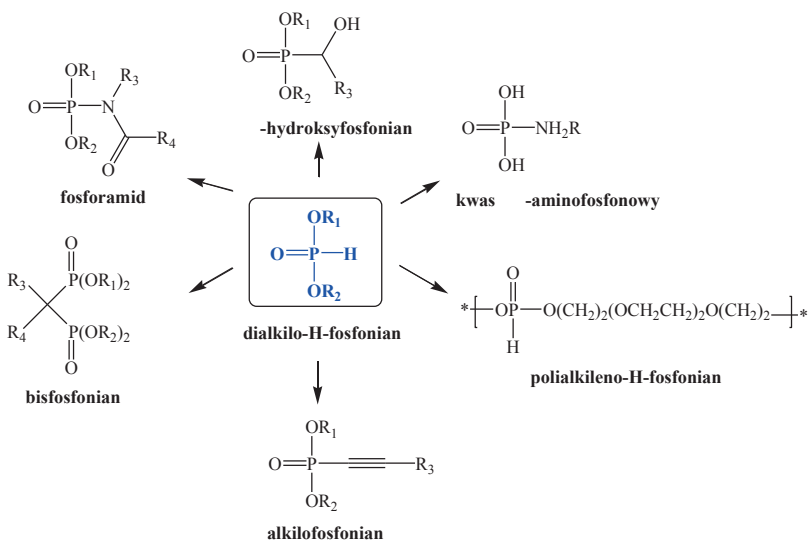


Rysunek 1. Zastosowanie diestrow H-fosfonianów i ich pochodnych

W niniejszym rozdziale w ramach przeglądu literaturowego przedstawione zostanie zastosowanie oraz znane metody otrzymywania H-fosfonianów. Z kolei w części badawczej zaprezentowano nową metodę syntezy tej klasy związków opartą na reakcji katalitycznej przebiegającej w środowisku wodnym.

Zastosowanie H-fosfonianów

H-fosfoniany to znane, komercyjnie dostępne biologicznie czynne substancje. Posiadają szereg aplikacji użytkowych jako insektycydy, fungicydy, herbicydy, środki bakteriobójcze, regulatory wzrostu roślin, środki ogniodoporne oraz organiczne inhibitory korozji. Ich bezpośrednie pochodne znalazły szereg zastosowań w syntezie polimerów. To również cenne bloki budulcowe stosowane w syntezie leków, katalizie, chemii rolniczej i medycznej oraz w procesach otrzymywania materiałów funkcjonalnych^{1,2,3}.



Rysunek 2. Dialkiloowe H-fosfoniany jako prekursor w syntezie innych związków fosfoorganicznych

W szczególności dialkiloowe H-fosfoniany jako bloki budulcowe zostały zastosowane do syntezy takich związków fosforoorganicznych jak kwasy α -aminofosfonowe, poli(alkileno-H-fosfoniany), bisfosfoniany, alkilofosfoniany i inne (Rys. 2)^{4,5}.

Wykorzystanie H-fosfonianów w medycynie

Leki zawierające fosfor stanowią ważną klasę środków terapeutycznych ukierunkowanych na szeroki zakres chorób a ich rozwój od dawna cieszy się dużym zainteresowaniem. Zwykle projektowane są jako proleki w postaci fosfortriestrów, fosfonianów i tlenków fosfin. To zapewnia tym związkom większą polarność i umożliwia tworzenie silniejszych wiązań wodorowych z biomolekułami.

¹ K. D. Troev, Chemistry and Application of H-Phosphonates, Elsevier Science Ltd, Amsterdam, 2006.

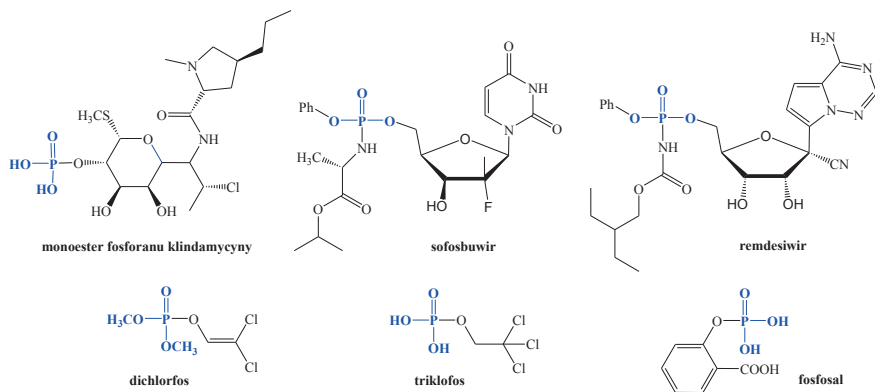
² D. E. C. Corbridge, Phosphorus. An Outline of Its Chemistry, Biochemistry, and Technology, Elsevier, Amsterdam, 1985.

³ J. Stawinski, In Handbook of Organophosphorus Chemistry, R. Engel (Ed.), New York 1992.

⁴ A. Kraszewski, J. Stawinski, H-Phosphonates: versatile synthetic precursors to biologically active phosphorus compounds, Pure and Applied Chemistry 72/12 (2007), 2217–2227.

⁵ M.H. Muhamma, X.-L. Chen, B. Yu, L.-B. Qu, Y.-F. Zhao, Applications of H-phosphonates for C element bond formation, Pure and Applied Chemistry 91/1 (2019), 33–41.

Pochodne H-fosfonianów to przede wszystkim potencjalne farmaceutyki oraz bloki budulcowe służące otrzymywaniu związków biologicznie czynnych, które posiadają udowodnione działanie przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne, przeciwutleniające i antynowotworowe (rys. 3).



Rysunek 3. Znane fosfoorganiczne farmaceutyki

Na przykład fosforan klindamycyny jest solą fosforanową klindamycyny, półsyntetycznego, chlorowanego antybiotyku o szerokim spektrum działania, wytwarzanego w wyniku chemicznej modyfikacji linkomycyny. Został opracowany przeciwko infekcjom bakteryjnym i jest stosowany w preparatach do stosowania miejscowego⁶. Z kolei sofosbuwir (nazwa handlowa Sovaldi) jest lekiem przeciwwirusowym stosowanym w ramach terapii skojarzonej w leczeniu przewlekłego wirusowego zapalenia wątroby typu C, zakaźnej choroby wątroby spowodowanej zakażeniem wirusem (HCV)⁷. Inny nukleotydowy prolek remdesivir został niedawno dopuszczonym do stosowania w nagłych wypadkach jako lek przeciwko COVID-19. Ma on działanie hamujące na replikację koronawirusa SARS-CoV-1 i SARS-CoV-2 w modelach zwierzęcych⁸. Inne leki fosfoorganiczne pochodzące od prostych pierwszorzędowych alkoholi to np. dichlorfos oraz triklofos, stosowane głównie w leczeniu pasożytów jelitowych⁹, natomiast pochodna kwasu salicylowego fosfosal to nowy niesteroidowy środek przeciwzapalny i przeciwbólowy na bóle mięśniowo-szkieletowe i artretyczne¹⁰.

Pochodne H-fosfonianów jako środki ochrony roślin

Związki z grupy H-fosfonianów oraz ich pochodne to także znane od lat substancje czynne, które w sektorze rolnym znakomicie sprawdzają się jako środki ochrony roślin, przede wszystkim jako fungicydy, herbicydy oraz biostymulatory wzrostu roślin. Niektóre pochodne metali alkalicznych i metali przejściowych dialkilu

⁶ A.T. Black, Dermatological drugs, topical agents, and cosmetics, Side Effects of Drugs Annual 38 (2016), 129–141.

⁷ M. Malik, P. Vijayan, D.K. Jagannath, R. K. Mishra, A. Lakshminarasimhan, Sofosbuvir and its tri-phosphate metabolite inhibit the RNA-dependent RNA polymerase activity of non-structural protein 5 from the Kyasatur forest disease virus, Biochemistry and Biophysics Reports 641 (2023), 50–56.

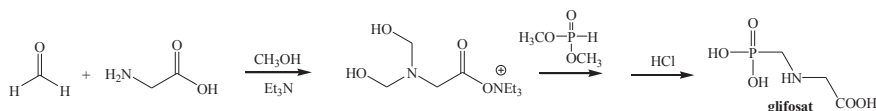
⁸ M.L. Agostini, E.L. Andres, A.C. Sims, R.L. Graham, T.P. Sheahan, X. Lu, Coronavirus susceptibility to the antiviral remdesivir (GS- 5734) is mediated by the viral polymerase and the proofreading exonuclease, Mbio Asm 9/2 (2018), e00221-18.

⁹ S. Sharma, N. Anand, Approaches to Design and Synthesis of Antiparasitic Drugs, Pharmacochem. Libr., Elsevier 1997.

¹⁰ L. M. Cat, J.M.G. Rafanell, Comparative double-blind study of the analgesic activity of fosfosal (UR-1521) in patients with musculoskeletal and articular pain, Med Clin (Barc) 76/1 (1981), 18–22.

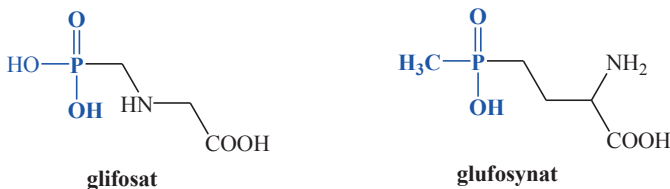
H-fosfonianów stosowane są jako konserwant roślin przeciwko chorobom bakteryjnym, natomiast aminowe stanowią dużą rodzinę związków o właściwościach bakteriobójczych. Niska toksyczność tych związków pozwala na ich zastosowanie jako preparatów przeciwdrobnoustrojowych dla zwierząt gospodarczych.

W 1970 roku glifosat¹¹ jako silny herbicyd został początkowo zastosowany do punktowego zwalczania chwastów. Ostatecznie jego zastosowanie stało się szersze i obecnie związek ten jest herbicydem w uprawach genetycznie odpornych na niego upraw soi i kukurydzy w Stanach Zjednoczonych¹². W skali przemysłowej glifosat jest otrzymywany w reakcji trójchlorku fosforu z formaldehydem i wodą, a następnie w reakcji kwasu chlorometylofosfonowego powstałego jako półprodukt z glicyną¹³. Alternatywna droga syntezy to reakcja formaldehydu i glicyny w metanolu w obecności trietyloaminy, a następnie kondensacja H-fosfonianu dimetylu, po której następuje hydroliza kwasowa (schemat 1)¹⁴.



Schemat 1. Metoda syntezy glifosatu z wykorzystaniem H-fosfonianu

Innym przykładem herbicydu jest glufosynat. To analog kwasu glutaminowego, jest nieselektywnym herbicydem, który niszczy wiele gatunków chwastów, ale nie tak wiele jak glifosat¹⁵ (rys. 4).



Rysunek 4. Komercyjne herbicydy fosfoorganiczne

H-fosfoniany w chemii materiałowej

H-fosfoniany są szeroko pożądanymi substratami w syntezie organicznej. Są cennym materiałem wyjściowym w otrzymywaniu katalizatorów do reakcji oraz wielu materiałów funkcjonalnych o szerokim zastosowaniu. Dodatek pochodnych H-fosfonianów do polimeru zmniejsza palność (rys. 5). Polimery takie mogą gasić płomień, pozbawiając go tlenu lub mogą pochłaniać ciepło i wytwarzają wodę, obniżając temperaturę¹⁶.

¹¹ J. E. Franz, US Pat., 3 799 758, 1974.

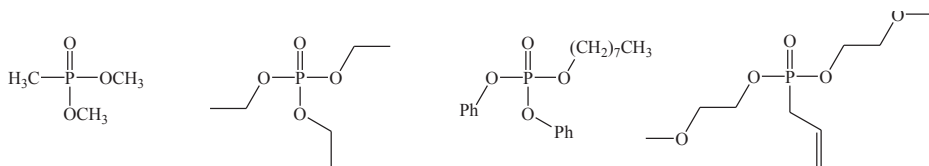
¹² R.H. Coupe, P.D. Capel, Trends in pesticide use on soybean, corn and cotton since the introduction of major genetically modified crops in the United States, Pest Management Science 72/5 (2015), 1013–1022.

¹³ L. Gao, J. Hu, F. Li, Glycine-dimethyl phosphite synthesis of glyphosate, Shanxi Chemical Industry 31/3 (2011), 15–19.

¹⁴ J. Zhou, J. Li, R. An, H. Yuan, F. Yu, Study on a new synthesis approach of glyphosate, Journal of Agricultural and Food Chemistry 60 (2012), 6279–6285.

¹⁵ S.O. Duke, Biotechnology: Herbicide-Resistant Crops, Encyclopedia of Agriculture and Food Systems, 2014, 94–116.

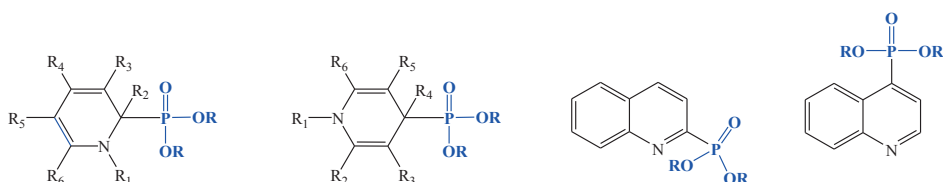
¹⁶ I. van der Veen, J. de Boer, Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis, Chemosphere 88 (2012), 1119–1153.



Rysunek 5. Przykłady fosforowych retardantów

Związki fosfoorganiczne mogą być również stabilizatorami chroniącymi polimery przed degradacją pod wpływem ciepła lub ekspozycji na promieniowanie UV. Na przykład kompleksy CuI i CuCl z dioktylem H-fosfonianu są skutecznymi stabilizatorami termicznymi poliamidu. Z kolei pochodne H-fosfonianu dietylu zastosowane jako komonomer poli(tereftalanu etylenu) zwiększa jego lepkość¹⁷ lub odporność na spalanie¹⁸.

Warto również wspomnieć o zastosowaniu pochodnych H-fosfonianów jako odczynników zapobiegających korozji (rys. 6).



Rysunek 6. Fosfonianowe inhibitory korozji

Przykładem mogą być fosfonianowe pochodne oparte na szkieletcie pirydyny¹⁹. Związki te chronią powierzchnie metalowe przed działaniem wilgoci z powietrza, gleby i wody, pary wodnej, słabych kwasów nieorganicznych i H₂S. Fosfoniany chinoliny mają również właściwości hamujące korozję oraz mogą być stosowane jako środki dezynfekujące, środki wspomagające merceryzację w przemyśle tekstylnym, środki zwilżające, zmiękczacze i wspomagające barwienie²⁰.

Metody otrzymywania H-fosfonianów

W literaturze opisano wiele metod syntezy dialkylowych H-fosfonianów o wzorze H-P(O)(OR)₂. W przemyśle wykorzystuje się głównie reakcję trichlorku fosforu z alkoholem alkilowym lub bezpośrednio estryfikację kwasu H-fosfonowego alkoholem. Dodanie alkoholu do trichlorku fosforu w temperaturze około 0°C prowadzi do szybkiej i stopniowej alkoksylacji fosforu, po której następuje dealkilacja trialkilofosforynu do dialkilu H-fosfonianu (schemat 2)²¹.

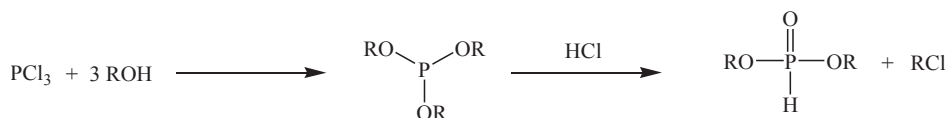
¹⁷ U.S. Pat. 3,979,533 (1976).

¹⁸ K. Troev, Ts. Kisyova, At. Grozeva, G. Borisov, Phosphorus- and metal-containing poly(ethylene terephthalate)-2. Phosphorus-, calcium- and chlorine-containing polymer, European Polymer Journal 29 (1993), 1205.

¹⁹ U.S. Pat. 4,529,528 (1985).

²⁰ (a) U.S. Pat. 3,786,055 (1974); C.A., 80, 96154d (1974); (b) U.S. Pat. 3,888,627 (1975); C.A., 83, 97570k (1975).

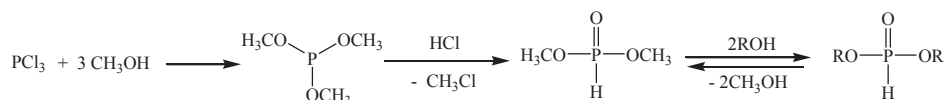
²¹ W. Gerrard, M.J.D. Isaacs, G. Machell, K.B. Smith, P. L. Wyvill, Interaction of phosphorus trichloride with alcohols and with hydroxy-esters, Journal of the Chemical Society 1953, 1920.



Schemat 2. Synteza H-fosfonianów w reakcji alkoholu i fosforynu

Z czasem procedury dla tej reakcji, które potrzebowały chłodzenia mieszaniny reakcyjnej, zostały zmodyfikowane²². Okazało się, że etap chłodzenia nie jest konieczny w przypadku dużych podstawników alkoksylowych z więcej niż czterema atomami węgla w łańcuchu. Inne badania zawarte w patencie²³ pokazały, że po dodaniu pewnej ilości wody do mieszaniny reakcyjnej wraz z alkoholem znacznie zwiększa się wydajność syntezy H-fosfonianów dialkylowych. Zaproponowano również inne podejście do syntezy dialkylowych H-fosfonianów, które nie obejmuje chłodzenia mieszaniny reakcyjnej, ale zamiast tego wykorzystuje się duże ilości rozpuszczalnika. W ostatnim czasie ujawniono również wydajną metodę syntezy H-fosfonianu dietylu z fosforynu trietylowego na drodze kontrolowanej hydrolizy w temperaturze 70–80°C²⁴ oraz otrzymywanie H-fosfonianów dialkilu na drodze hydrolizy w obecności perfluorowanego kwasu sulfonowego tj. TfOH²⁵.

Synteza wyższych homologów dialkilo H-fosfonianu zwykle przebiega dwuetapowo: w pierwszym etapie w reakcji trichlorku fosforu z alkoholem metylowym, a następnie przez transestryfikację tak powstałego H-fosfonianu dimetylu z wyższymi alkoholami (schemat 3)^{26,27}.



Schemat 3. Synteza H-fosfonianów w reakcji transestryfikacji

W reakcji transestryfikacji wykorzystywane są silnie zasadowe katalizatory: jak np. NaOH, KOH, CH₃ONa w dawce katalizatora 0,5–5,0 % wagowych w stosunku do dimetylo H-fosfonianu oraz wysoką temperaturą procesu od 60 do 180°C. Etapowa była procedura otrzymywania produktów polegająca najpierw na mieszanii i rektyfikacji substratów oraz zebraniu frakcji destylatu w temperaturze 60–65°C oraz dalszym ogrzewaniu do wrzenia w temperaturze 70–180°C przy ciśnieniu w naczyniu reakcyjnym 0,2 kPa, następnie oddestylowaniu frakcji drugiego etapu i otrzymaniu surowego produktu na dnie naczynia reakcyjnego. Produkt dalej był przeemywany, ekstrahowany, suszony i poddawany destylacji pod obniżonym ciśnieniem. Wydajności i czystości produktów procesu były różne i wynosiły od 85–95% (wydajność) i 78–97% (czystość).

Dialkylowe H-fosfoniany otrzymywane w produkcji przemysłowej z reakcji PCl₃ i ROH, wytwarzają duże ilości odpadów przemysłowych. W procesie powstają halogenki alkilowe RCl oraz strukturalnie podobne fosforylowe zanieczyszczenia jak np. alkilofosfoniany o wzorze P(O)(OR)₃. Wytwarza się również duża ilość

²² (a) U.S. Pat. 2,409,039 (1946); (b) C. A., 41, 1233b (1947); (c) U.S. pat. 2,494,862 (1950); (d) C. A., 45, 304d (1950).

²³ Brit. Pat. 730,957, (1957).

²⁴ CN113387981, (2021).

²⁵ C. Li, Q. Wang, J.-Q. Zhang, J. Ye, J. Xie, Q. Xu, L.-B. Han, Water determines the products: an unexpected Brønsted acid-catalyzed PO–R cleavage of P(III) esters selectively producing P(O)–H and P(O)–R compounds Green Chemistry 21/11 (2019), 3443–3450.

²⁶ Patent CN110669069 (2020).

²⁷ USSR Pat. 127649 (1960).

gazowego chlorowodoru, stąd konieczność zastosowania aparatury antykorozyjnej. Obecność produktów ubocznych tworzy konieczność opracowania nowych metod ich utylizacji oraz zwykle wymaga żmudnych procedur oczyszczania.

Do otrzymywania H-fosfonianu dialkilo można zastosować również kwas H-fosfonowy o wzorze H-P(O)(OH)_2 . Istnieje kilka patentów poświęconych otrzymywaniu dialkilo H-fosfonianów poprzez bezpośrednią estryfikację kwasu H-fosfonowego alkoholami²⁸. Proces obejmuje ogrzewanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną mieszaniny kwasu H-fosfonowego i alkoholu w nadmiarze o co najmniej 45% w stosunku do ilości stechiometrycznej. W reakcji niezbędna jest również duża objętość obojętnego rozpuszczalnika, np. toluenu. Dodatkowo produktem reakcji jest woda, którą należy w sposób ciągły oddzielać od mieszaniny reakcyjnej na drodze destylacji azeotropowej. Inne podejście syntetyczne wykorzystuje traktowanie kwasu H-fosfonowego lub jego estru monoalkilowego bezwodnikiem kwasu karboksylowego i alkoholu w temperaturze 20–50°C. Tak otrzymuje się H-fosfonian dimetylu o wzorze $\text{P(O)(OCH}_3)_2$ ²⁹. Znany jest sposób wytwarzania dietylo H-fosfonianu z kwasu H-fosfonowego w wodzie i w obecności katalizatora azotanu srebra³⁰. W procesie do mieszaniny katalizatora i kwasu w wodzie dodaje się porcjami etanol i reakcję odgrzewa stopniowo od 50–100°C. Wydajność procesu po obróbce i destylacji to 94%. W procesie wysokotonażowym niekorzystne wydaje się jednak stosowanie azotanu srebra z uwagi na wysoki koszt tej soli.

Badania własne

Związki fosfoorganiczne z uwagi na szeroki zakres ich zastosowań są często otrzymywane w skali laboratoryjnej, ale również na potrzeby przemysłowe. Zwrócić należy uwagę, że większość substratów oraz produkty ich reakcji to związki, które nie są obojętne dla organizmów żywych, szybko i gwałtownie reagują z tlenem z powietrza, dodatkowo generują silny i nieprzyjemny zapach. Istotnym aspektem w opracowaniu efektywnej metody tych związków są aspekty praktyczne i ekonomiczne, tj. łagodne warunki, krótki czasie syntezy, prosta aparatura, ale też ekologiczne mające na celu ograniczenie powstawania odpadów.

W syntezie H-fosfonianów z fosforynów w skali wielogramowej i przemysłowej dużym ograniczeniem jest prowadzenie reakcji bez rozpuszczalnika, co skutkuje koniecznością ścisłego kontrolowania procesu i stwarza problemy technologiczne, tj. wysoka temperatura lub ciśnienie w reaktorze, jak również może powodować tworzenie niepożądanych produktów ubocznych.

Z powyższych względów opracowaliśmy efektywną procedurę otrzymywania alkilo H-fosfonianów w oparciu o zmodyfikowaną reakcję hydrolizy handlowo dostępnych fosforynów trialkilowych z użyciem szerokiej bazy kwasów Lewisa jako katalizatora. Hydrolizę substratów przeprowadza się w środowisku wodnym bez stosowania rozpuszczalników organicznych w temperaturze pokojowej. Proces ma miejsce w szklanym naczyniu reakcyjnym pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności powietrza i w czasie nie dłuższym niż dwie godziny z intensywnym mieszaniem. Jako katalizatory wykorzystuje się komercyjnie dostępne halogenki (chlorki, bromki, jodki) metali przejściowych tj. Zn, Ti, X oraz halogenki (chlorki, bromki, jodki) metali bloku *p* układu okresowego, tj. takie jak: Al, Sn w ilościach 1–20% wagowo. W skali laboratoryjnej

²⁸ a) Brit. Pat. 699,154 (1953); C.A. 49, 6301 (1955); (b) U.S. Pat. 2,670,368 (1954); C. A. 49, 2483 (1955); (c) Brit. Pat. 1,298,156 (1972); (d) Ger. Pat. 1,668,031 (1973).

²⁹ (a) Ger. Pat. DE 4,121,696 (1991); (b) C. A., 118, 234241m (1993).

³⁰ CN112898336, (2021).

do odpowiedniej ilości wody dodaje się katalizator oraz fosforyn i intensywnie miesza. Natomiast w skali wielogramowej należy kontrolować reakcję hydrolizy, która jest egzotermiczna przez wkraplanie fosforynu do mieszaniny wody i katalizatora. Produkty reakcji mogą być łatwo izolowane z mieszaniny poreakcyjnej prostymi technikami, np. za pomocą ekstrakcji octanem etylu lub innego rozpuszczalnika niemieszającego się z wodą. Po osuszeniu frakcji organicznej, odparowaniu rozpuszczalnika w większości przypadków uzyskuje się produkty z bardzo dobrą wydajnością (przykłady 1–9). Ponadto otrzymane tą metodą dialkylowe H-fosfoniany, tj. metylu, etylu, izopropylu oraz *n*-butylu (1–4) charakteryzują się bardzo wysoką czystością chemiczną i nie wymagają oczyszczania metodami chromatograficznymi lub technikami destylacji próżniowej. W skali wielogramowej syntezę H-fosfonianów można przeprowadzić tradycyjnie na drodze pojedynczej syntezy (przykład 10) lub innowacyjną metodą, która pozwala w tym samym środowisku reakcyjnym uzyskać czysty produkt w pięciu cyklach katalitycznych z całkowitą wydajnością 90% (przykład 11), co w naszej opinii pozwolić może na aplikację tej metody jako metody przemysłowej.

Część eksperymentalna

Komercyjnie dostępne odczynniki chemiczne używano bez oczyszczania. Przebieg reakcji kontrolowany był za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) lub analizy za pomocą techniki NMR. Analizy ^1H , oraz ^{31}P NMR otrzymanych związków wykonywano przy użyciu aparatu Bruker Avance 300 MHz (^1H NMR 500MHz, ^{31}P NMR 202 MHz) w temperaturze pokojowej w CDCl_3 . Przesunięcia chemiczne (δ) zostały podane w jednostkach ppm. Dane spektralne otrzymanych związków są znane i zgodne z danymi literaturowymi.

Ogólna metoda syntezy H-fosfonianów i przykłady wykonania

Do szklanego reaktora wprowadzono wodę w ilości 100 ml, 1–20% katalizatora oraz 10 ml fosforynu. Stosując szybkość mieszania 800–1400 obrotów/minutę reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 120 minut. W powyższych warunkach reakcja hydrolizy fosforynu przebiegała selektywnie z utworzeniem tylko H-fosfonianu z konwersją 97–99%. Produkt ekstrahowano octanem etylu 3 razy po 50 ml. Frakcję organiczną wysuszone siarczanem (VI) sodu, a następnie odsączono środek suszący i odparowano rozpuszczalnik, otrzymując docelowy produkt o czystości 99% (^{31}P NMR), którego dane spektroskopowe były zgodne z danymi dostępnymi w literaturze.

Przykład 1: Do reaktora wprowadzono wodę w ilości 100 ml, 10 ml (9,69 g, 0,0583 mol) fosforynu trietylowego oraz 1,31 g (0,0058 mol) katalizatora bromku cynku. H-fosfonian dietylu uzyskano według ogólnej procedury z wydajnością 98%.

Przykład 2: Do szklanego reaktora wprowadzono wodę w ilości 100 ml, 1,57 g (0,0037 mol) katalizatora chloru bizmutu (III) oraz 10 ml fosforynu tri-*n*-butylowego (90% czystości). H-fosfonian di-*n*-butylu uzyskano według ogólnej procedury z wydajnością 97%.

Przykład 3: Do szklanego reaktora wprowadzono wodę w ilości 100 ml, 1,44 g (0,00584 mol) katalizatora chloru talu (I) oraz 10 ml (9,96 g; 0,0584 mol) fosforynu trietylu. H-fosfonian dietylu uzyskano według ogólnej procedury z wydajnością 98%.

Przykład 4: Do reaktora wprowadzono wodę w ilości 100 ml, 1,37 g (0,00846 mola) katalizatora chloru żelaza (III) oraz 10 ml (10,50 g, 0,0846 mola) fosforynu trimetylowego. H-fosfonian dimetylu uzyskano według ogólnej procedury z wydajnością 98%.

Przykład 5: Do reaktora wprowadzono wodę w ilości 100 ml, 0,445 ml (0,769 g, 0,004 mola) katalizatora chlorku tytanu (IV) oraz 10 ml (8,44 g, 0,04 mola) fosforynu triizopropylowego. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 120 minut. H-fosfonian diizopropylu uzyskano według ogólnej procedury z wydajnością 97%.

Przykład 6: Do szklanego reaktora wprowadzono wodę w ilości 100 ml, 0,80 g (0,0037 mola) katalizatora bromku kobaltu oraz 10 ml (9,25 g, 0,037 mola) fosforynu tri-*n*-butylowego (90% czystości). H-fosfonian di-*n*-butylu uzyskano według ogólnej procedury z wydajnością 97%.

Przykład 7: Do szklanego reaktora wprowadzono wodę w ilości 100 ml, 1,13 g (0,0085 mol) katalizatora chlorku glinu (III) oraz 10 ml (10,50 g, 0,0846 mola) fosforynu trimetylu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 120 minut. H-fosfonian dimetylu uzyskano według ogólnej procedury z wydajnością 98%.

Przykład 8: Do szklanego reaktora wprowadzono wodę w ilości 100 ml, 2,07 g (0,0058 mol) katalizatora bromku indu (III) oraz 10 ml (9,96g; 0.0584 mol) fosforynu trietylu. H-fosfonian dietylu uzyskano według ogólnej procedury z wydajnością 97%.

Przykład 9: Do szklanego reaktora wprowadzono wodę w ilości 100 ml, 0,77 g (0,0041 mol) katalizatora chlorku cyny (II) oraz 10 ml (8,44 g; 0,041 mol) fosforynu triizopropylu. H-fosfonian diizopropylu uzyskano według ogólnej procedury z wydajnością 97%.

Przykład 10: Do reaktora wprowadzono wodę w ilości 1000 ml, 7,94 g (0,0583 mol) katalizatora chlorku cynku. Stosując szybkość mieszania min. 800 obrotów/minutę wdroplono 100 ml (96,9 g, 0,583 mol) fosforynu trietylowego w przeciągu 15–20 minut. Reakcję pozostawiono intensywnie mieszając w temperaturze pokojowej przez 120 minut. Produkt ekstrahowano octanem etylu 3–5 razy po 150 ml. Frakcję organiczną wysuszono siarczanem (VI) sodu, a następnie odsączono środek suszący i odparowano rozpuszczalnik otrzymując H-fosfonian dietylu z wydajnością 97%.

Przykład 11: Do reaktora wprowadzono wodę w ilości 100 ml, 0,79 g (0,0058 mol) katalizatora chlorku cynku oraz 10 ml (9,69 g, 0,0583 mol) fosforynu trietylowego. H-fosfonian dietylu uzyskano według generalnej procedury z wydajnością 98%. Analogicznie opisaną powyżej procedurę powtórzono jeszcze pięć razy uzyskując selektywnie tylko H-fosfonian dietylu z konwersją >99%, a całkowita (sumaryczna) wydajność produktu wyniosła 90%.

Dane spektroskopowe otrzymanych H-fosfonianów

H-fosfonian dimetylu (**1**): ^1H NMR (500 MHz, chloroform-*d*), δ ppm 3,72 (t, $J = 12,0$ Hz, 6H); 6,73 (d, $J = 699$ Hz, 1H). ^{31}P NMR (202 MHz, chloroform-*d*), δ ppm 10,99.

H-fosfonian dietylu (**2**): ^1H NMR (500 MHz, chloroform-*d*), δ ppm 1,27 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H); 4,04–4,09 (m, 4H); 6,72 (d, $J = 692$ Hz, 1H). ^{31}P NMR (202 MHz, chloroform-*d*), δ ppm 7,22.

H-fosfonian diizopropylu (**3**): ^1H NMR (500 MHz, chloroform-*d*), δ ppm 1,30 (d, $J = 2,5$ Hz, 6H); 1,31 (d, $J = 2,5$ Hz, 6H); 4,66–4,74 (m, 2H); 6,81 (d, $J = 688$ Hz). ^{31}P NMR (202 MHz, chloroform-*d*), δ ppm 5,01

H-fosfonian di-*n*-butylu (**4**): ^1H NMR (500 MHz, chloroform-*d*), δ ppm 0,92 (d, $J = 7,4$ Hz, 6H); 1,36–1,46 (m, 4H); 1,62–1,71 (m, 4H); 4,07 (q, $J = 6,8$ Hz, 4H); 6,80 (d, $J = 692$ Hz).

Podsumowanie

Proponowana przez nas metoda syntezy H-fosfonianów dialkilu opiera się na reakcji hydrolizy w środowisku wodnym fosforynów trialkilowych z zastosowaniem katalizatora nieorganicznego na bazie kwasów Lewisa. Jako katalizatory mogą być wykorzystane komercyjnie dostępne halogenki (chlorki, bromki, jodki) metali przejściowych, tj. Zn, Fe, Ti oraz halogenki (chlorki, bromki, jodki) metali bloku *p* układu okresowego tj. takie jak: Al, Sn w ilości 1-20% wagowo. Reakcję przebiega w stosunkowo krótkim czasie, w łagodnych warunkach temperaturowych oraz z wysoką wydajnością i czystością chemiczną. Produkty reakcji są łatwo ekstrahowane z mieszaniny poreakcyjnej i nie wymagają dodatkowego oczyszczania technikami chromatograficznymi lub przez destylację.

W porównaniu do dotychczas opisywanych metod nasze podejście syntetyczne cechuje wysoka selektywność i czystość produktów. Ograniczone do niezbędnego minimum zostało zastosowanie rozpuszczalników organicznych. Proces nie generuje produktów ubocznych szkodliwych dla środowiska. Zaletą metody jest możliwość wielokrotnego wykorzystania medium reakcyjnego z katalizatorem do wielogramowej syntezy H-fosfonianów w kilku powtarzalnych cyklach reakcyjnych. To wszystko w naszej ocenie czyni metodę bardzo ekonomiczną, przyjazną ekologicznie oraz atrakcyjną rynkowo.

Możliwość wykorzystania wody powodziowej - analiza zagrożenia mikrobiologicznego

Karolina Furtak

Zakład Mikrobiologii Rolniczej, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowy Instytut Badawczy

Wprowadzenie

Okresowe podtopienia pól oraz powodzie stanowią duży problem dla rolnictwa. Jednocześnie w kraju coraz więcej terenów rolniczych jest dotkniętych suszą. Wzrastająca liczba zdarzeń hydrologicznych wymusza na naukowcach i decydentach konieczność poszukiwania nowych rozwiązań. Badań dotyczących wody powodziowej brakuje w literaturze naukowej. Wśród opracowań można znaleźć zaledwie nieliczne prace dotyczące mikrobiomu rzek. Badanie na rzece Idah wykazało, że w 4 różnych punktach pobierania próbek mikrobiom różnił się strukturą i dominowały inne mikroorganizmy (tj. *Azospira* sp. w Docking Point A; *Acinetobacter* sp. w Docking Point B; *Holophaga* sp. w Idah Axis Midstream, i „hgcl clade” w Idah Axis Confluence)¹. Ponadto autorzy wykazali obecność bakterii chorobotwórczych, bakterii redukujących i czynników degradujących odpady bytowe i zwierzęce. Badania z 2022 roku na rzece Wiśle wykazały, że dominują w wodzie bakterie z rodzaju *Pseudomonas* i *Rheinheimera* (dane własne autora, nieopublikowane), jednak w roku 2018 wykazano, że w mikrobiomie dominowały bakterie niezidentyfikowane aż do gromady, a w zidentyfikowanych bakteriach dominowały bakterie przez rodzaje *Arenimonas* i *Brevundimonas*². Są to ważne raporty wskazujące, że w tej samej rzece, ale w różnych punktach i czasie skład mikrobiomu jest zróżnicowany.

Woda rzeczna sama w sobie może być zanieczyszczona przez bakterie chorobotwórcze, metale ciężkie itp. Szacuje się, że około jedna trzecia wszystkich rzek w Ameryce Łacińskiej, Afryce i Azji jest zanieczyszczona patogenami, poważne zanieczyszczenia organiczne występują w około jednej siódmej wszystkich rzek na świecie, a poważne i umiarkowane zanieczyszczenie zasoleniem występuje w około jednej dziesiątej wszystkich rzek³. Wzrost ogólnego światowego zapotrzebowania na wodę związany jest ze wzrostem populacji i rozwojem przemysłu, a ilość ścieków i ładunek zawartych w nich substancji zanieczyszczających stale rośnie⁴. Szacuje się, że około 80% wszystkich ścieków odprowadzanych do środowiska jest nieoczyszczonych⁵. W przypadku wody powodziowej, stagnującej nad powierzchnią łądu może dodatkowo przejmować mikroorganizmy z gleby, roślin, obumarłych roślin, odchodów itp.⁶ Oczywiście rodzaj i ładunek tych zanieczyszczeń będzie zależał od charakterystyki zalanego obszaru – czy to jest teren przemysłowy, zurbanizowany, rolniczy.

¹ D.E. Adedire, A.O. Jimoh, Z. Kashim-Bello, B.A.W. Shuaibu, O.A. Popoola, K.I. Pate, O.S. Uzor, E. Etingwa, J.F. Joda, O.O. Opaley, V.A. Ogunlowo, K.R. Adeniran, O. Nashiru, Microbiome diversity analysis of the bacterial community in Idah River, Kogi State, Nigeria, *Advances in Microbiology* 15 (2022), 343–362.

² K. Furtak, J. Grządziel, A. Gałązka, J. Niedźwiecki, Prevalence of unclassified bacteria in the soil bacterial community from floodplain meadows (fluvisols) under simulated flood conditions revealed by a metataxonomic approaches, *Catena* 188 (2020), 104448.

³ UNEP, Environment Programme, Annual Report, 2022.

⁴ A. Boretti, L. Rosa, Reassessing the projections of the World Water Development Report, *Clean Water* 2 (2019), 1–6.

⁵ United Nations Development Programme, *Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development*, 2017.

⁶ M.J. Casteel, M.D. Sobeys, J.P. Mueller, Fecal contamination of agricultural soils before and after hurricane-associated flooding in North Carolina, *Journal of Environmental Science and Health* 41 (2006), 173–184.

Zmiany klimatu – powódzie i susze

Europejski Naukowy Komitet Doradczy Akademii Europejskich (EASAC) prowadzi obserwacje dotyczące zmian klimatu (European Academies Science Advisory Council, 2013). Na podstawie kilku letnich obserwacji prowadzonych przez 27 krajowych akademii naukowych Unii Europejskiej (w tym Polski), Norwegii i Szwajcarii, opublikowano w marcu 2019 roku raport dotyczący wzrostu częstotliwości występowania ekstremalnych zjawisk pogodowych. Naukowcy wskazują, że choć wszystkie rodzaje zjawisk: geofizyczne, meteorologiczne, hydrologiczne i klimatyczne wykazują wzrost występowania na świecie, to najbardziej wzrosła częstotliwość występowania zjawisk hydrologicznych takich, jak powódzie, lawiny błotne, lawiny śniegowe.

Dyrektywa Powodziowa Unii Europejskiej definiuje powódź jako zalanie wodą terenu, który normalnie nie jest pokryty wodą⁷. W Europie w ostatnich latach wzrasta ryzyko powodziowe⁸. W ciągu ostatnich trzech dekad liczba ekstremalnych zjawisk pogodowych, w tym hydrologicznych, w Europie wzrosła o 60%. Prognozy wskazują, że zmiany klimatyczne spowodują wzrost intensywności burz i powodzi w Europie do roku 2100⁹. Szacuje się również, że spowodują podniesienie poziomu morza i wysokości fal sztormowych, a co za tym idzie zwiększenie częstotliwości występowania powodzi na wybrzeżach¹⁰. W skali ogólnosiwiatowej powódzie dotykają rocznie ponad 17 mln km² powierzchni ziemi¹¹.

Jednocześnie obserwuje się na świecie wzrost częstotliwości oraz długości okresów suchych. Susza, czyli spadek zawartości wody w glebie, może powodować wzrost ciśnienia osmotycznego gleby i powstanie roztworu hipertonicznego¹². W ubiegłym stuleciu w Europie wystąpiło 45 poważnych susz, które dotknęły miliony ludzi i spowodowały straty ekonomiczne w wysokości ponad 27,8 mld USD¹³. Obecnie susza dotyka średnio 15% powierzchni lądowej Unii Europejskiej i 17% jej ludności. Oczekuje się, że w najbliższych latach susze zwiększą swoją częstotliwość (o 22–123%), zasięg (23–46%) występowania i czas trwania (16–48%)¹⁴. Co więcej, same warunki suszy ulegną pogorszeniu, przy czym najbardziej zagrożone będą Europa Wschodnia i regiony śródziemnomorskie. Modele wskazują, że w przyszłych latach nastąpi dalsza utrata plonów z powodu suszy¹⁵.

⁷ European Commission, Directive 2007/60/EC on the assessment and management of flood risks, 2007.

⁸ G. Blöschl, J. Hall, A. Viglione, R.A.P. Perdigão, J. Parajka, B. Merz, D. Lun, B. Arheimer, G.T. Aronica, A. Bilbashi, M. Boháč, O. Bonacci, M. Borga, I. Čanjevac, A. Castellarin, G.B. Chirico, P. Claps, N. Frolova, D. Ganora, L. Gorbachova, A. Gül, J. Hannaford, S. Harrigan, K. Kireeva, A. Kiss, T.R. Kjeldsen, S. Kohnová, J.J. Koskela, O. Ledvinka, N. Macdonald, M. Mavrova-Guirguinova, L. Mediero, R. Merz, P. Molnar, A. Montanari, C. Murphy, M. Osuch, V. Ovcharuk, I. Radevski, J.L. Salinas, E. Sauquet, M. Šraj, J. Szolgay, E. Volpi, D. Wilson, K. Zaimi, N. Živković, Changing climate shifts timing of European floods, *Science* 357 (2017), 588–590.

⁹ M.I. Voudoukas, L. Mentaschi, E. Voukouvalas, M. Verlaan, L. Feyen, Extreme sea levels on the rise along Europe's coasts, *Earth's Future* 5 (2017), 304–323.

¹⁰ L. Mentaschi, M.I. Voudoukas, E. Voukouvalas, A. Dosio, L. Feyen, Global changes of extreme coastal wave energy fluxes triggered by intensified teleconnection patterns, *Geophysical Research Letters* 44 (2017), 2416–2426.

¹¹ G. Kaur, G. Singh, P.P. Motavalli, K.A. Nelson, J.M. Orłowski, B.R. Golden, Impacts and management strategies for crop production in waterlogged or flooded soils: a review, *Agronomy Journal* 112 (2020), 1475–1501.

¹² I. Pascual, M.C. Antolín, C. García, A. Polo, M. Sánchez-Díaz, Effect of water deficit on microbial characteristics in soil amended with sewage sludge or inorganic fertilizer under laboratory conditions, *Bioresource Technology* 98 (2007), 29–37.

¹³ K. Furtak, A. Wolińska, The impact of extreme weather events as a consequence of climate change on the soil moisture and on the quality of the soil environment and agriculture – a review, *Catena* 231 (2023), 107378.

¹⁴ M.G. Grillakis, Increase in severe and extreme soil moisture droughts for Europe under climate change, *Science of the Total Environment* 660 (2019), 1245–1255.

¹⁵ G. Leng, J. Hall, Crop yield sensitivity of global major agricultural countries to droughts and the projected changes in the future, *Science of the Total Environment* 654 (2019), 811–821.

Susza i zasolenie są jednymi z największych problemów rolnictwa¹⁶, bowiem susza glebowa wpływa bezpośrednio na wzrost, rozwój i plonowanie roślin¹⁷.

Przyjmuje się, że 10–12% gruntów rolnych na świecie jest dotkniętych nadmierną wilgotnością lub/i ograniczeniami w zakresie odwadniania gleb¹⁸, w związku z tym można zebrać, magazynować, a następnie wykorzystać do celów rolniczych wodę z występujących podtopień i powodzi.

Skażenie mikrobiologiczne wody i gleby po powodzi

Ze względów bezpieczeństwa tereny po powodzi – gleba oraz ujęcia wody pitnej – są zwykle badane pod kątem zanieczyszczeń takich jak pestycydy, paliwa, metale ciężkie¹⁹. Ogólnoświatowe badania na obszarach dotkniętych powodzią dotyczą przede wszystkim kontroli skażenia mikrobiologicznego gleb i wód przez *Salmonella* sp., *Clostridium* sp., *Escherichia* sp.²⁰.

Badania wody powodziowej w Houston (po huraganie Harvey) wykazały zanieczyszczenie bakteriami chorobotwórczymi (*E. coli*) w pomieszczeniach zalanych wodą²¹. Po powodzi w Luizjanie w 2016 przeprowadzono badania studni i systemów wodno-kanalizacyjnych pod kątem skażenia patogenami²². Badacze potwierdzili występowanie *E. coli* w 113 studniach, a ponadto wykazano obecność bakterii z rodzaju *Legionella*, w tym *L. pneumophila*. Analiza wód powierzchniowych podczas powodzi w Kentucky w 2011 wykazała wyższy poziom *E. coli*, enterokoków, *Salmonelli*, *Campylobacter*, oraz adenowirusów w porównaniu z próbkami wód powierzchniowych pobranymi 3 miesiące po powodzi²³. Bardzo duża analiza danych literaturowych przeprowadzona przez²⁴ wykazała, że powodzie powodują skażenie wód gruntowych, a także liczne przypadki zachorowań jelitowo-pokarmowych u ludzi. Również badania z Bangladeszu (2004) wykazały, że woda zebrana podczas powodzi i po niej jest zanieczyszczona bakteriami z grupy coli, paciorkowcami kałowymi oraz *Vibrio cholerae*²⁵. Poziom oraz ładunek zanieczyszczenia wody powodziowej zależy po pierwsze od jakości wyjściowej wody w rzece, ale przede wszystkim od terenów, które zalewa, a z których transmitowane są do niej kolejne zanieczyszczenia (rys. 1.).

¹⁶ K. Furtak, J. Grządziel, A. Gałązka, J. Niedźwiecki, Prevalence of unclassified bacteria in the soil bacterial community from floodplain meadows (fluvisols) under simulated flood conditions revealed by a metataxonomic approaches, *Catena* 188 (2020), 104448.

¹⁷ M.T. Grzesiak, N. Hordyńska, A. Maksymowicz, S. Grzesiak, M. Szechyńska-Hebda, Variation among spring wheat (*Triticum aestivum* L.) genotypes in response to the drought stress. II - Root system structure, *Plants* 8 (2019), 584.

¹⁸ G. Kaur, G. Singh, P.P. Motavalli, K.A. Nelson, J.M. Orlowski, B.R. Golden, Impacts and management strategies for crop production in waterlogged or flooded soils: a review, *Agronomy Journal* 112 (2020), 1475–1501.

¹⁹ M.J. Casteel, M.D. Sobsey, J.P. Mueller, Fecal contamination of agricultural soils before and after hurricane-associated flooding in North Carolina, *Journal of Environmental Science and Health* 41 (2006), 173–184.

²⁰ Z. Tyszkiewicz, P. Banaszuk, Fungal communities micromycetes as an indicator of humidity changes in organic muck soil from suprasl valley, *Inżynieria Ekologiczna* 47 (2016), 163–169.

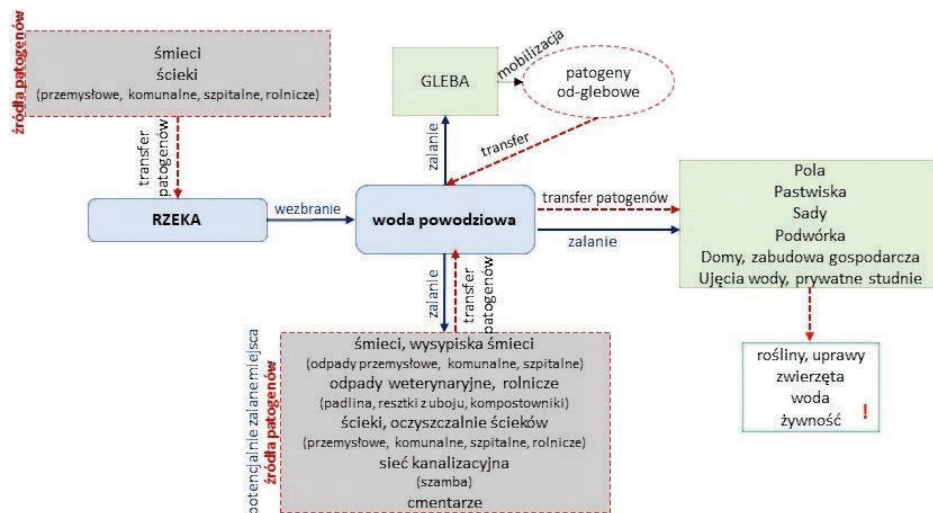
²¹ P. Yu, A. Zaleski, Q. Li, Y. He, K. Mapili, A. Pruden, P.J.J. Alvarez, L.B. Stalder, Elevated levels of pathogenic indicator bacteria and antibiotic resistance genes after hurricane harvey's flooding in Houston, *Environmental Science and Technology Letters* 5 (2018), 481–486.

²² D. Dai, W.J. Rhoads, A. Katner, L. Strom, M.A. Edwards, A. Pruden, K.J. Pieper, Molecular survey of *Legionella* and *Naegleria fowleri* in private well water and premise plumbing following the 2016 Louisiana flood, *Environmental Science: Water Research and Technology* 5 (2019), 1464–1477.

²³ E.E. Yard, M.W. Murphy, C. Schneebberger, J. Narayanan, E. Hoo, A. Freiman, L.S. Lewis, V.R. Hill, Microbial and chemical contamination during and after flooding in the Ohio River-Kentucky, *Journal of Environmental Science and Health* 49 (2014), 1236–1243.

²⁴ L. Andrade, J. O'Dwyer, E. O'Neill, P. Hynds, Surface water flooding, groundwater contamination, and enteric disease in developed countries: A scoping review of connections and consequences, *Environmental Pollution* 236 (2018), 540–549.

²⁵ M. Sirajul Islam, A. Brooks, M.S. Kabir, I.K. Jahid, M. Shafiqul Islam, D. Goswami, G.B. Nair, C. Larson, W. Yukiko, S. Luby, Faecal contamination of drinking water sources of Dhaka city during the 2004 flood in Bangladesh and use of disinfectants for water treatment, *Journal of Applied Microbiology* 103 (2007), 80–87.



Rysunek 1. Schemat transferu potencjalnych patogenów poprzez wodę powodziową [opracowanie własne autora]

Po powodzi w Polsce w 2010 roku pracownicy Zakładu Gleboznawstwa Eroзии i Ochrony Gruntów (IUNG-PIB) wykonali analizy zawartości różnych zanieczyszczeń w glebach z gminy Wilków (woj. lubelskie), w tym pierwiastków śladowych, pestycydów oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych²⁶. Gleby te zostały również poddane testom na obecność wąglika (*Bacillus anthracis*) przez zespół badaczy z Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego – Państwowego Zakładu Higieny²⁷. Furtak i in. (2020) wykazali, że po 14 dniach symulowanej powodzi w glebie namnażają się bakterie z rodzaju *Escherichia/Shigella*, a już na wcześniejszym etapie (7 dni) w glebie wykrywalne są bakterie z rodzaju *Legionella*²⁸. Badania potwierdzają, że duże ilości *Escherichia coli* oraz bakterii z rodzaju *Salmonella* są obecne w glebie nawet 44 dni po ustąpieniu wody²⁹. Analiza gleb pochodzących ze stanu Kerali w południowych Indiach dotkniętych katastrofalną powodzią w 2018 wykazała silne zanieczyszczenie bakteriami kałowymi – *Escherichia coli* i *Enterococcus faecalis* oraz wielolekoopornymi szczepami *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* czy *Vibrio cholerae*³⁰.

Badania własne

W ramach prowadzonego projektu pt. *Poszukiwanie bakterii adaptujących się do ekstremalnych warunków wilgotności gleby oraz ocena wpływu stresu hydrologicznego na jakość środowiska glebowego* (2019/35/N/NZ9/00830, Narodowe Centrum Nauki) analizowano zmiany w bioróżnorodności bakterii w wodzie, która

²⁶ B. Maliszewska-Kordybach, A. Klimkowicz-Pawlas, B. Smreczak, R. Gałązka, Effect of flooding on contamination of agricultural soils with metals and PAHs: The middle Vistula Gap case study, *Water Air and Soil Pollution* 223 (2012), 687–697.

²⁷ A.A. Zasada, K. Formińska, A. Ogródnik, R. Gierczyński, M. Jagielski, Screening for anthrax occurrence in soil of flooded rural areas in Poland after rainfalls in spring 2010, *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 21 (2014), 460–463.

²⁸ K. Furtak, J. Grządziel, A. Gałązka, J. Niedźwiecki, Prevalence of unclassified bacteria in the soil bacterial community from floodplain meadows (fluvisols) under simulated flood conditions revealed by a metataxonomic approaches, *Catena* 188 (2020), 104448.

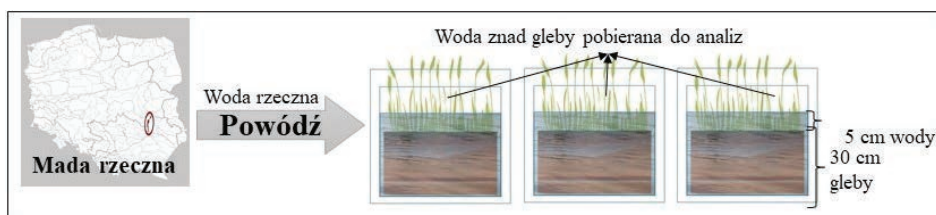
²⁹ P.W. Bergholz, L.K. Strawn, G.T. Ryan, S. Warchocki, M. Wiedmann, Spatiotemporal Analysis of Microbiological Contamination in New York state produce fields following extensive flooding from hurricane irene, August 2011, *Journal of Food Protection* 79 (2016), 384–391.

³⁰ S. Jaya Divakaran, J. Sara Philip, P. Chereddy, S.R.C. Nori, A. Jaya Ganesh, J. John, S. Nelson-Sathi, Insights into the bacterial profiles and resistome structures following the severe 2018 flood in Kerala, South India, *Microorganisms* 7/10 (2019), 474.

pokrywała glebę w doświadczeniu symulowanej powodzi. Badania doprowadziły do rozważań, czy woda, która uprzednio zalała tereny nadrzeczne, może zostać odpompowana i wykorzystana później w celu nawodnienia pól. Czy można ją odpompować i zgromadzić w celu podlewania roślin w obliczu występujących coraz częściej okresów suszy.

Materiały i metody

Wykonano modelowe doświadczenie (rys. 2), w którym średnią madę rzeczną (Fluvisols) pobraną z miejscowości Opatkowice (woj. lubelskie) spod uprawy porzeczki czarnej (*Ribes nigrum* L.) umieszczono w plastikowym, transparentnym pojemniku (33 x 33 x 42 cm), a następnie zalano wodą pobraną z rzeki Wiśły. Woda została pobrana do sterylnych pojemników z miejscowości Wólka Gołębska (woj. lubelskie, 51°28'15.0"N 21°53'56.7"E) z nurtu rzeki w odległości ok. 105 m od brzegu. Na zalanie gleby w pojemniku użyto ok. 12 L, tak że woda znajdowała się 5 cm nad powierzchnią gleby. Doświadczenie prowadzono w hali wegetacyjnej IUNG-PIB w warunkach częściowo kontrolowanych – dostęp do naturalnego oświetlenia, brak wiatru i opadów atmosferycznych.



Rysunek 2. Schemat doświadczenia [opracowanie własne]

Materiał badawczy stanowiła woda pobrana do sterylnych próbek ($V = 100$ mL) z nad powierzchni gleby po 4, 7, 9, 12 i 14 dniach od zalania (tabela 1).

Tabela 1. Wykaz próbek wody

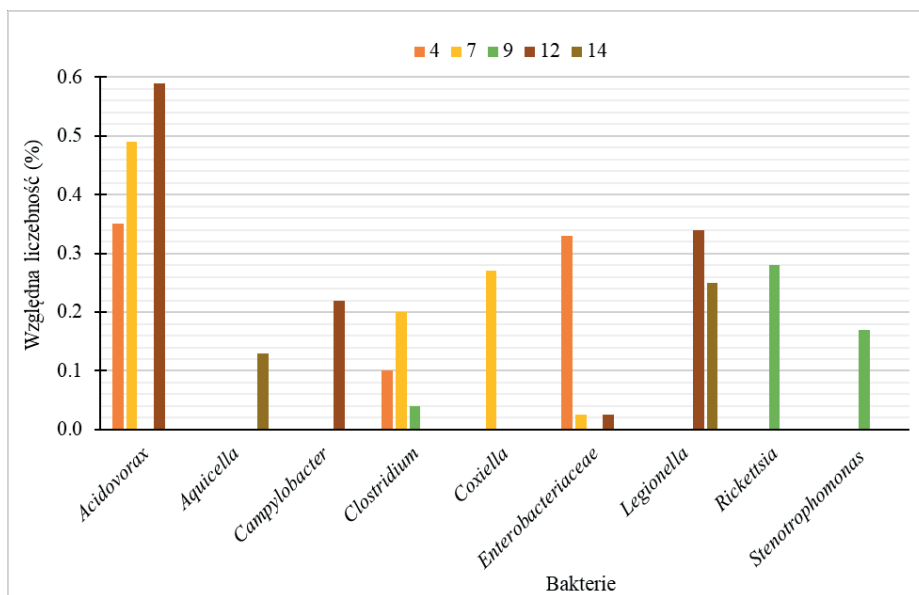
Symbol próbki	Dzień od zalania	Liczba uzyskanych OTU*
W4	4	99
W7	7	124
W9	9	125
W12	12	137
W14	14	93

*OTU - operacyjne jednostki taksonomiczne (ang. *operational taxonomic units*)

Wodę przefiltrowano przez sterylne filtry, z których następnie wyizolowano DNA z wykorzystaniem komercyjnego zestawu FastDNA Spin Kit for Soil (MP Biomedicals). W celu określenia bioróżnorodności bakterii wykonano sekwencjonowanie następnej generacji (NGS) regiony V3-V4 genu 16S rRNA z wykorzystaniem techniki Illumina, MiSeq (Eurofins Genomics). Analiza bioinformatyczna została wykonana przez firmę zewnętrzną, Eurofins Genomics.

Wyniki i dyskusja

W wyniku zalania po 7, 9 i 12 dniach stagnacji wody zaobserwowano wzrost liczby różnych operacyjnych jednostek taksonomicznych (OTU) bakteryjnych; natomiast po 14 dniach liczba OTU spadła (tabela 1).



Rysunek 3. Względna liczebność (%) potencjalnych patogenów bakteryjnych w wodzie w poszczególnych dniach poboru próbek

Po 4 dniach zastoju wody odnotowano w niej występowanie bakterii z rodzaju *Acidovorax* (0,35%) i *Clostridium* (0,10%) oraz rodziny *Enterobacteriaceae* (0,33%) (rys. 3).

Po 7 dniach w wodzie liczebność bakterii z rodzaju *Acidovorax* (0,49%) i *Clostridium* (0,20%) wzrosła, a dodatkowo pojawiły się bakterie z rodzaju *Coxiella* (0,27%). Co ciekawe, względna liczebność przedstawicieli rodzaju *Enterobacteriaceae* znacząco zmalała (0,025%).

Po 9 dniach zidentyfikowano w wodzie nowe potencjalne patogeny – bakterie z rodzaju *Rickettsia* (0,28%) oraz *Stenotrophomonas* (0,17%).

W 12 dniu stagnacji wody wykryto w niej dodatkowo bakterie z rodzaju *Legionella* (0,34%), które były obecne również po 14 dniach zastoju wody (0,25%). W tym samym terminie w wodzie pojawiły się bakterie z rodzaju *Campylobacter* (0,22%).

Ponadto po 14 dniach symulowanej powodzi w wodzie zidentyfikowano bakterie z rodzaju *Aquicella* (0,13%). Wszystkie wykryte bakterie są patogenami/opportunistycznymi patogenami ludzkimi bądź roślinnymi i zwierzęcymi.

Acidovorax to rodzaj powszechnie występujący w glebie, wodzie i na roślinach, ale rzadko jest powiązany z infekcjami u ludzi, choć wykazano oportunistyczne zakażenie układu moczowego tą

bakterię³¹. Rodzaj ten zawiera natomiast pewne patogeny roślinne, np. *A. avenae*, który powoduje bakteryjną plamistość owoców na uprawach dyniowatych³².

Bakterie z rodzaju *Clostridium* powszechnie występują w glebie, wodzie, ściekach oraz przewodzie pokarmowym zwierząt i człowieka, w narządach rodnych kobiet³³. Obecność w wodach powierzchniowych jest natomiast wykorzystywana jako wskaźnik dawno powstałych zanieczyszczeń odchodami, ponieważ w przeciwieństwie do bakterii z grupy *coli* posiadają zdolność do wytwarzania form przetrwalnikowych i mogą przeżyć w bardzo niekorzystnych warunkach³⁴. Niektórzy przedstawiciele tego rodzaju są patogenami i wytwarzają silne egzotoksyny, np. *C. botulinum*, *C. perfringens*, a inne są drobnoustrojami oportunistycznymi³⁵. Bakteria wywołująca tężec – *C. tetanii* – zwykle bytuje w glebie, ale może być przenoszona wraz z wodą powodziową, co jest groźne w przypadku zanieczyszczenia raz czy skałceń taką wodą. Występowanie bakterii z tego rodzaju w wodzie powodziowej potwierdzają badania³⁶.

Bakterie z rodziny *Enterobacteriaceae* występują w jelicie grubym człowieka, na skórze, w jamie ustnej oraz wodzie. Większość z nich to drobnoustroje oportunistyczne, które powodują również zakażenia szpitalne. Do tej grupy należą m.in. *E. coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *K. ozaenae*, *K. oxytoca*, *K. rhinoscleromatis*, *Salmonella* spp., *Shigella* spp., czy *Yersinia pestis*³⁷. Ponadto niektórzy członkowie tej rodziny, jak choćby *Pectobacterium carotovorum* i *Erwinia rhapontici*, są patogenami roślin uprawnych³⁸. Dopiero potwierdzenie, którzy przedstawiciele *Enterobacteriaceae* pojawiają się w wodzie, może wyjaśnić, czy jest ona skażona. Badania³⁹ wykazały, że nawet po usunięciu widocznych skutków powodzi w zalanych wcześniej domach w powietrzu dominują grzyby z rodzaju *Penicillium* oraz bakterie *Pseudomonadaceae* i *Enterobacteriaceae*.

Coxiella sp. to rodzaj bakterii wewnątrzkomórkowych, które występują u stawonogów (kleszcze, pchły, wszy) i za ich pomocą są rozpowszechniane. Bakterie te są uznawane za patogeny odzwierzęce. Doniesienia z Włoch wskazują na występowanie patogenego przedstawiciela tego rodzaju – *C. burnetii* – w wodzie rzecznej (Tybr)⁴⁰, co w przypadku powodzi może mieć duży wpływ na mobilność tej bakterii w głąb łądu. Obecność *C. burnetii* może być spowodowane odprowadzaniem do rzeki ścieków. Badania⁴¹ wykazały,

³¹ H. Wisplinghoff, *Pseudomonas* spp., *Acinetobacter* spp. and *Miscellaneous Gram-Negative Bacilli*, *Infectious Diseases* 2 (2017), 1579–1599.

³² G.M. Garrity, N.R. Krieg, J.T. Staley, Class V. Epsilonproteobacteria class. nov. W *Bergey's Manual*[®] of Systematic Bacteriology 2005.

³³ J. Czepiel, M. Drózd, H. Pituch, Ed.J. Kuijper, W. Perucki, A. Mielimonka, S. Goldman, D. Wulfańska, A. Garlicki, G. Biesiada, *Clostridium difficile* infection: review, *European Journal of Clinical Microbiology and Infectious Diseases* 38 (2019), 1211–1221.

³⁴ G.N. Stelma, Use of bacterial spores in monitoring water quality and treatment, *Journal of Water and Health* 16 (2018), 491–500.

³⁵ M.G. Dieterle, K. Rao, V.B. Young, Novel therapies and preventative strategies for primary and recurrent *Clostridium difficile* infections, *Annals of the New York Academy of Sciences* 1435/1 (2019), 110–138.

³⁶ S.V. Moghadam, K.K. Vadde, D.C. Phan, A. Jafarzadeh, V. Kapoor, Assessing the impact of flooding on bacterial community structure and occurrence of potentially pathogenic bacteria in Texas Rivers after Hurricane Harvey, *Journal of Hazardous Materials Letters* 3 (2022), 100058.

³⁷ D.M. Ghaith, Z.K. Mohamed, M.G. Farahat, W.A. Shahin, H.O. Mohamed, Colonization of intestinal microbiota with carbapenemase-producing *Enterobacteriaceae* in paediatric intensive care units in Cairo, Egypt, *Arab Journal of Gastroenterology* 20 (2019), 19–22.

³⁸ H-Ch. Huang, R.S. Erickson, T-F. Hsieh, Lack of Host Specificity of Strains of *Erwinia rhapontici* Causal Agent of Pink Seed of Pulse and Cereal Crops, *Botanical Studies* 48 (2007), 181–186.

³⁹ J.B. Emerson, P.B. Keady, T.E. Brewer, N. Clements, E.E. Morgan, J. Awerbuch, S.L. Miller, N. Fierer, Impacts of flood damage on airborne bacteria and fungi in homes after the 2013 Colorado front range flood, *Environmental Science and Technology* 49 (2015), 2675–2684.

⁴⁰ E. D'Ugo, M. Sdanganelli, C. Grasso, F. Magurano, S. Marcheggiani, B. Boots, M. Baggieri, L. Mancini, Detection of *Coxiella burnetii* in urban river water, vector-borne and zoonotic diseases 17 (2017), 514–516.

⁴¹ F.M. Schets, L. de Heer, A.M. de Roda Husman, *Coxiella burnetii* in sewage water at sewage water treatment plants in a Q fever epidemic area, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 216 (2013), 698–702.

że w ściekach z oczyszczalni ścieków, do której trafiają zrzuty z hodowli kóz, były obecne te bakterie. Może się to przyczynić do rozprzestrzeniania się *C. burnetii* w środowisku. *Aquicella* spp. podobnie do *Coxiella* sp. wywodzi się z rodziny *Coxiellaceae*⁴². Powszechnie występuje w wodzie, od czego zawdzięcza swoją nazwę⁴³. Wykazano, że gatunki *Aquicella* są również w stanie zakażać i rozwijać się w amebach⁴⁴.

Również bakterie z rodzaju *Rickettsia* są uznawane za odzwierzęce patogeny przenoszone przez stawonogi. Wielu przedstawicieli tego rodzaju jest niepatogennych dla ludzi i innych kręgowców, a zakaża tylko stawonogi⁴⁵. Dodatkowo wyróżnia się mikroorganizmy podobne do *Rickettsia* (ang. *Rickettsia-like organisms*, RLOs), które powodują choroby u roślin (m.in. papai, brzoskwini, winorośli, buraków) i ssaków innych niż ludzie (np. gwanako).

Rodzaj *Stenotrophomonas* obejmuje zarówno powszechnie występujące w glebie i roślinach organizmy, jak i oportunistyczne patogeny ludzkie, w tym *S. maltophilia* odpowiedzialny za ciężkie zakażenia u osób z obniżoną odpornością⁴⁶. *Stenotrophomonas* spp. był wykrywany w wodzie pitnej oraz wodach powierzchniowych⁴⁷.

Bakterie z rodzaju *Legionella* powszechnie występują w naturalnych i sztucznych systemach wodnych oraz w glebie i kompostach⁴⁸. Badania wykazały wysoką częstość występowania bakterii *Legionella* spp. w wodzie w zbiornikach używanych do zbierania wody deszczowej z dachów na potrzeby gospodarstw domowych po przejściu huraganu na Wyspach Dziewiczych (USA)⁴⁹. Bakterie z tego rodzaju są groźne ze względu na to, że są przenoszone poprzez rozpyloną wodę. Lynch i Shaman (2022) wykazali dowody na to, że ekstremalne i sezonowe powodzie występujące w latach 2000–2011 w Stanach Zjednoczonych wiązały się ze zwiększoną liczbą hospitalizacji z powodu zachorowań na chorobę legionistów⁵⁰.

Campylobacter sp. uważa się za główny czynnik etiologiczny biegunek człowieka na całym świecie⁵¹. Badania potwierdziły powszechne występowanie tych bakterii na terenach popowodziowych⁵².

⁴² A. Leclercque, R.G. Kleespies, 16S rRNA-, GroEL- and MucZ-based assessment of the taxonomic position of „Rickettsiella melolonthae” and its implications for the organization of the genus Rickettsiella, *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 58 (2008), 749–755.

⁴³ P. Santos, I. Pinhal, F.A. Rainey, N. Empadinhas, J. Costa, B. Fields, R. Benson, A. Verissimo, M.S. Da Costa, Gamma-Proteobacteria *Aquicella lusitana* gen. nov., sp. nov., and *Aquicella siphonis* sp. nov. Infect Protozoa and Require Activated Charcoal for Growth in Laboratory Media, *Applied and Environmental Microbiology* 69 (2003), 6533–6540.

⁴⁴ S. Lory, The family coxiellaceae, [W]: „The Prokaryotes: Gammaproteobacteria”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014, 197–198.

⁴⁵ M. Sakurai, R. Koga, T. Tsuchida, X.Y. Meng, T. Fukatsu, *Rickettsia* symbiont in the pea aphid *Acyrtosiphon pisum*: Novel cellular tropism, effect on host fitness, and interaction with the essential symbiont *Buchnera*, *Applied and Environmental Microbiology* 71 (2005), 4069–4075.

⁴⁶ J.I.G. Paez, S.F. Costa, Risk factors associated with mortality of infections caused by *Stenotrophomonas maltophilia*: a systematic review, *Journal of Hospital Infection* 70 (2008), 101–108.

⁴⁷ C.P. Gerba, Environmentally transmitted pathogens, *Environmental Microbiology* (2009), 509–550.

⁴⁸ E.L. Sciuto, P. Laganà, S. Filice, S. Scalse, S. Libertino, D. Corso, G. Faro, M.A. Coniglio, Environmental management of legionella in domestic water systems: Consolidated and innovative approaches for disinfection methods and risk assessment, *Microorganisms* 9 (2021), 1–22.

⁴⁹ H. Quon, M. Allaire, S.C. Jiang, Assessing the risk of *Legionella* infection through showering with untreated rain cistern water in a tropical environment, *Water* 13 (2021), 889.

⁵⁰ V.D. Lynch, J. Shaman, The effect of seasonal and extreme floods on hospitalizations for Legionnaires’ disease in the United States, 2000–2011, *BMC Infectious Diseases* 22 (2022), 550.

⁵¹ A. Szosland-Fałtyń, B. Bartodziejska, J. Laskarys, M. Chmiela, *Campylobacter* infections, a significant hygienic epidemiological issue of twenty first century, *Postępy Higieny i Medycyny Doswiadczalnej* 72 (2018), 678–685.

⁵² L. Andrade, J. O’Dwyer, E. O’Neill, P. Hynds, Surface water flooding, groundwater contamination, and enteric disease in developed countries:

Tabela 2. Przykładowe zidentyfikowane gatunki bakterii i ich występowanie w wodzie w poszczególnych terminach poboru próbek

Gatunek	Dzień poboru wody				
	4	7	9	12	14
<i>Clostridium swellfunianum</i>			X		
<i>Clostridium aminobutyricum</i>		X			
<i>Coxiella cheraxi</i>		X			
<i>Rickettsia canadensis</i>			X		
<i>Aquicella siphonis</i>					X
<i>Acidovorax radicis</i>	X	X		X	

Uwaga: „X” oznaczono dni, w których wykryto obecność danych bakterii

Identyfikacja do gatunku jest związana z dużymi ograniczeniami, jednakże sprawdzając, jakie gatunki bakterii potencjalnie wykryto w wodzie, można zaobserwować, że *A. radicis* występowała w 3 próbkach z 5 (Tabela 2). Mimo że wiele bakterii z tego rodzaju to patogeny roślinne⁵³ a ten gatunek był izolowany z korzeni pszenicy i jęczmienia, to jest on określany jako bakteria endofityczna promująca wzrost roślin⁵⁴.

R. canadensis może być przenoszona przez kleszcze i jest bakterią o potencjale zoonotycznym⁵⁵, ponadto w przeszłości odnotowano dowody zakażenia u ludzi. *C. cheraxi* jest bakterią powodującą choroby i śmierć u raków czerwonoszpniastych (*Cherax quadricarinatus*)⁵⁶. Jednak bardziej alarmujące są badania, które wykazały, że jest ona blisko spokrewniona z *C. burnetti*, która odpowiada za gorączkę Q u kóz, owiec i bydła, a czasem wywołuje również infekcje odzwierzęce u ludzi⁵⁷. *A. siphonis* została wyizolowana przez badaczy z wody uzdrowskiej w Portugalii. Filogenetycznie jest ona spokrewniona z patogennymi bakteriami z rodzaju *Legionella* oraz *Rickettsiella*, które powodują choroby u stawonogów⁵⁸. Bakterie z rodzaju *Clostridium* występują w środowisku naturalnym powszechnie, ale wielu przedstawicieli tego rodzaju to patogeny ludzkie np. *B. botulinum*, *B. perfringens*. Jednakże obecnie nie ma w literaturze doniesień o patogennym charakterze *C. swellfunianum* czy *C. aminobutyricum*.

A scoping review of connections and consequences, Environmental Pollution 236 (2018), 540–549.

- ⁵³ M.T. Brady, M.J. Marcon, Less commonly encountered nonenteric gram-negative bacilli, [W:] „Principles and Practice of Pediatric Infectious Diseases” 2012, Elsevier, 832–835.
- ⁵⁴ S. Han, D. Li, M. Rothballer, M. Schmid, A. Hartmann, *Acidovorax radicis*: a plant growth promoting endophytic bacterium in wheat and barley roots, [W:] „Plant-Pathogenic Acidovorax Species”, The American Phytopathological Society, 2018, 131–139.
- ⁵⁵ J. Xue, S.S. Chen, R. Jian, G.-Q. Chen, G. Xie, L. Du, W.-P. Guo, Molecular evidence of *Rickettsia canadensis* in ticks, Hebei, China, Infection, Genetics and Evolution 115 (2023), 105506.
- ⁵⁶ N. Davidovich, E. Focchi, A. Basso, J. Budai, F. Montesi, T. Pretto, An outbreak of crayfish rickettsiosis caused by *Coxiella cheraxi* in redclaw crayfish (*Cherax quadricarinatus*) imported to Israel from Australia, Transboundary and Emerging Diseases 69 (2022) 204–212.
- ⁵⁷ J. Ruth Elliman, L. Owens, Confirmation that candidatus *Coxiella cheraxi* from redclaw crayfish (*Cherax quadricarinatus*) is a close relative of *Coxiella burnetii*, the agent of Q-fever, Letters in Applied Microbiology 71 (2020), 320–326.
- ⁵⁸ P. Santos, I. Pinhal, F.A. Rainey, N. Empadinhas, J. Costa, B. Fields, R. Benson, A. Verissimo, M.S. Da Costa, Gamma-Proteobacteria *Aquicella lusitana* gen. nov., sp. nov., and *Aquicella siphonis* sp. nov. infect protozoa and require activated charcoal for growth in laboratory media, Applied and Environmental Microbiology 69 (2003), 6533–6540.

Podsumowanie

Powódź oraz podwyższona wilgotność gleby mogą mobilizować i uaktywnić mikroorganizmy glebowe, w tym patogenne, które następnie wraz z wodą powodziową są przenoszone w inne miejsca. Uzyskane w ramach eksperymentu wyniki wskazują, że woda powodziowa, nawet nie mając styczności z miejscami będącymi źródłami patogenów (tj. wysypisk śmieci, oczyszczalni ścieków, kanalizacją etc.), może być zanieczyszczona potencjalnymi patogenami, pochodzącymi z gleby. Analiza wykazała bowiem, że w wodzie pobranej z gleby nawet po 14 dniach od zalania były obecne bakterie z rodzaju *Legionella* i *Aquicella*. Natomiast we wcześniejszych dniach w wodzie były wykrywane również niesklasyfikowane do rodzaju bakterie z rodziny *Enterobacteriaceae* oraz bakterie z rodzajów: *Acidovorax*, *Clostridium*, *Rickettsia*, *Coxiella*, *Stenotrophomonas* i *Campylobacter*. Ich transfer na rośliny bądź zwierzęta jest niezbadany, jednakże istnieje ryzyko rozpowszechniania się mikroorganizmów w środowisku nawodnionym taką wodą. Obserwacje te potwierdzają liczne doniesienia naukowe przytoczone w niniejszej pracy. W związku z czym woda powodziowa w żaden sposób nie powinna być stosowana do nawadniania pól. Zagospodarowanie takiej wody musiałyby być poprzedzone kompleksową analizą mikrobiologiczną w celu wykluczenia wszelkich możliwych potencjalnych zakażeń.

Podziękowania

Opracowanie powstało w ramach realizacji projektu nr 2019/35/N/NZ9/00830 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN).

Sorpcja metali ze ścieków przemysłowych na biowęglach wytworzonych z odpadów roślinnych

Bernadetta Kaźmierczak, Paweł Radulski, Anna Kaczmarczyk, Jolanta Drabik, Elżbieta Rogoś, Rafał Kozdrach, Jarosław Molenda

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji

Wprowadzenie

Rozwój gospodarczy i przemysłowy prowadzi do szybkiego zużycia przez człowieka surowców naturalnych. Dotyczy to głównie metali, których wykorzystanie w różnych gałęziach przemysłu wzrasta. Do takich metali zalicza się m.in. chrom¹. W 2000 roku wydobycie chromu wynosiło około 14 000 ton, natomiast obecnie wynosi ono 44 000 ton². Przykładem przemysłu wykorzystującego w produkcji chrom jest przemysł garbarski. Przemysł ten wykorzystuje podczas produkcji skór zasadowy siarczan chromu. Według doniesień literaturowych^{3,4} około 90% garbarni na świecie stosuje w etapie garbowania garbnik chromowy. Powodem tego jest bardzo dobra jakość i trwałość uzyskanej skóry. Jednak ta metoda ma duży wpływ na środowisko. Podczas garbowania około 70% zastosowanego chromu(III) pozostaje w skórze, a pozostała część trafia do ścieków. Biorąc to pod uwagę, ścieki garbarskie stanowią znaczne obciążenie dla środowiska. Chrom(III) z jednej strony stanowi problematyczny pierwiastek w roztworach wodnych ze względu na możliwość przekształcenia w chrom(VI), posiadający właściwości mutagenne i kancerogenne, natomiast z drugiej strony stanowi cenny surowiec, wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu ze względu na trwałość – czyli zachowanie swoich właściwości użytkowych przez określony czas. Dlatego oczyszczanie roztworów wodnych z chromu jest ważne ze względu środowiskowego. Wśród metod wykorzystywanych do usuwania jonów chromu(III) z roztworów wodnych wyróżnia się: strącanie chemiczne, wymianę jonową, elektrolizę membranową, sorpcję z wykorzystaniem impregnowanych żywic, ciśnieniowe procesy membranowe i metodę biologiczną^{5,6}. Jednak dla każdej z wymienionych metod podczas stosowania w technice pojawiają się problemy, które skłaniają badaczy do poszukiwania innych metod separacji związków chromu(III) z roztworów wodnych. Jedną z takich metod jest adsorpcja.

Najczęściej stosowane adsorbenty to: zeolity⁷, węgle aktywne, zele krzemionkowe. Wśród szerokiej gamy organicznych i nieorganicznych sorbentów znaczącą grupę stanowią węgle aktywne, a ostatnio także biowęgle.

¹ M. Muthukrishnan, B. K. Guha., Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration, *Desalination* 219 (2008), 171–178.

² USGS, 2001–2018. United States Geological Survey years 2001 from 2019.

³ P. Religa, B. Kaźmierczak, P. Gierycz, Systems for the chromium recirculation in the tanneries, *Desalination and Water Treatment* 64 (2017), 414–418.

⁴ J.M. Morera, A. Bacardit, L. Ollé, E. Bartolí, M.D. Borrás, Minimization of the environmental impact of chrome tanning: A new process with high chrome exhaustion, *Chemosphere*, 69 (2007), 1728–1733.

⁵ P. Religa, B. Kaźmierczak, P. Gierycz, Systems for the chromium recirculation in the tanneries, *Desalination and Water Treatment* 64 (2017), 414–418.

⁶ E. Ahmed, H.M. Abdulla, A.H. Mohamed, A.D. El-Bassuony, Remediation and recycling of chromium from tannery wastewater using combined chemical–biological treatment system, *Process Safety and Environmental Protection* 104 (2016), 1–10.

⁷ S.A. Al-Saydeh, M.H. El-Naas, S.J.L. Zaidi, Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 56 (2017), 35–44.

Pod pojęciem biowęgla należy rozumieć drobnoziarnisty karbonizat otrzymywany z odpadów biodegradowalnych i biomasy⁸. Według Hesas i współ.⁹ oraz Ioannidou i Zabaniotou¹⁰ biowęgiel to materiał otrzymany podczas pirolizy surowców roślinnych, o dobrze rozwiniętej powierzchni, dużej objętości porów i dużej zdolności adsorpcyjnej. Biowęgle zbudowane są z węgla pierwiastkowego, który występuje w nich najczęściej w zakresie 50–95%. Oprócz tego zawierają także wodór, azot, siarkę i tlen. Te heteroatomy pochodzą z surowca wykorzystanego do otrzymania biowęgla aktywnych lub są związane z węglem i tworzą się podczas aktywacji lub innych procedur przygotowania¹¹. Według doniesień literaturowych biowęgle pod względem struktury czy obecności grup funkcyjnych zbliżone są budową do węgla aktywnych. Właściwości te sprawiają, że biowęgle stają się coraz bardziej popularnym sorbentem, a tym samym skłaniają badaczy do prowadzenia coraz szerszych prac nad ich właściwościami i zastosowaniem praktycznym¹².

W literaturze opisano przykłady wykorzystania biowęgla do sorpcji chromu z roztworów wodnych. Według Singanan i in.¹³ o przydatności biowęgla do sorpcji chromu decyduje obecność na ich powierzchni grup funkcyjnych takich jak: O–H i C–O. Potwierdzeniem tego mogą być także badania przeprowadzone przez Khazaei i in.¹⁴. Autorzy w swojej pracy zaobserwowali, że grupy funkcyjne takie jak: C=O, C–H i O–H mogą uczestniczyć w adsorpcji chromu z roztworów wodnych. Według Kołoczek i in.¹⁵ adsorpcję chromu można tłumaczyć głównie faktem zachodzenia interakcji między grupami funkcyjnymi sorbentów a jonami chromu. Natomiast Bautista–Toledo i in.¹⁶ twierdzą, że grupy funkcyjne (według autorów badań grupy fenolowe) obecne na powierzchni biowęgla mogą wpływać na adsorpcję nie tylko metali, ale także innych związków chemicznych.

Celem pracy było określenie zdolności sorpcyjnych biowęgla otrzymanych z różnej biomasy roślinnej względem chromu(III) z rzeczywistych ścieków garbarskich.

Metodyka badawcza

Obiekty badań – biomasa

Jako obiekty badań wytypowano dwa rodzaje biomasy roślinnej, tj. odpady z kukurydzy (liście, łodygi, kłosa) i paździerz lniane. Odpady miały postać wysuszoną i charakteryzowały się zawartością wilgoci na poziomie nie przekraczającym 10%. Biowęgle przygotowano zgodnie z procedurą zastrzeżoną patentem

⁸ S. Jirka, T. Tomlinson, A report by the International Biochar Initiative (IBI), A Survey of Commercial Activity in the Biochar Field, 2014.

⁹ R.H. Hesas, W.M.A. Wan Daud, J.N. Sahu, A. Arami-Niya, The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100 (2013), 1–11.

¹⁰ O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007), 1966–2005.

¹¹ D.C. Bansal, M. Goyal, *Activated carbon adsorption*, „Taylor & Francis Group”, 2005.

¹² J. Molenda, B. Kaźmierczak, The use of spectral methods to identify the microstructure and chemical structure of biocarbons used in the processes of the exploitation of technological liquids, *Journal of Machine Construction and Maintenance* 4 (2019), 55–62.

¹³ M. Singanan, E. Peters, Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013), 884–890.

¹⁴ I. Khazaei, M. Aliabadi, H.T. Hamed Mosavian, Use of Agricultural Waste for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution, *Iranian Journal of Chemical Engineering* 8/4 (2011), 11–23.

¹⁵ H. Kołoczek, J. Chwastowski, W. Żukowski, Peat and coconut fiber as biofilters for chromium adsorption from contaminated wastewater, *Environmental Science and Pollution Research* 23 (2016), 527–534.

¹⁶ M.I. Bautista–Toledo, J. Rivera–Utrilla, R. Ocampo–Prez, F. Carrasco–Marín, M. Sánchez–Polo, Cooperative adsorption of bisphenol–A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive–mill waste, *Carbon* 73 (2014), 338–350.

242008¹⁷ i w nim opisaną¹⁷. Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej, na stanowisku wyposażonym w piec muflowy firmy Czylok, typ FCF-V12RM.

Obiekty badań – rzeczywiste ścieki chromowe

Chromowe ścieki garbarskie, wykorzystano do badania efektywności usuwania chromu(III) przez sorbenty biowęglowe. Zawartość jonów w testowanych ściekach rzeczywistych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka rzeczywistych chromowych ścieków garbarskich

Technika analityczna	Oznaczana molekula	Stężenie [mg-dm ⁻³]
Spektrometr mas sprzężony z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP MS)	Chrom(III)	6 850
Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej (XRF)	Sód	8 268
	Wapń	7 142
	Magnez	1 688
Spektrofotometr UV/VIS	Chlorki	14 523

Sposób prowadzenia sorpcji

Na podstawie badań wstępnych opisanych w patencie¹⁷, badania adsorpcji dla chromowych ścieków garbarskich przeprowadzono w czasie 30 minut (czas, podczas którego zachodzi najszybsza adsorpcja) i 150 minut (oznacza czas, w którym następuje maksymalne wysycenie powierzchni adsorbenta). Roztwór charakteryzował się pH≈4,0. Badania adsorpcji przeprowadzono w DigiTubes, do których odważono 0,5 g biowęgla z kukurydzy i paździerzy Inianych, następnie wprowadzono 50 ml chromowych ścieków garbarskich. Procesy adsorpcji przeprowadzono w temperaturze 20°C. Następnie próbki przesączono pod ciśnieniem 10 bar. Do sączenia wykorzystano sączki firmy Milipore o średnicy porów 45 µm.

Przygotowanie próbek – mineralizacja

Próbki chromowych ścieków garbarskich przed i po adsorpcji zmineralizowano w obecności kwasu azotowego (V) o stężeniu 65% i perhydrolu o stężeniu 30%. Mineralizację przeprowadzono w systemie zamkniętym, w piecu mikrofalowym Mars X, prod. CEM Corporation, w dwóch etapach różniących się temperaturą i czasem mineralizacji. Po zakończonej mineralizacji próbki pozostawiono w piecu mikrofalowym do osiągnięcia temperatury, która umożliwiła wyjęcie rotora z próbkami z pieca mikrofalowego. Następnie próbki wyjęto z pieca mikrofalowego i pozostawiono do osiągnięcia temperatury pokojowej. Próbki przesączono przez sączki Whatman nr 40 ilościowe bezpopiołowe 90 mm.

Oznaczenie stężenia metali metodą XRF

W celu oznaczenia stężenia sodu, wapnia i magnezu wykorzystano rentgenowski spektrometr fluorescencyjny (XRF) WDXRF ARL PERFORM'X. Pomiary wykonano w atmosferze helu, stosując anodę rodową (napięcie 40 kV, natężenie prądu 60mA) oraz kryształ Ge111. Oznaczenia przeprowadzono dla rzeczywistych chromowych ścieków garbarskich oraz przesączy otrzymanych po procesie adsorpcji.

¹⁷ J. Molenda, B. Kaźmierczak, E. Rogoś, M. Swat, M. Wolszczak, Biowęglowe sorbenty metali ciężkich, w szczególności chromu (III), otrzymane z odpadowej biomasy roślinnej i sposób ich otrzymywania, Patent 242008.

Oznaczenie stężenia chromu metodą ICP-MS

Stężenie chromu w analizowanych próbkach określono techniką ICP-MS (*spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie*). W badaniach wykorzystano urządzenie firmy ICP MS – iCAP Q, ThermoFisher Scientific. Szczegółowe dane dotyczące pracy urządzenia przedstawiono w tabeli 2¹⁸.

Tabela 2. Parametry operacyjne ICP-MS¹⁹

Parametry	Warunki pracy
Moc generatora plazmy, W	1548,6
Przepływ gazu plazmowego, dm ³ ·min ⁻¹	13,956
Przepływ gazu pomocniczego, dm ³ ·min ⁻¹	0,8021
Przepływ gazu przez rozpylacz, dm ³ ·min ⁻¹	1,02464
Czas pomiaru, s	0,005
Liczba powtórzeń	10

Procent usunięcia chromu(III) lub innych składników ścieków rzeczywistych wyznaczono z równania:

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100\%$$

gdzie:

- R Usunięcie danego składnika ze ścieków rzeczywistych, %
C₀ Początkowe stężenie chromu (III) lub innych składników ścieków w analizowanej próbce, g/dm³
C_e Stężenie chromu (III) lub innych składników ścieków w analizowanej próbce po adsorpcji, g/dm³

Oznaczenie stężenia chlorków metodą spektrofotometrii UV/VIS

W chromowych ściekach garbarskich oznaczono stężenie, a do analiz wykorzystano spektrofotometr UV VIS DR6000 oraz testy kuwetowe LCK. Analizy przeprowadzono zgodnie z procedurą dostarczoną przez producenta testów. Stężenie chlorków oznaczono także w przesączach otrzymanych po procesie adsorpcji.

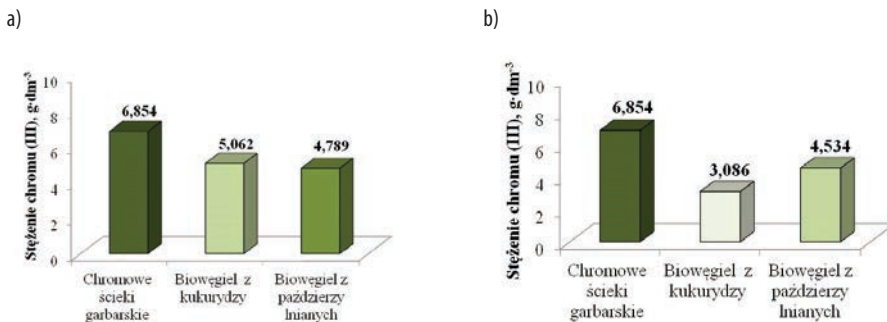
Wyniki i dyskusja

Czas kontaktu rzeczywistych chromowych ścieków z sorbentami biowęglowymi jest istotnym parametrem dla adsorpcji chromu. Na rys. 1 przedstawiono skuteczność redukcji stężenia chromu w rzeczywistych chromowych ściekach garbarskich podczas adsorpcji prowadzonej w czasie 30 i 150 minut. Czasy, dla których przeprowadzono adsorpcję, wytypowano na podstawie badań wstępnych opisanych w patencie¹⁹. Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych zaobserwowano, że proces adsorpcji najszybciej zachodzi w ciągu pierwszych 30 minut, natomiast wysycenie powierzchni biowęgła następuje w 150 minutach²⁰.

¹⁸ B. Kaźmierczak, J. Molenda, M. Swat, The adsorption of chromium(III) ions from water solutions on biocarbons obtained from plant waste, *Environmental Technology & Innovation* 23 (2021), 101737.

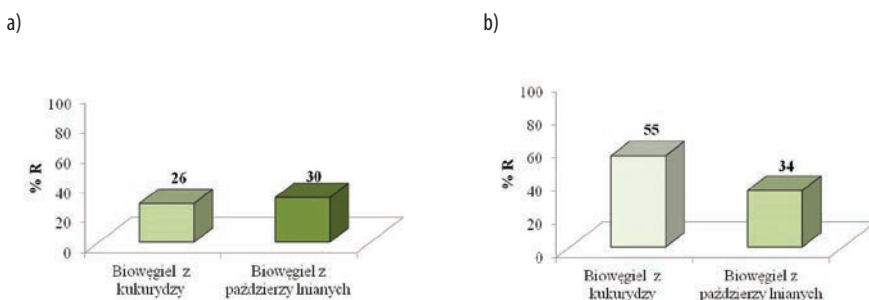
¹⁹ J. Molenda, B. Kaźmierczak, E. Rogoś, M. Swat, M. Wolszczak, Biowęglowe sorbenty metali ciężkich, w szczególności chromu(III), otrzymywane z odpadowej biomasy roślinnej i sposób ich otrzymywania, Patent 242008.

²⁰ B. Kaźmierczak, J. Molenda, M. Swat, The adsorption of chromium (III) ions from water solutions on biocarbons obtained from plant waste, *Environmental Technology & Innovation* 23 (2021), 101737.



Rysunek 1. Redukcja stężenia chromu(III) w rzeczywistych chromowych ściekach garbarskich przed i po adsorpcji przeprowadzonej w czasie: a) 30 minut, b) 150 minut

Na rys. 1 można zaobserwować, że najkorzystniejsze obniżenie stężenia chromu(III) w rzeczywistych chromowych ściekach garbarskich uzyskuje się przy użyciu do adsorpcji biowęgli otrzymanych z kukurydzy i prowadzeniu sorpcji w czasie 150 minut. Początkowe stężenie chromu(III) w rzeczywistych ściekach garbarskich wynosi 6 850 mg·dm⁻³. Po adsorpcji prowadzonej przy wykorzystaniu biowęgli otrzymanych z kukurydzy stężenie chromu(III) wynosi 3 080 mg·dm⁻³, co odpowiada 55% redukcji chromu z rzeczywistych chromowych ścieków garbarskich (rys. 2b). Natomiast po adsorpcji przy wykorzystaniu biowęgli otrzymanych z paździerzylnianych stężenie chromu(III) wynosi 4 530 mg·dm⁻³, co odpowiada 34% redukcji chromu z rzeczywistych chromowych ścieków garbarskich (rys. 2b). Po adsorpcji prowadzonej w czasie 30 minut przy wykorzystaniu biowęgli otrzymanych z kukurydzy stężenie chromu(III) wynosi 5 060 mg·dm⁻³, co odpowiada 26% redukcji chromu z rzeczywistych chromowych ścieków garbarskich (rys. 2a). Natomiast po adsorpcji przy wykorzystaniu biowęgli otrzymanych z paździerzylnianych stężenie chromu(III) wynosi 4 780 mg·dm⁻³, co odpowiada 30% redukcji chromu z rzeczywistych chromowych ścieków garbarskich (rys. 2a).



Rysunek 2. Procent redukcji chromu(III) z rzeczywistych chromowych ścieków garbarskich w czasie: a) 30 minut, b) 150 minut

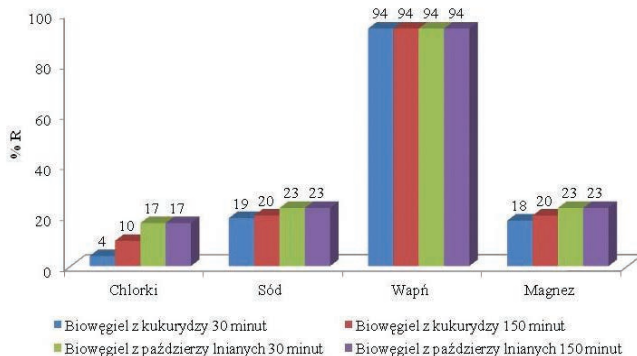
W literaturze można znaleźć badania dotyczące wykorzystania biowęgli do oczyszczania roztworów zawierających chrom. Singanan i in.²¹ zaproponowali wykorzystanie biowęgli otrzymanych podczas pirolizy liści nagietka do oczyszczania roztworów modelowych zawierających chrom(III). Autorom

²¹ M. Singanan, E. Peters, Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology, Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (2013), 884–890.

udało się osiągnąć usunięcie chromu(III) wynoszące ponad 95%. Wpływ na usunięcie chromu(III) ma: pH roztworu, czas kontaktu biowęgla ze składnikami roztworu, ilość zastosowanych biowęgla oraz temperatura roztworu. Kołoczek i in.²² zauważyli, że adsorpcja chromu zachodzi dzięki interakcji między grupami funkcyjnymi sorbentów a jonami chromu. Natomiast Bautista–Toledo i in.²³ twierdzą, że grupy fenolowe obecne na powierzchni węgla mogą wpływać na adsorpcję metali. Przeprowadzone badania wstępne dla modelowego roztworu chromu(III), które opisano w patencie 242008 wykazały, że zdolności sorpcyjne biowęgla otrzymanych z kukurydzy i paździerzy lnianych zależą od obecności na ich powierzchni karboksylowych lub hydroksylowych grup funkcyjnych. Podobna zależność zachodzi dla sorpcji chromu (III) z rzeczywistych chromowych ścieków garbarskich.

Analizując rys. 1 i 2 można zauważyć, że wydłużenie czasu adsorpcji korzystnie wpływa na redukcję chromu (III) w rzeczywistych chromowych ściekach garbarskich. Zaobserwowane różnice w sorpcji chromu (III) na biowęglach z kukurydzy i paździerzy lnianych należy tłumaczyć budową chemiczną, w tym obecnością grup funkcyjnych występujących na powierzchni biowęgla²⁴.

Na rys. 3 przedstawiono procent redukcji chlorków, sodu, wapnia i magnezu w chromowych ściekach garbarskich. Analizując dane przedstawione na rys. 3, można zauważyć, że wraz ze wzrostem czasu adsorpcji współczynnik redukcji innych składników ścieków chromowych wzrasta, osiągając w niektórych przypadkach 94%.



Rysunek 3. Procent redukcji chlorków, sodu, wapnia i magnezu w chromowych ściekach grabarskich po adsorpcji na biowęglach

Uzyskane wyniki sugerują, że usuwanie chromu (III) z rzeczywistych chromowych ścieków garbarskich spowodowane było głównie kompleksowaniem chromu z grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchni biowęgla, co wykazały przeprowadzone badania wstępne dla roztworów modelowych²⁵. Wyniki sugerują

²² H. Kołoczek, J. Chwastowski, W. Żukowski, Peat and coconut fiber as biofilters for chromium adsorption from contaminated wastewater, *Environmental Science and Pollution Research* 23 (2016), 527–534.

²³ M.I. Bautista–Toledo, J. Rivera–Utrilla, R. Ocampo–Prez, F. Carrasco–Marín, M. Sánchez–Polo, Cooperative adsorption of bisphenol–A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive–mill waste, *Carbon* 73 (2014), 338–350.

²⁴ B. Kaźmierczak, J. Molenda, M. Swat, The adsorption of chromium (III) ions from water solutions on biocarbons obtained from plant waste, *Environmental Technology & Innovation* 23 (2021), 101737.

²⁵ 16J. Molenda, B. Kaźmierczak, E. Rogoś, M. Swat, M. Wolszczak, Biowęglowe sorbenty metali ciężkich, w szczególności chromu (III), otrzymane z odpadowej biomasy roślinnej i sposób ich otrzymywania, Patent 242008.

także, że różnice w usuwaniu chromu (III) i zdolność sorpcyjna biowęgli otrzymanych z kukurydzy w porównaniu z biowęglami otrzymanymi z paździerzynianych mogą być związane z obecnością innych związków chemicznych w ściekach przemysłowych, które mogą być konkurencyjne względem sorpcji chromu (III). Przykładowo Hashem i in.²⁶ prowadząc badania sorpcji z wykorzystaniem biowęgli otrzymanych z hiacyntu wodnego dla rzeczywistych chromowych ścieków garbarskich zaobserwowali, że oprócz obniżenia stężenia chromu, zmniejszeniu ulegają także inne składniki ścieków, m.in. chlorki. Na rys. 3 można zaobserwować wysoki procent redukcji wapnia wynoszący 94% dla biowęgli otrzymanych z kukurydzy i paździerzynianych. Mniejsze wartości redukcji uzyskano dla sodu i magnezu oraz chlorków dla obydwu rodzajów biowęgli.

Przeprowadzone badania wstępne²⁷ wykazały, że biowęgle otrzymane z kukurydzy pomimo mniejszego rozwinięcia powierzchni wykazują lepsze zdolności sorpcyjne chromu (III) niż biowęgle otrzymane z paździerzynianych. W tym przypadku o zdolnościach sorpcyjnych decydują grupy funkcyjne znajdujące się na powierzchni biowęgli. Natomiast w przypadku pozostałych składników chromowych ścieków garbarskich rozwinięcie powierzchni może wpływać na zdolności sorpcyjne biowęgli. W przypadku sorpcji jonów wapnia uważa się, że występuje zjawisko adsorpcji fizycznej. Jony wapnia z grupami funkcyjnymi biowęgli tworzą słabe oddziaływania van der Waalsa w przeciwieństwie do jonów chromu, które wiążą się z grupami funkcyjnymi biowęgli tworząc kompleksy chelatowe. Główne grupy funkcyjne, które biorą udział w sorpcji dla biowęgli otrzymanych z kukurydzy i z paździerzynianych, to grupy hydroksylowe lub karboksylowe. Przypuszcza się, że pary elektronowe pochodzące od grup hydroksylowych lub karboksylowych tworzące się poprzez wykluczenie z nich atomu wodoru mogą chelatować jon Cr, tworząc kompleksy charakteryzujące się znaczną trwałością. W związku z tym aby utworzyć taką strukturę, wymagana jest znacznie większa liczba wolnych par elektronowych pochodzących od grup funkcyjnych w przeciwieństwie do jonów wapnia, co może wyjaśnić znacznie większą sorpcję jonów wapnia niż chromu. Zaadsorbowane jony wapnia wysycają więc centra aktywności i utrudniają wychwytywanie chromu. W związku z tym adsorpcja wapnia jest procesem konkurencyjnym do adsorpcji chromu (III).

Wnioski

Podsumowując, spośród testowanych sorbentów lepszymi właściwościami sorpcyjnymi określonymi za pomocą redukcji stężenia chromu (III) w rzeczywistych chromowych ściekach garbarskich charakteryzują się biowęgle otrzymane z odpadów kukurydzianych niż z paździerzynianych. Efekt ten związany jest z występowaniem na ich powierzchni tlenoorganicznych grup funkcyjnych, zdolnych do sorpcji chromu (III). Spośród zidentyfikowanych grup funkcyjnych istotną rolę odgrywają grupy karboksylowe i hydroksylowe.

Wpływ na uzyskane wyniki ma także czas kontaktu biowęgli z rzeczywistymi ściekami garbarskimi. Procent usunięcia chromu w czasie 150 minut dla biowęgli otrzymanych z odpadów kukurydzy wynosi 55%, natomiast dla biowęgli otrzymanych z paździerzynianych wynosi 34%. Natomiast procent usunięcia chromu w czasie 30 minut dla biowęgli otrzymanych z odpadów kukurydzy wynosi 26%, natomiast dla biowęgli otrzymanych z paździerzynianych wynosi 30%.

²⁶ B. Kaźmierczak, J. Molenda, M. Swat, The adsorption of chromium (III) ions from water solutions on biocarbons obtained from plant waste, *Environmental Technology & Innovation* 23 (2021), 101737.

²⁷ M.A. Hashem, M. Hasan, M.A. Momen, S. Payel, M.S. Nur-A-Tomal, Water hyacinth biochar for trivalent chromium adsorption from tannery wastewater, *Environmental and Sustainability Indicators* 5 (2020), 100022.

Racjonalne zużycie wody w przemyśle rolno-spożywczym – ocena wsparta kalkulacją śladu wodnego

Magdalena Wróbel-Jędrzejewska¹, Mariola Błaszczyk², Łukasz Przybysz¹, Ewelina Włodarczyk¹

¹*Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Technologii i Techniki Chłódnictwa w Łodzi*

²*Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska*

Wprowadzenie

Polska, będąc szóstym producentem żywności w Unii Europejskiej, musi radzić sobie z wyzwaniami związanymi z jakością, bezpieczeństwem żywności oraz wpływem na środowisko, zwłaszcza w kontekście zmian klimatycznych i nadmiernego zużycia wody. Przemysł rolno-spożywczy jest narażony na trudności związane z niedoborem wody, wynikającym z globalnego ocieplenia, w całym łańcuchu wytwarzania żywności. Jeżeli wszystkie elementy tej branży nie podejmą działań mających na celu ograniczenie zużycia zasobów wodnych, istnieje ryzyko ich wyczerpania. Oszczędzanie wody we wszystkich procesach technologicznych jest niezbędne, ale wymaga wcześniejszej, dokładnej analizy rzeczywistego zużycia. Efektywne wykorzystanie zasobów stanowi trudne wyzwanie, szczególnie w kontekście rolnictwa i przemysłu spożywczego. Podejmowane działania w zakresie ochrony środowiska i racjonalnego gospodarowania zasobami wodnymi są kluczowe dla zrównoważonej produkcji¹. Przedsiębiorstwa, które wdrażają zasady zrównoważonego podejścia do produkcji, będą miały wymierne korzyści. Wprowadzanie efektywnych praktyk w zakresie gospodarki wodnej może przyczynić się do zmniejszenia negatywnego wpływu działalności rolniczej i spożywczej na środowisko^{2,3}.

Woda jest istotnym czynnikiem wpływającym na bezpieczeństwo żywności, a regulacje prawne obejmują wymóg dostępu do odpowiedniej jakości wody pitnej do użytku w produkcji żywności. Zauważa się, że efektywne zarządzanie wodą staje się priorytetem dla przemysłu spożywczego, z którego wynikają zarówno wymagania prawne, jak i długoterminowe wyzwania związane ze zrównoważonym wykorzystaniem zasobów. Podejście do obniżenia zużycia wody w procesach produkcyjnych żywności jest uznawane za ważne i niezbędne w obliczu przyszłych wyzwań związanych z ograniczonymi zasobami wodnymi. Wskazuje się, że przedsiębiorstwa rolno-spożywcze muszą nie tylko przestrzegać norm i prawa dotyczącego bezpieczeństwa żywności, ale również uwzględnić kwestie związane ze źródłem, uzdatnianiem i planowanym wykorzystaniem wody, dążąc jednocześnie do zminimalizowania wody na wszystkich etapach produkcji. Oprócz aspektów ekonomicznych i zdrowotnych, przemysł spożywczy

¹ P.W. Gerbens-Leenes, M.M. Mekonnen, A.Y. Hoekstra, The water footprint of poultry, pork and beef: A comparative study in different countries and production systems, *Water Res. Ind.* 1–2 (2013), 25–36.

² A. Joseph, T. Henrichs, T. Rösch, *World Water in 2025—Global Modeling and Scenario Analysis for the World Commission on Water for the 21st Century*. Report A0002, Center for Environmental Systems Research, University of Kassel, Kassel, Germany 2000.

³ C. Vörösmarty, P. Green, J. Salisbury, R. Lammers, Global water resources: vulnerability from climate change and population growth, *Science* 289 (2000), 284–288.

musi również intensyfikować swoje działania w zakresie zrównoważonego zarządzania zasobami wodnymi, co ma istotne znaczenie dla przyszłości produkcji żywności i ochrony środowiska. Przedstawienie związku między ochroną środowiska a korzyściami ekonomicznymi może skłonić przedsiębiorstwa do bardziej zaawansowanych praktyk zrównoważonej produkcji oraz odpowiedzialnego gospodarowania zasobami wodnymi w sektorze rolniczo-spożywczym. Przedsiębiorstwa powinny podejmować konkretne działania w celu redukcji śladu wodnego, takie jak inwestycje w nowoczesne technologie irygacyjne, poprawa efektywności procesów produkcyjnych, czy też implementacja programów recyklingu i ochrony zasobów wodnych na szczeblu lokalnym. Należy skupić się na problemie niedoboru wody i zmniejszających się zasobach wody pitnej oraz na istotnej roli wody w przemyśle rolno-spożywczym, podkreślając jej znaczenie jako składnika w procesach produkcyjnych oraz elementu niezbędnego do utrzymania czystości urządzeń. W kontekście utrzymania czystości urządzeń woda pełni istotną funkcję jako środek do mycia i płukania. Jej jakość ma bezpośredni wpływ na higienę i jakość produktów spożywczych. Ponadto woda jest nieodzowna w procesach produkcyjnych w całym łańcuchu wytwarzania żywności, od nawadniania pól uprawnych po różne etapy przetwórstwa. W celu zmniejszenia zużycia wody potrzebne są działania dążące do poprawy efektywności procesów produkcyjnych czy też implementacji technologii umożliwiających odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie wody. Dodatkowo należy podkreślać korzyści ekonomiczne wynikające z efektywnego zarządzania zasobami wodnymi, zachęcając tym samym do podejmowania działań proekologicznych.

Ograniczenie wpływu przemysłu rolno-spożywczego na środowisko stanowi priorytetowe wyzwanie. Obszary, takie jak produkcja, transport i przechowywanie żywności, wywierają istotny wpływ na ekosystemy. Globalny problem niedoboru wody staje się coraz bardziej poważny, a prognozy sugerują, że prawie miliard ludzi będzie doświadczać bezwzględного niedoboru wody przed 2025 rokiem. Codzienna konsumpcja wody przez przeciętnego mieszkańca Europy wynosi 120 litrów, a gdy uwzględnimy ilość wody zużywanej w produkcji żywności, tzw. ślad wodny, osiąga imponujące 4 265 litrów na osobę dziennie^{4,5}. Taki poziom konsumpcji wody stawia przed nami konieczność działań mających na celu zmniejszenie jej zużycia w procesach produkcyjnych. W kontekście bezpieczeństwa żywności gwarantowanie odpowiedniego dostępu do wody zyskuje na znaczeniu. Przedsiębiorstwa z sektora rolno-spożywczego, dążąc do zapewnienia jakości i bezpieczeństwa swoich produktów, nie tylko muszą przestrzegać obowiązujących przepisów i norm, ale również uwzględniać źródło, proces uzdatniania i zamierzone wykorzystanie wody w produkcji. Dodatkowo poszukiwanie nowych metod oszczędzania wody na wszystkich etapach łańcucha produkcyjnego staje się niezbędnym krokiem w kierunku zrównoważonego gospodarowania zasobami wodnymi.

Ślad wodny

Dostęp do właściwej żywności i wody jest fundamentalnym prawem każdego człowieka. To nie tylko kwestia zaspokajania podstawowych potrzeb, ale także dbanie o zdrowie oraz zrównoważony rozwój społeczeństw. W celu określenia poziomów zużycia zasobów wodnych można się posłużyć zagadnieniem śladu wodnego (WF) produktów, traktując go jako istotny wskaźnik oddziaływania sektorów gospodarki na środowisko naturalne. Ślad wodny odnosi się do ilości wody zużywanej w różnych etapach wytworzenia

⁴ Raport Federacji Polskich Banków Żywności w Polsce i Europie, 2012.

⁵ A.S. Atzori, C. Canalis, A.H. Dias Francesconi, G. Pulina, A preliminary study on a new approach to estimate water resource allocation: the net footprint applied to animal products. *Agr. Agricult. Sci. Proc.* 8 (2016), 50–57.

danego produktu, począwszy od upraw roślin, hodowli zwierząt, poprzez przetwarzanie, transport, aż do samej konsumpcji⁶. Jest to istotne narzędzie do oceny wpływu produkcji rolno-spożywczej na zasoby wodne i ekosystemy wodne. Dokładne zrozumienie różnych rodzajów śladu wodnego jest niewątpliwie dla skutecznego zarządzania zasobami wodnymi. Ślad wodny może być podzielony na trzy główne kategorie:

- 1. Niebieski ślad wodny:** odnosi się do zużycia wody ze źródeł powierzchniowych i gruntowych. W tym kontekście oznacza wodę, która jest wykorzystywana z bezpośrednich zasobów wodnych, takich jak rzeki, jeziora lub studnie. Może obejmować wodę używaną do nawadniania upraw, przemysłowej produkcji czy konsumpcji w gospodarstwach domowych.
- 2. Zielony ślad wodny:** odnosi się do zużycia wody z opadów atmosferycznych, która jest przechwytywana i używana przez rośliny podczas wzrostu. Obejmuje również wodę, która odparowuje bezpośrednio z gleby i roślin. Zatem jest związany głównie z procesami biologicznymi i rolnictwem.
- 3. Szary ślad wodny:** odnosi się do ilości wody potrzebnej do rozcieńczenia i usuwania zanieczyszczeń w trakcie produkcji. Jest to woda używana do „oczyszczania” ścieków przed ich wprowadzeniem z powrotem do środowiska. Zatem jest związany z procesami przemysłowymi i obszarami miejskimi.

Wyznaczone ślady wodne mają służyć przede wszystkim do wskazania wszystkich powiązań (zależności) między zapotrzebowaniem a zarządzaniem zasobami wody. WF wyraża się w ilości wody na jednostkę czasu [m^3/rok] w odniesieniu do śladu wodnego procesów, natomiast w [m^3/t] lub [l/kg] dla śladu wodnego produktów⁷. Zastosowanie wskaźnika śladu wodnego jest korzystne, aby ograniczyć zużycie wody. W kontekście rolnictwa, zwłaszcza w przypadku upraw, istnieje potrzeba podejmowania działań mających na celu ochronę zasobów wodnych. Koncepcja uwzględniająca zarówno bezpośrednie, jak i pośrednie pobory wody jest stosowana do oszacowania zużycia wody w nawadnianiu produkcji roślinnej. Analizując dane z 1978–2012 obserwowano, że wskaźnik WF obniżył się o 35,1%⁸. Badania wykazały, że korzystny wpływ na redukcję śladu wodnego wywierają praktyki, takie jak wykorzystanie deszczówki do nawadniania upraw oraz wprowadzenie innowacyjnych technologii produkcji. Te działania mają istotny wpływ na zrównoważone gospodarowanie zasobami wodnymi w sektorze rolniczym, przyczyniając się do efektywniejszego wykorzystania dostępnych zasobów wody. WF odgrywa priorytetową rolę w uzyskiwaniu informacji dotyczących zawartości wody w produktach. Proces oceny śladu wodnego danego produktu rozpoczyna się od dokładnego zrozumienia sposobu jego wytwarzania. Pierwszym krokiem jest zidentyfikowanie systemu produkcyjnego oraz poszczególnych operacji jednostkowych z nim związanych. Ważne jest także określenie zakresu badawczego, który będzie poddany analizie w kontekście wyznaczania tego istotnego wskaźnika^{9,10}. W celu dokładnego oszacowania zużycia wody w przypadku finalnego produktu, niezbędny jest kompleksowy schemat, obejmujący wszystkie etapy produkcji związane z poszczególnymi surowcami. Wiele procesów produkcyjnych zawiera elementy cykliczne, konieczne staje się dogłębne badanie, aby właściwie uwzględnić ilość wprowadzonej wody w sieć połączonych etapów procesu. W praktyce,

⁶ A.Y. Hoekstra, Water for animal products: a blind spot in water policy, *Env. Res. Lett.* 9/9 (2014), 091003.

⁷ E. Borsato, P. Tarolli, F. Marinello, Sustainable patterns of main agricultural products combining different footprint parameters, *J. Clean. Prod.* 179 (2018), 357–367.

⁸ J. Śliwiński, M. Cieśla, Zasoby wodne na świecie a produkcja żywności, *Przegląd hodowlany* 6 (2016), 1–4.

⁹ M. Sadurni, L. Corominas, M. Poch, M. Martinez-Aldaya, J. Comas, Water footprint assessment in wastewater treatment plants, *J. Clean. Prod.* 112/5 (2016), 4741–4748.

¹⁰ M. Stępniewska, Assessing the water footprint of national consumption for Poland, *Geographia Polonica* 88/3 (2015), 503–514.

szczegółowa analiza jest niezbędna w tych punktach, gdzie dostępne są istotne informacje umożliwiające precyzyjne wyznaczenie WF. To podejście pozwala na bardziej wiarygodne określenie wpływu danego produktu na zasoby wodne i prowadzi do zrównoważonego i efektywnego zarządzania wodą w produkcji¹¹.

Całkowity ślad wodny procesu można wyznaczyć wykorzystując poniższy wzór:

$$WF_{proc} = WF_{proc,green} + WF_{proc,blue} + WF_{proc,grey}$$

gdzie: WF_{proc} – ślad wodny procesu

$WF_{proc,green}$ – zielony ślad wodny procesu

$WF_{proc,blue}$ – niebieski ślad wodny procesu

$WF_{proc,grey}$ – szary ślad wodny procesu

Przedstawiono analizę WF produktu mleczarskiego na przykładzie lodów oraz past owocowych (dodatek smakowy do lodów) produkowanych w IBPRS–PIB w Łodzi. Wybór tych technologii wynikał z dwóch przesłanek. Celem było zbadanie śladu wodnego, zarówno na etapie projektowania i testowania nowych technologii w warunkach rzemieślniczych (mała ilość produktu), jak i w warunkach półtechnicznych dla istniejących przemysłowych linii produkcyjnych. Każdorazowo na podstawie charakterystyki urządzeń produkcyjnych zostały zastosowane odpowiednie urządzenia pomiarowe. Zebrane dane pomiarowe dla poszczególnych urządzeń produkcyjnych podczas produkcji lodów według trzech receptur. Zauważono, że te analizowane produkty charakteryzują się wysokim poziomem zużycia wody, co sugeruje potrzebę zrównoważonych praktyk produkcyjnych.

Charakterystyka technologii wytwarzania lodów i analiza WF

Produkcja lodów to proces, w którym składniki te tworzą złożony układ fizykochemiczny, a różnorodność ich właściwości wpływa na ostateczną jakość produktu. Przykładowe składniki i ich rola w procesie produkcji lodów:

- ▶ **Tłuszcz** odpowiada za konsystencję i smak lodów; tworzy emulsję w lodach, co wpływa na ich strukturę.
- ▶ **Beztłuszczowe składniki stałe mleka** zawierają laktozę, białka, minerały, witaminy rozpuszczalne w wodzie, enzymy i inne drobne składniki; wpływają na smak, teksturę i wartość odżywczą lodów.
- ▶ **Substancje słodzące:** nadają słodycz lodom; mogą to być różne rodzaje cukrów, substancji słodzących naturalnych lub sztucznych.
- ▶ **Stabilizatory** pomagają utrzymać jednolitą strukturę lodów, zapobiegając tworzeniu się kryształów lodu i zmniejszając tempo topnienia.
- ▶ **Emulgatory:** pomagają w utrzymaniu jednolitej emulsji tłuszczu i wody, co jest istotne dla tekstury i smaku lodów.
- ▶ **Woda:** stanowi podstawową część lodów, wpływając na ich konsystencję i teksturę.
- ▶ **Aromaty:** nadają lodom charakterystyczny smak i zapach.

¹¹ A.E. Ercin, M.M. Aldaya, A.Y. Hoekstra, The water footprint of soy milk and soy burger and equivalent animal products, Eco. Ind. 18 (2012) 392–402.

W lodach składniki znajdują się w różnych fazach rozproszenia. Optymalna jakość lodów zależy od odpowiedniego zarządzania procesem, w tym generowania odpowiednich kryształów lodu, pęcherzyków powietrza i globulek tłuszczu o małych rozmiarach. Wyzwaniem jest opracowywanie lodów o zredukowanej zawartości cukru i tłuszczu, co wymaga wielu prób technologicznych, zaawansowanych technologii i kreatywności w projektowaniu nowych receptur, szczególnie gdy celem dodatkowym jest optymalizacja procesów technologicznych również w aspektach proekologicznych (niskoemisyjność¹², minimalizacja zużycia zasobów, np. wody). Produkcja lodów z użyciem nowych surowców, zwłaszcza w celu obniżenia kaloryczności, stawia przed technologami wiele wyzwań, m.in. utrzymanie cech sensorycznych i strukturalnych zbliżonych do tradycyjnych lodów. W przypadku redukcji głównych składników strukturotwórczych, takich jak cukier czy tłuszcz, konieczne jest zastosowanie odpowiednich substytutów, które zachowają pożądane właściwości reologiczne i charakterystykę topnienia, odpowiednią dla tradycyjnych lodów. Wymaga to wykorzystania zaawansowanej wiedzy technologicznej i eksperymentalnej w celu znalezienia równowagi między redukcją kalorii a zachowaniem jakości produktu.

Materiałem badawczym w analizie WF był proces produkcji lodów, który obejmował etapy: pasteryzację mieszanki lodowej, schładzanie i homogenizację, dojrzewanie, zamrażanie i formowanie. Przygotowanie lodów w skali rzemieślniczej obejmowało 3 etapy w następujących urządzeniach produkcyjnych:

- ▶ przygotowanie mieszanki lodowej (pasteryzator):
 - przeprowadzono próby na trzech różnych recepturach, co pozwoliło na eksperymentowanie z różnymi składnikami i proporcjami,
 - mieszankę lodową pasteryzowano, jednocześnie homogenizując i dojrzewając; to podejście pozwoliło na równoczesne przetworzenie i dostosowanie mieszanki pod kątem struktury i jakości.
- ▶ zamrażanie i napowietrzanie (frezer):
 - pasteryzowaną mieszankę poddano procesowi zamrażania i napowietrzania w frezerze; proces ten trwał około 15 minut,
 - generowane były kryształy lodu, pęcherzyki powietrza i globulki tłuszczu, co wpływało na strukturę lodów.
- ▶ szokowe zamrażanie (zamrażarka szokowa, zwana w opracowaniu „szokówka”):
 - gotowe lody przeniesiono do urządzenia do szokowego zamrażania, gdzie były poddawane bardzo niskiej temperaturze (-39°C) przez około 10 minut,
 - miało to na celu szybkie zatrzymanie procesów chemicznych i fizycznych w lodach, co przyczynia się do uzyskania odpowiedniej tekstury i konsystencji.

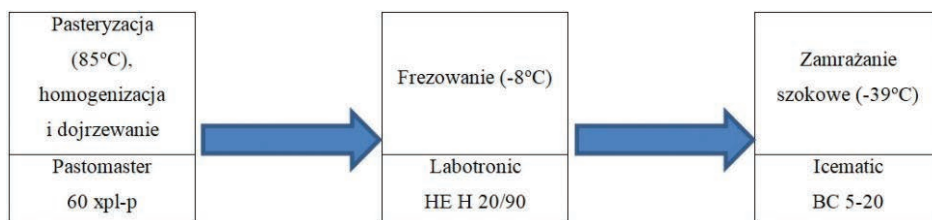
W ramach współpracy z firmą Primulator, która udostępniła infrastrukturę do wytwarzania lodów w skali rzemieślniczej, przeprowadzono badania dla trzech produkcji i dla różnych receptur:

- ▶ I – lody rzemieślnicze według receptury firmy Primulator,
- ▶ II – lody mleczne – tradycyjne według receptury IBPRS – PIB,
- ▶ III – lody z zamiennikami cukru i tłuszczu według receptury IBPRS – PIB.

Badania śladu wodnego technologii produkcji lodów przeprowadzono na poszczególnych etapach jednostkowych zgodnie ze schematem na rysunku 1. Wielkość produkcji na poszczególnych etapach

¹² M. Wróbel-Jędrzejewska, E. Polak, Carbon Footprint Analysis of Ice Cream Production, Sustainability 15 (2023), 6887.

przedstawiono w tabeli 1, zużycie wody na urządzeniach w etapach jednostkowych w tabeli 2, natomiast w tabeli 3 umieszczono całkowitą konsumpcję wody. Na podstawie zarejestrowanych danych obliczony został WF produkcji lodów, uwzględniając wodę procesową (tabela 4). Ślad wodny wyniósł od 8,2 do 10,62 l/kg produktu. Poszerzenie zakresu analizy o wodę składnikową i ślad węglowy składników pozwoliło uzyskać całkowity WF (tabela 5).



Rysunek 1. Schemat etapów jednostkowych w produkcji rzemieślniczej

Tabela 1. Wielkość produkcji [kg] na poszczególnych etapach

Receptura	Pasteryzator [kg]	Frezer [kg]	Szokówka [kg]
I	60	58,30	58,30
II	60	57,30	57,30
III	60	56,98	56,98

Tabela 2. Zużycie wody [l] na poszczególnych urządzeniach w etapach produkcji lodów

Receptura	Pasteryzator					Frezer		SUMA
	Homo- genizacja i pastery- zacja	Chłodzenie	Dojrzewa- nie	opróżnianie	Mycie	Proces	Mycie	
I	-	215	69	0	19	171	13	487
II	-	213	67	87	20	228	11	626
III	-	212	56	58	20	247	10	603

Tabela 3. Całkowite zużycie wody [l] w produkcji lodów

Receptura	Woda - składnik	Pasteryzator		Frezer		SUMA
		Chłodzenie	Mycie	Chłodzenie	Mycie	
I	0,00	284	19	171	13	487,00
II	39,30	367	20	228	11	665,30
III	40,49	326	20	247	10	643,49

Tabela 4. Ślad wodny [l/kg produktu] produkcji lodów (bez wody składnikowej)

Receptura	Pasteryzator			Frezer		SUMA	
	Homogenizacja i pasteryzacja	Chłodzenie Dojrzewanie	Mycie	Proces	Mycie	Proces	Mycie
I	0	4,73	0,32	2,93	0,22	7,66	0,54
						8,20	
II	0	6,11	0,33	3,98	0,20	10,09	0,53
						10,62	
III	0	5,43	0,33	4,33	0,18	9,76	0,51
						10,27	

Tabela 5. Wyznaczenie śladu wodnego dla poszczególnych receptur mieszanek lodowych

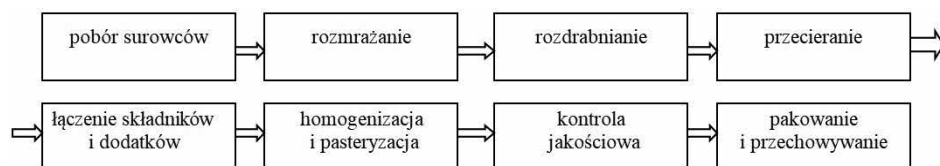
Receptura	Ilość lodów [kg]	Woda powiązana z WF składników [l]	Zużycie wody [l]	WF całkowity [l/kg]
I	60	97 538,4	487	1633,76
II	60	85 501,2	665,3	1427,24
III	60	57 404,82	643,488	958,65

Charakterystyka technologii wytwarzania past owocowych i analiza WF

Wybrano technologię produkcji półproduktów owocowych, konkretnie past owocowych, które znajdują zastosowanie jako nadzienie do cukierków, czekolad, bazę do produkcji galaretek owocowych, żelków, czy dodatek smakowy do lodów. Pasty te są wytwarzane na bieżąco przez Zakład Techniki i Technologii Chłodnictwa Instytutu Biotechnologii i Przemysłu Rolno-Spożywczego (IBPRS) w Łodzi i są dostarczane zarówno na rynek krajowy, jak i zagraniczny. Proces technologiczny obejmuje produkcję past o różnych smakach, takich jak truskawkowa, wiśniowa i jagodowa z dodatkiem cząstek owoców. W celu dokładnej analizy i kontroli zużycia wody w tym procesie przeprowadzono szczegółową analizę poszczególnych etapów produkcyjnych. Określono założenia, wyznaczono granice i obszary pomiarowe, integrując zużycie wody z konkretnymi produktami. Schematy procesów jednostkowych, które wchodziły w skład cyklu produkcyjnego, zostały opracowane, co umożliwiło identyfikację miejsc pomiaru zużycia wody w całym łańcuchu technologicznym. W celu uzyskania realnych danych przeprowadzono pomiary zużycia wody podczas rzeczywistej produkcji, uwzględniając wielkość produkcji, ilość cykli produkcyjnych oraz rodzaj produktu. Mierniki przepływu wody zostały zainstalowane w punktach poboru, co umożliwiło precyzyjne monitorowanie zużycia. Cały proces pomiarowy i analizy obejmował różne procesy produkcji, od surowców po finalny produkt, zgodnie z harmonogramem produkcji ustalonym przez zakład, dostosowanym do potrzeb rynku. Ten kompleksowy proces pozwolił na uzyskanie rzetelnych informacji dotyczących zużycia wody w kontekście poszczególnych produktów. Do liczenia śladu wodnego zastosowano metodę łańcucha sumującego¹³.

¹³ A.Y. Hoekstra, Understanding the water footprint of factory farming, Farm Animal Voice 180 (2011), 14–15.

Przeanalizowano szczegółowo proces produkcyjny pasty owocowej, a poszczególne etapy tego procesu zostały przedstawione na rysunku 2. Dodatkowo przeprowadzono analizę bilansu masowego surowców wykorzystanych do produkcji past, opierając się na konkretnej recepturze, co zostało szczegółowo przedstawione w tabeli 6. W ramach tego badania zidentyfikowano konkretne miejsca zużycia wody. Analiza bilansu masowego surowców pozwoliła na dokładne zrozumienie proporcji i ilości składników użytych w procesie produkcji pasty owocowej. To podejście umożliwia pełniejsze zrozumienie efektywności i zrównoważenia procesu produkcyjnego. Identyfikacja miejsc zużycia wody pozwoliła na skoncentrowanie uwagi na konkretnych punktach, gdzie zużycie wody jest istotne.

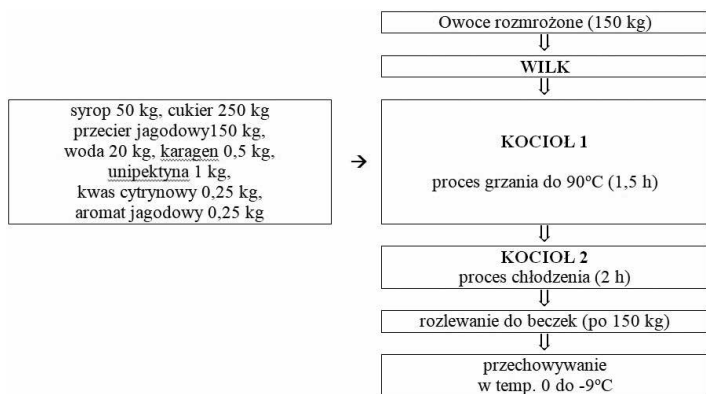


Rysunek 2. Etapy cyklu produkcyjnego

Tabela 6. Bilans masowy produkcji pasty owocowej w jeden cykl produkcyjny

Rodzaj pasty	jagodowa z cząstkami	jagodowa z cząstkami	wiśniowa homogenizowana	truskawkowa homogenizowana
składniki [%]				
owoce mrożone/ przecier	31,78	31,80	19,27	31,15
cukier	52,97	53,06	49,95	51,92
syrop glukozowo-fruktozowy	10,59	10,54	9,99	10,38
woda	4,24	4,18	8,56	4,15
dodatki funkcjonalne	0,11	0,11	9,28	0,00
dodatki funkcjonalne	0,21	0,21	0,71	0,00
kwas cytrynowy	0,05	0,05	2,00	2,08
aromat	0,05	0,05	0,25	0,31
produkt końcowy [kg]				
pasta	440	525	144	522

Wyznaczono strukturę wielkość zużycia wody na mycie, związane z poszczególnymi, procesami tj.: rozdrabnianiem, przecieraniem, homogenizacją, pasteryzacją. Badania śladu wodnego past owocowych prowadzono przez kolejne cykle produkcyjne w okresie 9 miesięcy. Każdy cykl był monitorowany pod kątem zużycia wody w procesach jednostkowych wchodzących w ich skład. Jako przykład analizy przedstawiono zbadanie produkcji pasty jagodowej. Zmierzone zużycie wody dla różnych cykli produkcyjnych, uwzględniając różne ilości wejściowych składników zgodnie z harmonogramem produkcji. Na rysunku 3 przedstawiono przykładowy schemat produkcji dla wsadu 150 kg owoców jagody w jednym kotle. To podejście pozwala na dokładne monitorowanie i analizę zużycia wody w procesie produkcyjnym, co jest niezbędne dla podejmowania skutecznych działań mających na celu optymalizację procesów i ograniczenie śladu wodnego.



Rysunek 3. Schemat produkcji pasty jagodowej dla wsadu 150 kg owoców

W analizowanym procesie technologicznym woda pełni dwie główne funkcje: jest składnikiem procesu oraz używana jest do mycia urządzeń produkcyjnych. Ilość zużywanej wody do mycia różnych urządzeń przedstawia się następująco: wilk – około 50 litrów, kocioł 1 – około 50–100 litrów, kocioł 2 – około 50–100 litrów, homogenizator (po procesie homogenizacji półproduktów i dodatków) – około 50 litrów, oraz wiaderka (5 sztuk) – około 50 litrów (5 po 10 litrów). Dla wyprodukowania 440 kg pasty jagodowej (dla jednego kotła, czyli wsadu 150 kg owoców) zużyto 654 litry wody. Natomiast dla cyklu produkcyjnego składającego się z dwóch wsadów jagody po 150 kg (czyli 300 kg) uzyskano 1008 kg pasty jagodowej, zużywając 904 litry wody. Te dane pozwalają na precyzyjne monitorowanie zużycia wody w poszczególnych etapach procesu produkcyjnego, co może stanowić punkt wyjścia do ewentualnych działań optymalizacyjnych związanych z oszczędzaniem wody. Na podstawie zebranych danych dotyczących zużycia wody i ilości wyprodukowanych produktów oraz zastosowanej metody łańcucha sumującego dokonano wyznaczenia śladu wodnego dla poszczególnych etapów procesu. Bez klasyfikacji rodzaju śladu, uwzględniając przy tym ilość cykli pomiarowych oraz masę wykorzystanych owoców w jednym cyklu, otrzymane wyniki zostały przedstawione w tabeli 7.

Tabela 7. Wyznaczenie śladu wodnego dla poszczególnych technologii past owocowych

Ilość cykli produkcyjnych	Ilość pasty owocowej [kg]	Zużycie wody [l]	Wskaźnik śladu wodnego [l/kg]	WF _{st} [l/kg]
Pasta jagodowa				
1	440	654	1,49	0,84
2	1 008	940	0,90	
8	4 218	2 870	0,68	
4	1 968	1 366	0,69	
7	3 690	2 725	0,74	
2	1 050	905	0,86	
3	1 590	1 185	0,75	

Pasta wiśniowa				
2	288	357	1,24	0,97
1	144	176	1,22	
4	576	257	0,45	
Pasta truskawkowa				
1	522	249	0,48	0,48

Ze względu na zróżnicowanie częstotliwości rzeczywistej produkcji poszczególnych rodzajów past owocowych w Zakładzie (w czasie prowadzenia badań), najwięcej pomiarów dokonano dla pasty jagodowej. Średnie wartości WF dla procesu produkcji past owocowych mieszczą się w zakresie od 0,48 do 0,97 l/kg produktu (tabela 7).

Podsumowanie i wnioski

Obserwuje się globalny trend rosnącego zapotrzebowania na surowce i źródła energii, głównie z powodu procesu urbanizacji. To zjawisko stawia przed społeczeństwami kluczowe wyzwanie efektywnego i zrównoważonego wykorzystywania zasobów. W kontekście nowych i istniejących technologii spożywczych istotne jest podejście międzysektorowe, aby sprostać rosnącemu zapotrzebowaniu. Jednym z głównych wyzwań dla przyszłych społeczeństw jest staranne zarządzanie zasobami, zwłaszcza w kontekście ograniczania zużycia wody i energii. Bezpośrednim efektem wzrostu populacji na świecie jest ciągły wzrost zużycia wody. Naukowcy już teraz alarmują, że obecnie zużywamy więcej wody, niż jesteśmy w stanie zrównoważyć, a zasoby te są ograniczone i mogą się wyczerpać. Zidentyfikowanie obszarów o największym zapotrzebowaniu może przyczynić się do opracowania skutecznych metod zmniejszających zużycie zasobów. To wieloaspektowe zagadnienie wymaga interdyscyplinarnego podejścia. W tym kontekście ślad wodny staje się istotnym wskaźnikiem oceny zużycia wody, pozwalając na identyfikację obszarów wymagających szczególnej uwagi i podejścia zasobooszczędnego.

W kontekście globalnym istnieje potrzeba skupienia się nie tylko na zapewnieniu wystarczającej ilości żywności i wody dla obecnych pokoleń, ale także na dbaniu o zrównoważone metody produkcji i konsumpcji, aby przyszłe pokolenia również miały dostęp do tych zasobów. Odpowiedzialne gospodarowanie zasobami naturalnymi, minimalizacja strat żywnościowych, promowanie zrównoważonych praktyk rolniczych i ograniczanie wpływu produkcji żywności na środowisko to ważne elementy budowania bardziej zrównoważonego systemu żywnościowego. Warto również podkreślić rolę edukacji i świadomości społecznej w zakresie właściwego odżywiania, zrównoważonego rolnictwa oraz ochrony zasobów wodnych. Działania podejmowane na poziomie jednostek, społeczności, a także przez instytucje i państwa, są istotne dla osiągnięcia celów związanych z równym dostępem do zdrowej żywności i wody dla wszystkich.

W niniejszym artykule przedstawiono problem niedoborów wody w przemyśle spożywczym, związanych ze zmianami klimatycznymi. Racjonalne zarządzanie zasobami wodnymi staje się konieczne dla zapewnienia trwałości branży spożywczej. Wszystkie ogniwa produkcji muszą oszczędzać wodę, aby uniknąć wyczerpania zasobów. Dokładna analiza rzeczywistego zużycia wody w badanych technologiach jest niezbędna do określenia struktury zapotrzebowania. Analiza śladu wodnego produktu mleczarskiego (lodów)

podkreśla wysokie zapotrzebowanie na wodę w tej produkcji. Szczególnie interesujący jest fakt, że, pomimo wysokiego zużycia wody w produkcji, szary ślad wodny stanowi niewielki udział w całkowitym śladzie. To może sugerować, że składniki chemiczne i zanieczyszczenia nie mają wpływu na ślad wodny produktów mleczarskich.

Pomiary zużycia wody podczas produkcji pasty jagodowej, wiśniowej i truskawkowej przeprowadzono w warunkach rzeczywistych, uwzględniając jednocześnie wielkość produkcji i wartość cykli produkcyjnych. Ślad wodny past owocowych, związany wyłącznie z procesem produkcji, został określony doświadczalnie. Eksperymentalne określenie śladu wodnego dla past owocowych może być unikalnym wkładem w literaturę naukową, zwłaszcza że dotychczas brakowało podobnych obliczeń w odniesieniu do tego konkretnego rodzaju produktu spożywczego. Warto zauważyć, że ilość cykli produkcyjnych wpływała na wielkość śladu wodnego, co może być ważnym czynnikiem do uwzględnienia w optymalizacji procesów produkcyjnych. Interesujące jest również, że najmniejszy ślad wodny występował przy przekroczeniu czterech cykli produkcyjnych. Analiza wykazała, że ślad wodny procesu produkcji pasty zależy w dużym stopniu od wielkości produkcji. W miarę wzrostu produkcji wskaźnik WF maleje, co można przypisać mniejszemu zużyciu wody do mycia sprzętu produkcyjnego. Związane jest to z mniejszym szarym śladem wodnym. Porównując średnie wartości WF dla wytwarzania lodów (od 8,2 do 10,62 l/kg produktu) oraz past owocowych (od 0,48 do 0,97 l/kg produktu), można stwierdzić, że produkcja past owocowych jest procesem, w którym pobór wody jest znacznie mniejszy w porównaniu do produkcji lodów. Sugeruje to, że proces przygotowania past owocowych jest mniej zasobokonsumpcyjny. Warto jednak pamiętać, że WF to jedna z wielu miar oceniających zrównoważoność produkcji i konsumpcji. Oprócz zużycia wody istotne są także inne czynniki, takie jak emisje gazów cieplarnianych, zużycie energii, ilość odpadów czy oddziaływanie na środowisko naturalne. Dlatego kompleksowa ocena wymaga uwzględnienia wielu aspektów produkcji.

Zaprezentowane zostało kompleksowe spojrzenie na problematykę śladu wodnego w kontekście różnych sektorów i produktów spożywczych. Zastosowanie różnych metodologii analizy pozwala na bardziej wszechstronne zrozumienie wpływu produkcji na zasoby wodne. Stwierdzono, że wartość śladu wodnego danego produktu rolno-spożywczego może się różnić w zależności od zakresu badawczego i warunków klimatycznych, co podkreśla istotność uwzględniania lokalnych warunków i specyfiki produkcji. Warto zauważyć, że różnice w WF produktów końcowych są zróżnicowane w zależności od rodzaju składnika i zastosowanej technologii. Natomiast, niezależnie od systemu produkcji, największy wpływ na całkowity ślad wodny produktów mleczarskich ma zielony ślad, może to stanowić istotne wnioski dla sektorów produkcji w kontekście działań na rzecz zrównoważonej produkcji. Warto podkreślić, że przeprowadzenie pomiarów w warunkach rzeczywistych stanowi ważny krok w kierunku precyzyjnego zrozumienia rzeczywistego zużycia wody w procesie produkcji. Ostateczne wyniki eksperymentu mogą dostarczyć informacji o efektywności i ewentualnych obszarach, gdzie można wprowadzić poprawki mające na celu oszczędność wody. W efekcie zdobyta wiedza może posłużyć jako punkt wyjścia do opracowania strategii oszczędzania wody w przemyśle spożywczym.

Skoncentrowanie się na racjonalnym i efektywnym wykorzystywaniu zasobów wodnych staje się priorytetem dla przemysłu rolno-spożywczego. Działania w zakresie ochrony środowiska, zwłaszcza podejmowane w celu oszczędnego gospodarowania zasobami wody, są niezbędne. Przedsiębiorstwa działające w sektorze rolno-spożywczym muszą być świadome konieczności zarządzania wodą w sposób zrównoważony, uwzględniający potrzeby współczesnej produkcji oraz ochronę środowiska.

Część II

**KIERUNKI EFEKTYWNEGO
ZAGOSPODAROWANIA
BIOMASY I ODPADÓW**

Nowoczesne metody pozyskiwania ekstraktów bogatych w związki fenolowe z materiału roślinnego z przemysłu winiarskiego

Zofia Hordyjewicz-Baran¹, Tomasz Wasilewski², Magdalena Zarębska¹,
Natalia Stanek-Wandzel¹, Ewa Zajszy-Turko¹

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”*

²*Uniwersytet Radomski im. K. Pułaskiego*

Wprowadzenie

W ostatnich latach można zaobserwować znaczące zwiększanie ilości biomasy odpadowej, generowanej przez nieustannie rozwijający się przemysł spożywczy i rolnictwo. W zależności od specyfiki materiału roślinnego biomasa odpadowa może zawierać wiele cennych substancji chemicznych. Aktualnie prowadzony jest szereg prac mających na celu głównie opracowanie skutecznych metod analitycznych, pozwalających na szybkie i wiarygodne charakteryzowanie składu takiego materiału. W dalszej kolejności uwaga naukowców koncentruje się na opracowaniu różnego rodzaju technologii pozwalających na wydobywanie cennych substancji chemicznych z biomasy odpadowej. Pozyskiwane w ten sposób substancje znajdują docelowe zastosowanie w różnego rodzaju produktach, między innymi w środkach spożywczych, farmaceutycznych, kosmetykach czy detergentach. Warty uwagi jest także fakt, że niejednokrotnie proces wyizolowania z materiału roślinnego komponentów charakteryzuje się wysoką opłacalnością, a pozyskane w ten sposób substancje są bardzo konkurencyjne pod względem ceny¹.

Tematyka pozyskiwania cennych komponentów z materiału roślinnego bardzo mocno rozwija się w przemyśle związanym z uprawą winorośli i produkcją wina². Z jednej strony, materiał roślinny powstający podczas uprawy winorośli zawiera szereg cennych komponentów. Z drugiej strony, nieustanny rozwój branży winiarskiej i co za tym idzie, zwiększanie areału upraw winorośli wpływa na generowanie coraz to większej ilości odpadowej biomasy³. Zmieniający się klimat oraz pojawiające się nowe odmiany winorośli sprawiają, że winnice zakładane są i rozwijane w nowych regionach świata. Przykładem może być znaczący rozwój obserwowany w ostatnich latach w Polsce⁴.

Pozyskiwanie cennych komponentów z materiału roślinnego z winnic wymaga zastosowania odpowiedniej technologii. W zależności od sposobu przetwarzania biomasy możliwe są do pozyskania różne substancje i znacząco zmienia się także wydajność poszczególnych procesów. W niniejszej pracy zaprezentowano state-of-the-art z zakresu metod ekstrakcji stosowanych do izolowania cennych substancji z materiałów roślinnych powstających przy produkcji wina. Zostaną omówione nowe techniki, które

¹ N. Mirabella, V. Castellani, S. Sala, Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review, *Journal of Cleaner Production* 65 (2014), 28–41.

² T. Ilyas, P. Chowdhary, D. Chaurasia, E. Gnansounou, A. Pandey, P. Chaturvedi, Sustainable green processing of grape pomace for the production of value-added products: an overview, *Environmental Technology & Innovation* 23 (2021), 101592.

³ T. Florindo, A.I. Ferraz, A.C. Rodrigues, L.J.R. Nunes, Residual biomass recovery in the wine sector: creation of value chains for vine pruning, *Agriculture* 12 (2022), 670.

⁴ C. Koźmiński, A. Mąkosza, B. Michalska, J. Nidzgorzka-Lencewicz, Thermal conditions for viticulture in Poland, *Sustainability* 12 (2020), 5665.

następnie zostaną skonfrontowane z tradycyjnym rodzajem ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Uzyskane rezultaty będą stanowić cenną wskazówkę dla osób projektujących procesy technologiczne, ukierunkowane na opracowywanie produktów charakteryzujących się wysoką jakością.

Składniki obecne w ekstraktach pozyskiwanych z odpadów z winnic

Owoce winorośli zawierają w swoim składzie szereg różnego rodzaju substancji, między innymi: cukry, witaminy z grupy A, B1, B2, C, garbniki oraz pektyny. Z kolei zawarte w owocach pestki są bogate w katechiny, antocyjany, kwasy fenolowe, lipidy i białka⁵.

Szczególnie wartościową grupą związków znajdujących się w materiale roślinnym z winnic są bez wątpienia związki fenolowe⁶. Substancje te można podzielić na dwie grupy: flawonoidy (np. antocyjany, flawanole, flawanony, flawonole, flawonony, izoflawony) i nieflawonoidy (np. kwasy fenolowe, stylbeny, kumaryny, lignany i garbniki). O ich aktywności decyduje głównie budowa chemiczna, zwłaszcza liczba i położenie grup hydroksylowych oraz obecność pierścienia aromatycznego⁷. Dzięki obecności tych związków ekstrakty wykazują wiele pożądanych właściwości, takich jak działanie przeciwutleniające, przeciwzapalne, przeciwbakteryjne i chroniące przed promieniowaniem UV⁸. Ekstrakty bogate w związki fenolowe (tzw. ekstrakty fenolowe) mogą być więc interesującym źródłem do przygotowania nowych rodzajów produktów.

Obecność zwłaszcza związków fenolowych sprawia, że winogrona były szeroko badane ze względu na ich potencjalny korzystny wpływ na zdrowie człowieka. Badania wykazały, że odmiany winogron różnią się pod względem zawartości substancji fenolowych i tym samym swoich zdolności przeciwutleniających. Ponadto wykazano, że na właściwości antyutleniające duży wpływ ma rodzaj materiału roślinnego, z którego pozyskano ekstrakt. W prowadzonych pracach analizowano głównie materiał roślinny w postaci liści, skórek i nasion z owoców winorośli^{9,10,11,12}.

Techniki stosowane do przetwarzania materiału roślinnego z winnic

Ekstrakcja ciało stałe – ciecz (solid–liquid extraction, SLE)

Najpopularniejszą, stosowaną od wielu lat metodą pozyskiwania składników fenolowych z materiału roślinnego jest ekstrakcja ciało stałe – ciecz (SLE). Polega ona na zaaplikowaniu rozpuszczalnika i wymieszaniu ze stałą biomasą. Składniki aktywne rozpuszczając się w rozpuszczalniku, zostają

⁵ I. Šikuten, P. Štambuk, Ž. Andabaka, I. Tomaz, Z. Marković, D. Stupić, E. Maletić, J.K. Kontić, D. Preiner, Grapevine as a rich source of polyphenolic compounds, *Molecules* 25 (2020), 5604.

⁶ I. Kusumawati, G. Indrayanto, Natural antioxidants in cosmetics, *Studies in Natural Products Chemistry* 40 (2013), 485–505.

⁷ D.J.L. Cherubim, C.V.B. Martins, L.O. Fariña, R.A.S. Lucca, Polyphenols as natural anti-oxidants in cosmetics applications, *Journal of Cosmetic Dermatology* 19 (2020), 33–37.

⁸ A. Munin, F. Edwards-Lévy, Encapsulation of natural polyphenolic compounds: a review, *Pharmaceutics* 3 (2011), 793–829.

⁹ M. Kupe, N. Karatas, M.S. Unal, S. Ercisli, M. Baron, J. Sochor, Phenolic composition and antioxidant activity of peel, pulp and seed extracts of different clones of the turkish grape cultivar 'Karaerik', *Plants* 10 (2021), 2154.

¹⁰ M.L. Soto, E. Falqué, H. Domínguez, Relevance of natural phenolics from grape and derivative products in the formulation of cosmetics, *Cosmetics* 2 (2015), 259–276.

¹¹ D.F. Maluf, M.M. Gonçalves, R.W.O. D'Angelo, A.B. Girassol, A.P. Tulio, Y.M. Pupo, P.V. Farago, Cytoprotection of antioxidant biocompounds from grape pomace: further exfoliant phytoactive ingredients for cosmetic products, *Cosmetics* 5 (2018), 46.

¹² I. Hoss, H.N. Rajha, R.E. Khoury, S. Youssef, M.L. Manca, M. Manconi, N. Louka, R.G. Maroun, Valorization of wine-making by-products' extracts in cosmetics, *Cosmetics* 8 (2021), 109.

przeniesione z fazy stałej do fazy ciekłej. Następnie oddziela się fazę ciekłą i wyodrębnia tym samym pożądane związki fenolowe. Metoda ta jest powszechnie stosowana do odzyskiwania związków fenolowych z matrycy roślinnej¹³.

Struktura związków fenolowych znacząco wpływa na ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Dobierając odpowiedni rozpuszczalnik (ekstrahent), można więc wpływać na wydajność procesu¹⁴.

Najwyższą skuteczność w odzyskiwaniu związków fenolowych wykazują rozpuszczalniki organiczne. Przykładowo wykorzystywane są takie substancje jak: etanol, octan etylu, aceton czy też metanol. Ze względu na duże obciążenie środowiska, toksyczność czy wysoki koszt, często stosowane są mieszaniny rozpuszczalników organicznych z wodą¹⁵. Przykładem może być wykorzystanie mieszaniny metanolu lub etanolu i wody do ekstrakcji związków fenolowych z czerwonych winogron^{16,17}. W dotychczasowych pracach analizowano wpływ układów rozpuszczalników (metanol i etanol) na wydajność ekstrakcji związków fenolowych ogółem, flawonoidów ogółem i poszczególnych fenoli, a także na zdolność przeciwutleniającą ekstraktów uzyskanych z wyłóków winogronowych i ich składników (szypułki, skórki i nasiona)¹⁸. Lapornik i wsp. porównali ekstrakty metanol/woda i etanol/woda, przygotowane z roślinnych produktów ubocznych, i stwierdzili, że układ metanol/woda był najbardziej skuteczny w odzyskiwaniu produktów z naturalnych matryc. Ekstrakty dwuskładnikowe z wyłóków winogronowych miały siedmiokrotnie wyższe wartości stężenia składników aktywnych niż ekstrakty wodne¹⁹.

W pracach Maluf i wsp. wykorzystywano układy zawierające w swoim składzie aceton. Wyniki porównywano do układów z innymi rozpuszczalnikami²⁰. Porównano m.in. skuteczność ekstrakcji związków fenolowych z wyłóków *Vitis labrusca* L. przy użyciu różnych mieszanin rozpuszczalników. Aceton:woda (75:25) zapewnił najwyższą wydajność ekstrakcji (190 mg/g) polifenoli w porównaniu do metanolu:wody (75:25, 100 mg/g), acetonu (100%, 90 mg/g), etanolu (100%, 50 mg/g), etanolu:wody (75:25, 20 mg/g) i metanolu (100%, 20 mg/g). Różnorodność właściwości fizycznych różnych materiałów organicznych generowanych podczas procesów winifikacji skłoniła do optymalizacji procedur ekstrakcji przy użyciu alternatywnych rozpuszczalników.

¹³ L. Le Wen, Z. Zhanga, D.W. Sunb, S.P. Sivagnanama, B.K. Tiwaria, Combination of emerging technologies for the extraction of bioactive compounds, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 60 (2020), 1826–1841.

¹⁴ N. Babbar, H.S. Oberoi, S.K. Sandhu, V.K. Bhargav, Influence of different solvents in extraction of phenolic compounds from vegetable residues and their evaluation as natural sources of antioxidants, *Journal of Food Science and Technology* 51 (2014), 2568–2575.

¹⁵ O.R. Alara, N.H. Abdurahman, C.I. Ukaegbu, Extraction of phenolic compounds: A review, *Current Research in Food Science* 4 (2021), 200–214.

¹⁶ J.L. Martínez Vidal, A. Belmonte Vega, A. Garrido Frenich, F.J. Egea Gonzalez, F.J. Arrebola Liebanas, Determination of fifteen priority phenolic compounds in environmental samples from Andalusia (Spain) by liquid chromatography–mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379 (2004), 125–130.

¹⁷ N. Negro, L. Tommasi, A. Miceli, Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts, *Bioresource Technology* 87 (2003), 41–44.

¹⁸ S. Agustín-Salazar, L.A. Medina-Juárez, H. Soto-Valdez, F. Manzanares-López, N. Gámez-Meza, Influence of the solvent system on the composition of phenolic substances and antioxidant capacity of extracts of grape (*Vitis vinifera* L.) marc, *Australian Journal of Grape and Wine Research* 20 (2014), 208–213.

¹⁹ B. Lapornik, M. Prošek, A.G. Wondra, Comparison of extracts prepared from plant by-products using different solvents and extraction time, *Journal of Food Engineering* 71 (2005), 214–222.

²⁰ J.M. Cruz, H. Domínguez, J.C. Parajó, Assessment of the production of antioxidants from winemaking waste solids, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (2004), 5612–5620.

W przypadku materiałów roślinnych pochodzących z winnic zawierających dużą ilość lipidów wykazano, że najwyższą skuteczność uzyskano przy zastosowaniu octanu etylu [11]. Rozpuszczalnik ten charakteryzuje się względnie niską polarnością²⁰. Z kolei Vatai i wsp. porównali ekstrahenty zawierające różne stężenia acetonu, octanu etylu i etanolu. Stwierdzono, że ekstrahent z 50% acetonu wykazywał najwyższą skuteczność w odzyskiwaniu związków fenolowych²¹.

Porównanie przydatności różnych rozpuszczalników do ekstrakcji ciała stałe – ciecz wykazało, że względnie wysoką wydajność odzyskiwania związków fenolowych zapewniają układy wodno-alkoholowe. Wadą takiego rozwiązania jest jednak brak wysokiej selektywności dla różnych klas związków fenolowych obecnych w materiale roślinnym^{18,22,23}.

Stosowanie rozpuszczalników organicznych jest bardzo popularne w procesie ekstrakcji, jednak ograniczenia prawne dotyczące zużytych rozpuszczalników i ograniczenia dotyczące stosowania konwencjonalnych rozpuszczalników organicznych stają się coraz bardziej rygorystyczne, zwłaszcza w branży spożywczej, kosmetycznej i farmaceutycznej. Dodatkowo stosowanie łatwopalnych i drogich rozpuszczalników jest ograniczeniem dla ekstrakcji przemysłowej.

Baron i wsp. badali ekstrakcję materiału ze skórki czerwonych winogron przy użyciu wody w różnych temperaturach. Wyniki wskazały, że ekstrakcja wodna przeprowadzona w warunkach ogrzewania była łatwą, tanią i przyjazną dla środowiska metodą ekstrakcji niektórych klas polifenoli i może mieć zastosowanie przemysłowe dla ekstraktów o działaniu przeciwzapalnym²⁴.

Określenie odpowiedniego ekstrahentu do pozyskiwania wszystkich rodzajów związków fenolowych z materiału roślinnego z winnic jest bez wątpienia zadaniem trudnym, jednakże dobranie systemu rozpuszczalników, które nie powodują degradacji związków fenolowych, jest już wyborem odpowiednim. Oprócz rodzaju i stężenia rozpuszczalnika należy także brać pod uwagę takie parametry jak: temperatura wrzenia, reaktywność, lepkość, stabilność, względy bezpieczeństwa, możliwość ponownego użycia oraz kompatybilność legislacyjna w kontekście dalszego zastosowania wyodrębnionych związków fenolowych (np. wykorzystanie w produktach spożywczych, kosmetycznych)²⁵. Szczególnie istotnymi parametrami, wpływającymi na wydajność procesów, są czas i temperatura. W większości przypadków zwiększenie czasu i temperatury sprzyja rozpuszczalności związków fenolowych. Jednak substancje te mogą ulegać degradacji lub niepożądanym reakcjom, takim jak utlenianie enzymatyczne w wyniku wydłużenia czasu i podniesienia temperatury ekstrakcji. Zwiększenie stosunku rozpuszczalnika do próbki sprzyja ekstrakcji fenoli z próbek roślinnych, ale wskazane jest określenie optymalnego stosunku, aby zminimalizować wpływ rozpuszczalnika i nasycenia fenoli. Castillo-Muñoz i wsp. w swoich pracach wykazali, że optymalny czas

²¹ T. Vatai, M. Skerget, Z. Knez, S. Kareth, M. Wehowski, E. Weidner, Extraction and formulation of anthocyanin-concentrates from grape residues, *Journal Supercritical Fluids* 45 (2008), 32–36.

²² G. Spigno, D.M. de Faveri, Antioxidants from grape stalks and marc: Influence of extraction procedure on yield, purity and antioxidant power of the extracts, *Journal of Food Engineering* 78 (2007), 793–801.

²³ B. Lapornik, M. Prošek, A. Golc Wondra, Comparison of extracts prepared from plant by-products using different solvents and extraction time, *Journal of Food Engineering* 71 (2005), 214–222.

²⁴ G. Baron, G. Ferrario, C. Marinello, M. Carini, P. Morazzoni, G. Aldini, Effect of extraction solvent and temperature on polyphenol profiles, antioxidant and anti-inflammatory effects of red grape skin by-product, *Molecules* 26 (2021), 5454.

²⁵ A. Aires, Phenolics in Foods: Extraction, Analysis and Measurements. Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications. 2017. InTech.

ekstrakcji związków fenolowych z rozdrobnionych wyłtoków wynosi 10 minut dla ekstraktów organicznych oraz 20 minut dla ekstraktów wodnych²⁶. Z kolei Bucic-Kojic i wsp. zoptymalizowali wydajność i kinetykę ekstrakcji związków fenolowych z pestek winogron przy użyciu modelu matematycznego Pelega. Szczególną uwagę zwrócili na temperaturę procesu, wielkość cząstek i stosunek ciała stałego do cieczy. Zaobserwowano, że czas ekstrakcji nie jest istotnym parametrem po 40 minutach procesu²⁷. Biorąc pod uwagę wpływ temperatury na ekstrakcję, najlepsze wyniki uzyskano zwiększając temperaturę do 60°C, ponieważ w tej temperaturze rozpuszczalność ługowanych substancji i współczynnik dyfuzji wzrasta bez zmniejszania stabilności związków fenolowych.

Ekstrakcja w punkcie zmętnienia (cloud-point extraction, CPE)

Jedną z nowszych technik, wykorzystywanych do wyodrębniania związków fenolowych z materiału roślinnego pochodzącego z upraw winorośli, jest ekstrakcja w punkcie zmętnienia (CPE)^{28,29}. Głównymi zaletami CPE w porównaniu z konwencjonalną ekstrakcją ciała stałe – ciecz są zdolność do ekstrakcji i wstępnego zateżnienia docelowego analitu w jednym etapie oraz brak toksycznych rozpuszczalników organicznych.

W procesie ekstrakcji w punkcie zmętnienia rolę ekstrahentu pełnią niejonowe związki powierzchniowo czynne. Istotne są warunki prowadzenia procesu ekstrakcji: stężenie związku powierzchniowo czynnego, dodatek soli oraz temperatura. Ekstrakcja zachodzi w temperaturze zmętnienia, w której roztwór niejonowego związku powierzchniowo czynnego staje się mętny, co skutkuje rozdzieleniem układu na dwie niemieszające się fazy: fazy bogatej w związek powierzchniowo czynny (*surfactant-rich phase*, SRP) i fazy wodnej (*aqueous phase*, AQ). Związki fenolowe (anality) obecne w fazie wodnej (charakteryzującej się dużą objętością) przenikają do fazy bogatej w związki powierzchniowo czynne (SRP). Faza ta cechuje się niewielką objętością. Na tym etapie następuje wstępne zateżnienie związków fenolowych w układzie. W ten sposób uzyskiwana jest niewielka objętość fazy bogatej w związki powierzchniowo czynne (najczęściej rzędu µL), w której stężenie ekstrahowanych związków fenolowych jest względnie wysokie.

Przykładem wykorzystania ekstrakcji w punkcie zmętnienia mogą być prace Vichapong i wsp.³⁰. Autorzy opracowali metodę ekstrakcji w punkcie zmętnienia w oparciu o niejonowy związek powierzchniowo czynny Triton X-114. Temperatura zmętnienia roztworów Triton X-114 wynosi 23°C. Badania prowadzono w wyższych temperaturach z zakresu 35–55°C. Zawartość fenoli wzrastała wraz ze wzrostem temperatury do 45°C. Badano także wpływ czasu inkubacji (5–30 min) w temperaturze 45°C, a największą wartość uzyskano przy czasie ekstrakcji wynoszącym 20 min. Gdy czas ekstrakcji był dłuższy niż 20 minut, powierzchnia piku badanych fenoli zmniejszała się.

²⁶ N. Castillo-Muñoz, S. Gómez-Alonso, E. García-Romero, M.V. Gómez, A.H. Velders, I. Hermosín-Gutiérrez, Flavonol 3-O-glycosides series of *Vitis vinifera* Cv. Petit Verdot red wine grapes, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (2009), 209–219.

²⁷ A. Bucic-Kojic, M. Planinic, S. Tomas, M. Bilić, D. Velić, Study of solid–liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds, *Journal of Food Engineering* 81 (2007), 236–242.

²⁸ J. Zhou, J. Chen, Y. Cheng, D. Li, F. Hu, H. Li, Determination of Prometryne in water and soil by HPLC–UV using cloud-point extraction, *Talanta* 79 (2009), 189–193.

²⁹ A. Santalad, S. Srijaranai, R. Burakham, J.D. Glennon, R.L. Deming, Cloud-point extraction and reversed-phase high-performance liquid chromatography for the determination of carbamate insecticide residues in fruits, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 294 (2009), 1307–1317.

³⁰ J. Vichapong, Y. Santaladchaiyakit, R. Burakham, S. Srijaranai, Cloud-point extraction and reversed-phase high performance liquid chromatography for analysis of phenolic compounds and their antioxidant activity in Thai local wines, *Journal of Food Science and Technology* 51 (2014), 664–72.

Ekstrakcja cieczą w stanie nadkrytycznym (supercritical fluid extraction, SFE)

Ciecz nadkrytyczna to substancja, której temperatura i ciśnienie jednocześnie znajdują się powyżej ich punktu krytycznego. W ostatnich latach można zaobserwować znaczący wzrost zainteresowania wykorzystaniem tego typu cieczy jako medium ekstrakcyjnego³¹.

Szereg prac poświęconych jest zwłaszcza wykorzystaniu do tego celu dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Proces ekstrakcji odbywa się we względnie niskich temperaturach (do ok. 50°C), a głównym czynnikiem ekstrahującym jest sprężony (ok. 300 bar) ditlenek węgla. Po zakończeniu procesu ekstrakcji ditlenek węgla ulatnia się z ekstraktu, a otrzymywane w ten sposób ekstrakty charakteryzują się bardzo wysokim poziomem czystości. W wielu pracach wykazano, że ekstrakcja cieczą w stanie nadkrytycznym (SFE) jest przyjazna dla środowiska. Pozwala uniknąć stosowania dużych ilości toksycznych rozpuszczalników. Ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym jest nietoksyczny, niepalny, ekonomiczny i łatwo dostępny o wysokim stopniu czystości³².

Kluczowym czynnikiem decydującym o efektywności wylugowania związków fenolowych z biomasy odpadowej jest skład medium ekstrakcyjnego. Wykazano, że czysty ditlenek węgla nie pozwala na uzyskiwanie zadawalających rezultatów. Znaczącą poprawę w zakresie efektywności odzysku pożądanych związków odnotowano dla mieszanin ditlenku węgla z acetonitrylem, acetonem, metanolem, eterem etylowym, etanolem i wodą³³. Związki te skutecznie modyfikują polarność medium ekstrakcyjnego i tym samym pozwalają na skuteczne odzyskanie związków fenolowych^{23,32}.

Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami i mikrofalami (ultrasound assisted extraction UAE, microwave assisted extraction MAE)

Ekstrakcje wspomagane ultradźwiękami i mikrofalami (UAE i MAE) obejmują ogrzewanie mieszaniny substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika za pomocą odpowiednio ultradźwięków i energii promieniowania mikrofalowego³⁴. Zabiegi te znacząco skracają czas ekstrakcji i zwiększają ich wydajność. Jest to szczególnie ważne w przypadku stosowania tych rodzajów ekstrakcji do pozyskiwania związków fenolowych z odpadów generowanych przez winnice.

Badania nad wykorzystaniem technik UAE i MAE do odzysku związków fenolowych z pestek winogron i skórki winogron prowadził m.in. Casazza i wsp.³⁵. Zastosowanie wspomaganie mikrofalami podczas ekstrakcji nasion winogron odmian Cabernet-Sauvignon, Shiraz, Sauvignon Blanc i Chardonnay pozwoliło na wyekstrahowanie około 92% wszystkich związków polifenolowych. Uzyskane wyniki były w większości przypadków porównywalne lub lepsze od innej techniki, w której proces ekstrakcji był wspomagany ultradźwiękami³⁶.

³¹ A. Meireles, M. Angela, Supercritical extraction from solid: Process design data (2001–2003), *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7 (2003), 321–330.

³² E.D. Morgan, Natural products supercritical fluid chromatography, Reference Module in Chemistry. In: *Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, Netherlands 2013.

³³ R. Marr, T. Gamse, Use of supercritical fluids for different processes including new developments – a review, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 39 (2000), 19–28.

³⁴ O.R. Alara, N.H. Abdurahman, C.I. Ukaegbu, N.H. Azhari, Vernonia cinerea leaves as the source of phenolic compounds, antioxidants, and anti-diabetic activity using microwave-assisted extraction technique, *Industrial Crops and Products* 122 (2018), 533–544.

³⁵ A.A. Casazza, B. Aliakbarian, S. Mantegna, G. Cravotto, P. Perego, Extraction of phenolics from *Vitis vinifera* wastes using non-conventional techniques, *Journal of Food Engineering* 100 (2010), 50–55.

³⁶ I. Ignat, I. Volf, V.I. Popa, A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables, *Food Chemistry* 126 (2011), 1821–1835.

Porównanie metod ekstrakcji UAE i MAE z metodami konwencjonalnymi wykazało, że proces UAE był znacznie szybszy niż konwencjonalne procedury, takie jak ekstrakcja ciało stałe – ciecz. Wynika to z faktu, że wspomaganie ultradźwiękami zwiększa powierzchnię styku pomiędzy fazą stałą i cieczą w wyniku zmniejszania rozmiaru cząstek. Ponadto kawitacja akustyczna powoduje rozpad ścianek komórkowych w wyłokach, zwiększając transfer masy i ułatwiając dostęp rozpuszczalnika do zawartości poszczególnych komórek³⁷. Z drugiej strony MAE wykorzystuje energię mikrofalową do podgrzewania polarnych rozpuszczalników w kontakcie z pozostałościami organicznymi z przemysłu winiarskiego (nasiona winogron, skórki winogron itp.), skracając zarówno czas ekstrakcji, jak i zużycie rozpuszczalnika. Jednakże MAE przeprowadza się w wysokich temperaturach (110–150°C), co znacząco może wpływać na degradację związków fenolowych i utratę ich właściwości antyutleniających³⁸.

Metoda przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikowej (accelerated solvent extraction, ASE)

W metodzie tej ekstrakcję związków fenolowych z materiału roślinnego wykonuje się przy wykorzystaniu względnie małej ilości rozpuszczalnika w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem³⁹. Zakres najczęściej stosowanych ciśnień waha się od około 3 do około 20 MPa, a temperatur od około 40 do 200°C. Parametry te mają na celu ułatwienie desorpcji i rozpuszczanie cząsteczek związków fenolowych w rozpuszczalnikach.

W pracach prowadzonych nad optymalizacją przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikowej wykorzystywano różne układy binarne ekstrahentów³⁹. Stwierdzono, że rozpuszczalniki binarne, takie jak metanol–woda lub etanol–woda, są bardziej wydajne i przyjazne dla środowiska niż same czyste rozpuszczalniki organiczne⁴⁰. Rozpuszczalniki ekstrakcyjne, w tym woda, które są nieskuteczne w ekstrakcji fitochemikaliów w niskich temperaturach, mogą być znacznie bardziej wydajne w podwyższonych temperaturach i przy podwyższonym ciśnieniu. Ju i Howard wykazali, że proces wysokotemperaturowy (80–100°C) przy użyciu zakwaszonej wody był tak samo skuteczny jak zakwaszony 60% metanol w ekstrakcji antocyjanów ze skórek winogron⁴¹.

W innych pracach wysokie wydajności polifenoli ogółem i flawonoidów ogółem ze skórek winogron odmiany Pinot Noir uzyskano, pracując w temperaturze 150°C. Jednakże stwierdzono, że flawonoidy mają tendencję do degradacji, gdy czas ekstrakcji wydłuża się (ponad 210 minut)³⁵. Pineiro i wsp. wykazali, że ekstrakcja pestek winogron przyspieszoną metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej przy użyciu metanolu jako rozpuszczalnika daje odzysk katechiny i epikatechiny znacznie wyższy niż mieszanie magnetyczne lub ekstrakcja wspomaganą ultradźwiękami⁴².

³⁷ I. Novak, P. Janeiro, M. Seruga, A.M. Oliveira-Brett, Ultrasound extracted flavonoids from four varieties of Portuguese red grape skins determined by reverse-phase high-performance liquid chromatography with electrochemical detection, *Analytica Chimica Acta* 630 (2008), 107–115.

³⁸ A. Liaqid, R.F. Guerrero, E. Cantos, M. Palma, C.G. Barroso, Microwave assisted extraction of anthocyanins from grape skins, *Food Chemistry* 124 (2011), 1238–1243.

³⁹ A. Nieto, F. Borrull, E. Pocurull, R.M. Marce, Pressurized liquid extraction: a useful technique to extract pharmaceuticals and personal-care products from sewage sludge, *Trends in Analytical Chemistry* 29 (2010), 752–764.

⁴⁰ M. Plaza, C. Turner, Pressurized hot water extraction of bioactives, *Trends in Analytical Chemistry* 171 (2015), 39–54.

⁴¹ Z.Y. Ju, L.R. Howard, Effects of solvent and temperature on pressurized liquid extraction of anthocyanins and total phenolics from dried red grape skin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (2003), 5207–5213.

⁴² Z. Piñeiro, M. Palma, C.G. Barroso, Determination of catechins by means of extraction with pressurized liquids, *Journal of Chromatography A* 1026 (2004), 19–23.

Ekstrakcja wspomagana elektrycznie (pulsed electric field, PEF)

Inną techniką ekstrakcji wykorzystywaną do odzyskiwania związków fenolowych z materiału roślinnego z winnic jest ekstrakcja wspomagana elektrycznie. Boussetta i wsp. wykazali, że ekstrakcja skórek winogron Chardonnay przy użyciu pulsacyjnego pola elektrycznego (PEF), a w szczególności wyładowania elektrycznego wysokiego napięcia (HVED), pozwoliła na przyspieszoną kinetykę ekstrakcji substancji rozpuszczalnych i polifenoli w wodzie o temperaturze 20°C⁴³.

Ekstrakcja enzymatyczna (enzyme-assisted extraction, EAE)

Ekstrakcja wspomagana enzymami (EAE) to obecnie technika wykorzystująca zdolność enzymów do rozkładania ściany komórkowej w celu zapewnienia przepływu zawartości cytoplazmy do płynu ekstrakcyjnego takiego jak woda⁴⁴. Enzymy stosowane podczas EAE są zdolne do rozbijania i osłabiania ścian komórkowych, odsłaniając ich zawartość komórkową do ekstrakcji. Zwiększa to znacząco szansę na ekstrakcję związków fenolowych z takich próbek. W badaniach dotyczących ekstrakcji związków fenolowych z biomasy winogronowej wykazano wysoką wydajność procesu, zwłaszcza w przypadku wykorzystania następujących enzymów: cellulast, pectinex i novoferm⁴⁵. Inne badania wykazały podobną tendencję, sugerując, że EAE należy uznać za alternatywną technikę ulepszonej ekstrakcji związków fenolowych związanych z węglowodanami zawartymi w biomasie pochodzącej z winnic⁴⁶. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że metoda jest przyjazna dla środowiska, głównie ze względu na zastosowanie wody jako rozpuszczalnika zamiast rozpuszczalników organicznych. Co więcej, jest to jedna z najnowszych technik ekstrakcji, która wzbudziła duże zainteresowanie w związku z niedawną kampanią na rzecz stosowania przyjaznych dla środowiska technik laboratoryjnych.

Ekstrakcja pożyczkowa (loan chemical extraction, LCE)

Opisane powyżej techniki ekstrakcji pozwalają na wytwarzanie nowych typów surowców kosmetycznych, bogatych w związki fenolowe. Jednakże ich odbiorcy: firmy wytwarzające produkty spożywcze lub kosmetyczne, a w konsekwencji konsumenci, nadal poszukują nowych rozwiązań, zasadnych z punktu widzenia ekonomicznego czy też możliwości eliminacji medium ekstrakcyjnego. Szczególnie ważne jest, aby w surowcu (ekstrakcie) wyeliminować lub ograniczyć niepożądane komponenty, np. często stosowany alkohol etylowy lub glikol propylenowy.

W przypadku branży kosmetycznej względnie korzystnym w tym zakresie rozwiązaniem jest ekstrakcja nadkrytycznym ditlenkiem węgla – uzyskiwane ekstrakty pozbawione są jakichkolwiek niepożądanych substancji. Jednakże wprowadzanie takich ekstraktów do kosmetyków jest utrudnione i niejednokrotnie koszt wytwarzanych w ten sposób ekstraktów jest dość wysoki. Powoduje to, że w kosmetykach stosowane jest względnie niskie stężenie takich ekstraktów⁴⁷.

⁴³ N. Boussetta, N. Lebovka, E.N. Vorobiev, H. Adenier, C. Bedel-Cloutour, J.L. Lanoisellé, Electrically assisted extraction of soluble matter from chardonnay grape skins for polyphenol recovery, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (2009), 1491–1497.

⁴⁴ M. Puri, D. Sharma, C.J. Barrow, Enzyme-assisted extraction of bioactives from plants, *Trends in Biotechnology* 30 (2012), 37–44.

⁴⁵ R. Gomez-García, G.C.G. Martínez-Avila, C.N. Aguilar, Enzyme-assisted extraction of antioxidative phenolics from grape (*Vitis vinifera L.*) residues, *3 Biotech* 2 (2012), 297–300.

⁴⁶ A.C. de Camargo, M.A. Regitanod'Arce, A.C. Biasoto, F. Shahidi, Enzyme assisted extraction of phenolics from winemaking by-products: antioxidant potential and inhibition of alpha-glucosidase and lipase activities, *Food Chemistry* 212 (2016), 395–402.

⁴⁷ F.J. Barba, Z. Zhu, M. Koubaa, A.S. Sant'Ana, V. Orlien, Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: a review, *Trends in Food Science and Technology* 49 (2016), 96–109.

W pracach Wasilewskiego i wsp. zaprezentowano rezultaty badań nad innowacyjnym podejściem do produkcji kosmetyków, wykorzystującym tak zwaną ekstrakcję pożyczkową (LCE)⁴⁸. W tradycyjnych rozwiązaniach ekstrakty dodaje się podczas głównego procesu wytwarzania masy kosmetycznej. W proponowanym rozwiązaniu założono, że proces ekstrakcji będzie stanowił jeden z etapów wytwarzania kosmetyku. Jako medium ekstrakcyjne zostanie wykorzystany wodny roztwór związków będących składnikami wytwarzanego kosmetyku. Skład medium ekstrakcyjnego zostanie dobrany w taki sposób, aby w fazie objętościowej uzyskać agregaty (micele), zapewniające możliwość skutecznego wylugowania z materiału roślinnego kosmetycznie cennych składników, podobnie jak ma to miejsce w ekstrakcji micelarnej⁴⁹. Proponowany sposób wytwarzania kosmetyków zawiera kluczowy etap określony jako „Loan Chemical Extraction” (LCE), definiowany jako „extraction with ingredients borrowed from the final product”.

W toku przeprowadzonych prac zaprojektowano technologię wytwarzania kosmetyków do higieny, opartą o ekstrakcję pożyczkową. W istotnym etapie procesu opracowano medium, składające się z „pożyczonych” komponentów z końcowego kosmetyku. Medium stanowiły wodne roztwory alkilopoliglukozydów, przy czym skład medium dobrano w taki sposób, aby zapewnić możliwość wytworzenia w fazie objętościowej struktur micelarnych⁴⁸. Jako materiał roślinny wykorzystano wyłoki z winogron, powstające podczas produkcji wina. Uzyskane wyniki potwierdziły, że opisana technologia pozwala na wytwarzanie kosmetyków do higieny bogatych w związki fenolowe.

Podsumowanie

Materiał roślinny powstający podczas uprawy winorośli i podczas produkcji wina stanowi niezwykle bogate źródło związków fenolowych. Naturalną konsekwencją są więc prace badawcze, zmierzające do opracowania najefektywniejszego sposobu odzyskiwania zawartych w nich cennych substancji.

W niniejszym opracowaniu zaprezentowano nowe metody ekstrakcji materiału roślinnego. Dla porównania przedstawiono rezultaty uzyskiwane dla konwencjonalnej metody ekstrakcji ciała stałe – ciecz. Analiza dostępnych wyników badań wskazuje, że względnie duże korzyści można uzyskać w wyniku stosowania metanolu jako komponentu medium ekstrakcyjnego. W wielu przypadkach uzyskiwano względnie wysokie efektywności procesów ekstrakcji⁵⁰. Z drugiej jednak strony, zastosowanie metanolu w produktach spożywczych i kosmetycznych jest niedozwolone. Dlatego też konieczne są dalsze prace, zmierzające do poszukiwania korzystnych i jednocześnie bezpiecznych układów rozpuszczalników.

Podsumowując można stwierdzić, że aktualnie nie ma jednej metody ekstrakcji, która uwzględniłaby wszystkie wymagania stawiane przez przemysł oraz przez konsumentów. Poszczególne metody wyróżniają się w pewnych obszarach, jednak wytworzenie ekstraktu bogatego w związki fenolowe o charakterystyce oczekiwanej przez odbiorców wymaga precyzyjnego dostosowania danej procedury do tych wymagań. Konieczne są więc dalsze prace w tym zakresie i poszukiwanie rozwiązań „uszytych na miarę” potrzeb danego przemysłu.

⁴⁸ T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, M. Zarębska, N. Stanek, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, T. Bujak, Z. Nizioł-Lukaszewska, Sustainable green processing of grape pomace using micellar extraction for the production of value-added hygiene cosmetics, *Molecules* 27 (2022), 2444.

⁴⁹ S.S. Arya, A.M. Kaimal, M. Chib, S.K. Sonawane, P.L. Show, Novel energy efficient and green cloud point extraction: Technology and applications in food processing, *Journal of Food Science and Technology* 56 (2019), 524–534.

⁵⁰ M.P. Delgado-Torre, C. Ferreiro-Vera, F. Priego-Capote, P.M. Pérez-Juan, M.D. Luque de Castro, Comparison of accelerated methods for the extraction of phenolic compounds from different vine-shoot cultivars, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60 (2012), 3051–3060.

Metody zagospodarowania biomasy lignocelulozowej

Wioletta Barszcz^{1,2}, Monika Łożyńska¹, Anna Kaczmarczyk¹

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji

²Politechnika Warszawska, Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

Wprowadzenie

Ostatnie dziesięciolecie to dynamiczny rozwój gospodarki w kraju i na świecie oraz zmiany w jakości życia ludzi. Rosnąca produkcja globalna i stale zwiększająca się ilość populacji stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego. Wprowadzenie zasad zrównoważonego rozwoju w każdej dziedzinie życia człowieka związane jest m.in. z wdrażaniem gospodarki obiegu zamkniętego. Rozumie się przez to zamykanie obiegu surowców w cyklu produkcyjnym tak, aby ograniczyć ilość powstałych odpadów i strat surowców wtórnych, nadających się do ponownego przetworzenia. Jednym z takich surowców jest biomasa, a jej potencjał, w pierwotnym bądź wtórnym wykorzystaniu, jest nieoceniony. Biomasa lignocelulozową można przetwarzać z wykorzystaniem metod biologicznych, chemicznych czy też termicznych, uzyskując w ten sposób produkty wtórne, implikowane do przemysłu.

Biomasa lignocelulozowa

Dynamiczny wzrost gospodarczy obserwowany od lat 60. XX w. spowodował nie tylko rozwój poszczególnych działów przemysłu, ale przyczynił się także do wzrostu konsumpcji, a co za tym idzie, do wzrostu ilości produkowanych odpadów. Tylko w krajach Unii Europejskiej produkowanych jest rocznie ponad 2,2 mld ton odpadów, z czego 25% stanowią odpady komunalne. Zaczęto się zastanawiać, w jaki sposób ograniczyć ilość powstałych odpadów, tak aby nie ucierpiało na tym środowisko naturalne. Jednym z odpadów powstającym w nadmiarze jest biomasa, poprzez którą rozumie się wszystkie substancje organiczne pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, powstałe w procesach produkcyjnych (leśnictwo, przemysł rolno-spożywczy), a także substancję organiczną stanowiącą odpad po tych procesach (młóto browarniane, trociny) oraz odpady komunalne¹.

Pozyskanie biomasy w Polsce w 2020 r. to ponad 150 mln ton, głównie z rolnictwa i leśnictwa, z czego 99,8% to biomasa lignocelulozowa². Powierzchnia użytków rolnych w Polsce wynosi ok. 14,6 mln ha, co stanowi ok. 45% całej powierzchni kraju³. Dane pozyskania biomasy oraz udziału rolnictwa w całkowitej powierzchni Polski pokrywają się z danymi przedstawianymi przez Unię Europejską. W pozostałych krajach UE można zaobserwować, iż pozyskanie biomasy pochodzi głównie z przemysłu spożywczego (40%), rolnictwa (17%) oraz przemysłu drzewnego (9%). Najwięcej biomasy w Polsce pozyskiwane jest z resztek roślin uprawnych (owoce, warzywa, zboża), roślin pastewnych i biomasy wypasnej (53%) oraz innych roślin uprawnych (z wyjątkiem pastewnych; 34%)⁴.

¹ EU, 2009c, Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC, OJ L 140/16, 05.06.2009.

² Ekonomiczne aspekty ochrony środowiska 2022, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2020.

³ Informacja o wstępnych wynikach Powszechnego Spisu Rolnego 2020, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2021.

⁴ MRIRW, Polski handel zagraniczny artykułami rolno-spożywczymi w 2017 roku, Warszawa 2018.

Biomasa roślinna składa się głównie z celulozy, hemicelulozy i ligniny, ale także mniejszych ilości pektyn, białek, substancji ekstrakcyjnych (rozpuszczalne materiały niestrukturalne, takie jak cukry, substancje azotowe, chlorofil i woski) oraz minerałów nieorganicznych^{5,6}. Głównym składnikiem biomasy, które znajduje zainteresowanie wśród badaczy, to kompleks polimerów tworzący frakcję lignocelulozy, będący głównym budulcem ścian roślin. Biomasa lignocelulozowa stanowi dużą część stałych odpadów komunalnych, pozostałości roślin uprawnych, zadrzewienia, pozostałości leśnych czy też upraw roślin energetycznych⁷. Frakcja lignocelulozy składa się z trzech podstawowych polimerów: celulozy, hemicelulozy i ligniny.

Celuloza jest nierozgałęzionym biopolimerem, należącym do grupy polisacharydów, składająca się z cząsteczek glukozy (kilka do kilkunastu tys.), połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Stanowi jeden z głównych komponentów budulcowych ściany komórkowej roślin, nadając im sztywność oraz kształt i występuje w czystej postaci we włóknach lnu, konopi, juty i bawełnie. Włókna roślinne zawierają jej ok. 90%, przy czym, po usunięciu zanieczyszczeń, jej zawartość wzrasta do ok. 97–98% (tzw. linters bawełniany)⁸. Łańcuchy celulozowe mogą tworzyć region amorficzny bądź upakowany, charakteryzujący się strukturą krystaliczną, utrzymywaną przez oddziaływania van der Waalsa. Wysoki stopień polimeryzacji oraz struktura krystaliczna powodują, iż rozkład termiczny celulozy następuje w wysokich temperaturach 300–00°C. Dla łańcuchów tworzących region nieuporządkowany w strukturze celulozy rozpad wiązań zaczyna się już w temperaturze 250°C⁹. Biomasa zawierająca znaczną ilość celulozy w swojej strukturze powoduje, że wydajność pirolizy jest znacznie mniejsza. Dlatego też sugeruje się, by tego rodzaju surowce przeznaczyć do produkcji bioolejów¹⁰.

Hemicelulozy to grupa niższych, wielocukrowych związków, składająca się głównie z: D-glukozy, D-galaktozy, D-ksylozy, D-mannozy, kwasu D-galakturonowego, kwasu D-glukuronowego oraz L-arabinozy, połączonych ze sobą wiązaniami β -glikozydowymi. Hemicelulozy nie posiadają budowy krystalicznej, są bezpostaciowe i hydrofilowe, a ich funkcją jest łączenie włókien celulozowych z ligniną poprzez sieciowanie⁹. Hemicelulozy, w przeciwieństwie do celulozy, są strukturami o mniejszym stopniu polimeryzacji, co powoduje, że są mniej stabilne termicznie i ulegają rozkładowi w temperaturze 200–350°C¹⁰. Złożoność budowy hemicelulozy powoduje, iż podczas procesu rozkładu termicznego zachodzi jednocześnie wiele różnych reakcji. Wykazano, iż biomasa zawierająca znaczny udział hemicelulozy daje większe wydajności uzysku produktu podczas pirolizy¹¹, a największy udział w tworzeniu się biowęgla mają cząsteczki ksylanu¹².

⁵ H. Jorgensen, J.B. Kristensen, C. Felby, Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities, *Journal of Biofuels, Bioproducts & Biorefining* 1/2 (2007), 119–134.

⁶ E. Sjöström, *Wood chemistry: fundamentals and applications*. San Diego 1993, Academic Press.

⁷ R. Chandra, H. Takeuchi, T. Hasegawa, Methane production from lignocellulosic agricultural crop waste: A review in context to second generation of biofuel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), 1462–1476.

⁸ R.P. Chandra, R. Bura, W.E. Mabee, A. Berlin, X. Pan, J.N. Saddler, Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulose, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 108 (2007), 67–93.

⁹ K. Raveendran, A. Ganesh, K. C. Khilar, Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel* 75 (1996), 987–998.

¹⁰ J. Li, Y. Li, Y. Wu, M. Zheng, A comparison of biochars from lignin, cellulose and wood as the sorbent to an aromatic pollutant, *Journal of Hazardous Materials* 280 (2014), 450–457.

¹¹ A. Anca-Couce, I. Oberberger, Application of a detailed biomass pyrolysis kinetic scheme to hardwood and softwood torrefaction, *Fuel* 167 (2016), 158–167.

¹² S. Wang, B. B. Ru, H. Lin, W. Sun, Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods, *Fuel* 150 (2015), 243–251.

Struktura chemiczna ligniny jest usieciowana wiązaniami węglowymi C-C i estrowymi. Należy do substancji lepiszczowych, stanowiąc zwarłość struktury komórek drewna, dzięki czemu nadaje drewnu wytrzymałość i sztywność. Lignina jest złożonym polimerem, zbudowanym z pochodnych aromatycznych alkoholi fenylowych, do których należą: alkohol synapinowy, alkohol koniferylowy oraz alkohol kumarylowy. W zależności od udziału poszczególnych cząsteczek, uzyskuje się inną strukturę ligniny, np. lignina z koniferylu i synapylu to główny składnik drewna twardego (drzewa liściaste), natomiast lignina, której prekursorem jest p-kumaryn, występuje głównie w drzewach iglastych. Ze względu na swoją budowę lignina jest najbardziej stabilna termicznie, a jej rozkład przebiega w temperaturze od 160 do 900°C, w zależności od budowy¹³.

Zawartość poszczególnych komponentów kompleksu lignocelulozowego ma istotne znaczenie chociażby w przetwórstwie takiego materiału na energię w procesach biochemicznych, ale także termicznych. Procentowy udział celulozy, hemicelulozy czy ligniny w biomasie jest zróżnicowany i zależy w głównej mierze od gatunku rośliny, stadium wzrostu, warunków wzrostu i innych⁷.

Tabela 1. Zawartość frakcji lignocelulozy w różnych rodzajach biomasy¹⁴

Biomasa	Celuloza [%]	Hemiceluloza [%]	Lignina [%]
Kolby kukurydzy	42	35	15
Bawełna	80–95	5–20	0
Trawy	25–40	35–50	10–30
Drzewa liściaste	40–55	24–40	18–25
Liście	15–20	80–85	0
Gazety	40–55	25–40	18–30
Łupiny orzechów	25–30	25–30	30–40
Papier	85–99	0	0–15
Drzewa iglaste	45–50	25–35	25–35
Słoma pszenicy	35	50	15
Słoma kukurydziana	37,5	30	10,3
Słoma ryżowa	44,3	33,5	20,1
Łuski ryżu	34,4	29,3	19,2
Wyłoki z trzciny cukrowej	45	20	30

W wielu przypadkach, by biomasa lignocelulozowa mogła zostać przetworzona z zastosowaniem metod biologicznych, ale także i termicznych, niezbędne jest przeprowadzenie obróbki wstępnej surowca. W praktyce do przygotowania biomasy na dalsze cele stosuje się metody fizyczne (rozdrabnianie, mielenie), chemiczne (kwasy, zasady) czy też mikrobiologiczne (grzyby strzępkowe). Celem takiego procesu jest naruszenie silnych wiązań pomiędzy cząsteczkami tworzącymi frakcje ligniny oraz dekrystalizacja

¹³ N. Chen, S. Pilla, A comprehensive review on transforming lignocellulosic materials into biocarbon and its utilization for composites applications, *Composites Part C: Open Access* 7 (2022), 100225.

¹⁴ A. Grała, M. Zieliński, M. Dudek, M. Dębowski, K. Ostrowska, *Technologie kondycjonowania biomasy lignocelulozowej przed procesem fermentacji metanowej*, EKO-DOK VI Konferencja Doktorantów i Młodych Pracowników Nauki (rok: 2014), Wydawca: Politechnika Wroclawska, 264.

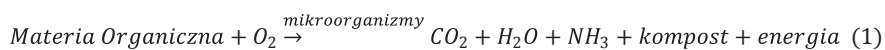
i depolimeryzacja celulozy. Dzięki obróbce wstępnej zwiększa się reaktywność celulozy i możliwe staje się uzyskanie wyższej ilości cukrów fermentacyjnych poprzez zwiększenie ilości polisacharydów rozkładanych przez enzymy hydrolityczne¹⁵. Ponadto stosowanie metod fizycznych, tj. mielenie czy rozdrobnienie przed procesami termicznymi, pozwala na uzyskanie jednorodnej frakcji biomasy. Przy wyborze metody obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej należy wziąć pod uwagę różne czynniki, tj. warunki pracy, czas obróbki wstępnej, zużycie energii, koszty obróbki wstępnej, skład biomasy, rodzaj surowca, poprawa wydajności cukru, zmniejszone tworzenie się produktów ubocznych¹⁶.

Biologiczne metody zagospodarowania biomasy odpadowej

Jednym z podstawowych sposobów zagospodarowania biomasy odpadowej jest jej przetwarzanie w wyniku procesów biologicznych. Obróbka biologiczna odpadów polega na wykorzystaniu mikrobiologicznych procesów przemiany materii w celu uzyskania rozkładu lub przekształcenia substancji organicznych w produkty, które można zawrócić do naturalnego obiegu materii. Proces ten może być prowadzony w warunkach tlenowych i beztlenowych lub w procesach będących kombinacją obu warunków.

Kompostowanie

Podstawową oraz najstarszą znaną ludzkości metodą przywracania wartości użytkowej odpadom jest proces tlenowego rozkładu biomasy, czyli kompostowanie. Kompostowanie jest sumą złożonych procesów metabolicznych przeprowadzanych przez mikroorganizmy, które w obecności tlenu wykorzystują dostępny w odpadach azot i węgiel do własnego rozwoju i wzrostu. Dodatkowo generują ciepło oraz stabilną materię o zmniejszonej zawartości azotu i węgla nazywaną kompostem¹⁷. Uprozczone równanie procesu przedstawiono poniżej w równaniu 1.



W przebiegu procesu biologicznej mineralizacji można wyróżnić dwie główne fazy: bioksydacji oraz dojrzwania. Pierwsza charakteryzuje się wysoką aktywnością mikrobiologiczną, skutkującą rozkładem zdecydowanej większości materiału biodegradowalnego. Faza ta przebiega w trzech etapach: mezofilowym, termofilowym oraz wychładzania. W początkowej fazie mezofilowej mikroorganizmy zasiedlają bioodpady i adaptują się do panującego środowiska. Mezofilne bakterie i grzyby degradują proste związki takie jak białka, aminokwasy, cukry i lipidy, podnosząc temperaturę stosu do około 40°C, co w konsekwencji prowadzi do zahamowania ich aktywności i stopniowego zastępowania przez mikroorganizmy termofilne. Faza termofilna charakteryzują się temperaturą na poziomie 50–60°C. Termofilne grzyby, bakterie i promieniowce rozkładają tłuszcze, celulozę, hemicelulozę oraz część ligniny. Ten etap procesu wyróżnia się maksymalnym rozkładem materii organicznej oraz higienizacją kompostu przez zniszczenie patogenów oraz nasion chwastów. Powyżej 60°C szybkość rozkładu materii organicznej spada na skutek wyczerpywania się substratów organicznych i proces kompostowania przechodzi w kolejne stadium

¹⁵ V.B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, D. B. Levin, Biomass pretreatment: Fundamentals toward application, *Biotechnology Advances* 29 (2011), 675–685.

¹⁶ D.S. Pendse, M. Deshmukh, A. Pande, Different pre-treatments and kinetic models for bioethanol production from lignocellulosic biomass: A review, *Heliyon* 9/6 (2023), 16604.

¹⁷ K. Azim, B. Soudi, S. Boukhari, C. Perissol, S. Roussos, I. Thami Alami, Composting parameters and compost quality: a literature review, *Organic Agriculture* 8 (2018) 141–158.

- wychładzanie. Na tym etapie masę kompostową ponownie kolonizują mezofile, nieaktywne w poprzedniej fazie, które przetrwały niekorzystne warunki środowiskowe w formie przetrwalników. Organizmy te mogą hydroliżować materiał lignocelulozowy, celulozę i hemicelulozę. Ostatnią główną fazą kompostowania jest dojrzewanie, które charakteryzuje się reorganizacją materii organicznej w stabilne cząsteczki. W tej części procesu temperatura kompostu spada i stabilizuje się na poziomie temperatury otoczenia. Pojawia się mikro- i makrofauna, zachodzą procesy wtórnej polimeryzacji oraz kondensacji i powstanie ostatecznego produktu kompostu^{18,19}. Do najważniejszych czynników wpływających na proces kompostowania zalicza się temperaturę, zawartość tlenu, zawartość wilgoci, pH, wartość stosunku C/N oraz tekstura surowca. Proces kompostowania można prowadzić w układach zamkniętych – bioreaktorach lub w układach otwartych – pryzmach w sposób dynamiczny lub statyczny z wymuszonym lub naturalnym napowietrzaniem²⁰.

Fermentacja metanowa

Podstawowym i powszechnie stosowanym procesem beztlenowym, służącym do utylizacji odpadów organicznych, tzn. odpadów z przemysłu rolno-spożywczego, komunalnych, zielonych z terenów aglomeracyjnych, odpadów pochodzących z rolnictwa, tj.: odpady lignocelulozowe, obornik, jest fermentacja metanowa. Ten biologiczny rozkład biomasy zachodzi w obecności wielu grup anaerobowych drobnoustrojów, z których każda odpowiada za poszczególne etapy procesu. Produktem biometanizacji jest poferment oraz biogaz składający się głównie z metanu i dwutlenku węgla oraz śladowych ilości innych gazów, m.in. siarkowodoru i pary wodnej. Powstający biogaz może być wykorzystywany do produkcji energii elektrycznej oraz ciepłej lub oczyszczany i uzdatniany do jakości gazu ziemnego²¹. Fermentację metanową można podzielić na cztery następujące po sobie etapy: I–hydroliza, II–acidogeneza, III–acetogeneza oraz IV–metanogeneza²².

Na początku procesu rozkładu beztlenowego, za pomocą enzymów wydzielanych zewnątrzkomórkowo, np. amylazy, lipazy, celulazy przez bakterie hydrolytyczne, dochodzi do rozkładu złożonych biodegradowalnych polimerów organicznych na mniejsze rozpuszczalne w wodzie cząsteczki, tj. aminokwasy, tłuszcze i długołańcuchowe kwasy tłuszczowe²³. Należy jednak pamiętać, że niektóre substraty takie jak lignina, celuloza i hemiceluloza mogą być trudne do rozkładu ze względu na bardzo rozbudowaną strukturę i konieczna jest wtedy obróbka wstępna materiału wejściowego. Stosuje się różne metody obróbki wstępnej, tj. biologiczne z wykorzystaniem enzymów lub mikroorganizmów, chemiczne z użyciem kwasów, zasad i środków utleniających oraz fizyczne, np. mielenie²⁴. Zredukowane związki z etapu I są dalej przekształcane do kwasów karboksylowych, alkoholi, aldehydów, amin i produktów gazowych

¹⁸ M.P. Bernal, S. Sommer, D. Chadwick, C. Qing, L. Guoxue, F.C. Michel Jr., Chapter Three - Current Approaches and Future Trends in Compost Quality Criteria for Agronomic, Environmental, and Human Health Benefits, *Advances in Agronomy* 144 (2017), 143–233.

¹⁹ M. Ayilara, O.Olanrewaju, O. Babalola, O. Odeyemi, *Waste Management through Composting: Challenges and Potentials*, *Sustainability* 12 (2020), 4456.

²⁰ C.O. Onwosi, J.K. Ndukwe, G.O. Aliyu, K.O. Chukwu, F.N. Ezugworie, V.C. Igbokwe, *Composting: An Eco-friendly Technology for Sustainable Agriculture*. w: K. Baudhdh, S. Kumar, R. Singh, J. Korstad, (red.) *Ecological and Practical Applications for Sustainable Agriculture*, Springer, Singapur 2020, 179–206.

²¹ R. Borja, B. Rincón, *Biogas Production*, w: *Reference Module in Life Sciences*, Elsevier, 2017.

²² Z. Wang, Y. Hu, S. Wang, G. Wu, X. Zhan, *A Critical Review on Dry Anaerobic Digestion of Organic Waste: Characteristics, Operational Conditions, and Improvement Strategies*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 176 (2023), 113208.

²³ J.N. Meegoda, Li. Brian, K. Patel, L.B. Wang, *A Review of the Processes, Parameters, and Optimization of Anaerobic Digestion*, *International Journal of Environmental Research and Public Health* (15) 2018, 2224.

²⁴ A. Parvathy Eswari, Y. K. Ravi, S. Kavitha, J. Rajesh Banu, *Recent insight into anaerobic digestion of lignocellulosic biomass for cost effective bioenergy generation*, e-Prime - *Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy* 3 (2023), 100119.

w fazie kwasogenezy. Społeczność bakteryjna obejmuje kilka tysięcy różnych fakultatywnych i ściśle beztlenowych rodzajów bakterii z klas *Clostridia*, *Bacteroidia*, *Actinobacteria* i *Bacilli*. W trzecim etapie – acetogenezy produkty kwasogenezny przekształcane są w octany oraz wodór i dwutlenek węgla przez bakterie acetogenne m.in. z rodzajów *Acetobacterium*, *Acetoanaerobium*, *Desulfovibro*, *Syntrophococcus*. Aby proces został przeprowadzony pomyślnie, wymagane są specjalne warunki środowiskowe, tj. wysokie stężenie kwasów tłuszczowych oraz niskie ciśnienie cząstkowe wodoru. Finalnym etapem procesu jest metanogeneza, w którym dostępne półprodukty są zużywane przez mikroorganizmy metanogenne – Archeony z wytworzeniem metanu. Metanogeneza może przebiegać na trzy różne sposoby: szlakiem wodorotroficznym – metan wytwarzany przez redukcją CO₂ za pomocą H₂, acetotroficznym – metan wytwarzany z octanów, metylotroficznym – metan wytwarzany ze związków jednowęglowych, np. metanol, aldehyd mrówkowy²⁵.

Fermentacja etanolowa

Oprócz fermentacji metanowej do utylizacji odpadowej biomasy lignocelulozowej w warunkach beztlenowych można wykorzystać mikrobiologiczny proces fermentacji alkoholowej. Biomasa lignocelulozowa zawiera znaczną zawartość cukrów ulegających procesowi fermentacji, które można przetworzyć na etanol lub inne alkohole paliwowe. Otrzymywany produkt jest biopaliwem drugiej generacji ze względu na to, że nie pochodzi z surowca wykorzystywanego przez branżę spożywczą.

Biokonwersja odpadów organicznych w bioetanol obejmuje następujące etapy – obróbkę wstępną, hydrolizę, fermentację i oczyszczanie. Substrat lignocelulozowy wymaga przeprowadzenia procesów zwiększających jego biodostępność poprzez uwolnienie celulozy i hemicelulozy z kompleksu z ligniną. Nie ma uniwersalnej metody przeprowadzania obróbki wstępnej, ponieważ różne materiały lignocelulozowe mają odmienne składy. Metody przygotowania materiału roślinnego do fermentacji alkoholowej podobne są do tych stosowanych przy fermentacji metanowej. Do obróbki wstępnej, można wykorzystać metody chemiczne (wykorzystanie kwasów, zasad, rozpuszczalników organicznych, czynników utleniających, cieczy jonowych), fizyczne (rozdrabnianie mechaniczne, ekstruzja), fizyko-chemiczne (eksplozja pary, wybuch dwutlenku węgla, utlenianie na mokro, hydrotermoliza), biologiczne (degradacja z wykorzystaniem grzybów, bakterii, enzymów) oraz techniki hybrydowe będące kombinacją jednej lub większej liczby metod opisanych powyżej. Po wstępnej obróbce celuloza zostaje oddzielona od kompleksu lignocelulozowego, zmniejsza się stopień krystaliczności celulozy oraz zwiększa się udział frakcji amorficznej, która zdecydowanie łatwiej ulega rozkładowi.

Drugim etapem fermentacji jest hydroliza, w którym polimery biomasy – celuloza i hemiceluloza – przekształcane są w cukry fermentowalne. Proces ten można prowadzić za pomocą mocnych kwasów lub enzymów celulolitycznych²⁶. Otrzymane monomeryczne cukry są następnie przekształcane w etanol przez różne mikroorganizmy. Do produkcji na skalę przemysłową wykorzystuje się głównie grzyby *Saccharomyces cerevisiae* i bakterię *Zymomonas mobilis*²⁷. Proces fermentacji alkoholowej, biorąc pod uwagę złożoność

²⁵ J. Liebetrau, H. Sträuber, J. Kretzschmar, V. Denysenko, M. Nelles, Anaerobic Digestion, [W]: K. Wagemann, N. Tippkötter (red.), Biorefineries. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology t.166, Springer, Cham 2017, 281–299.

²⁶ A. Devi, A. Singh, S. Bajar, D. Pant, Z. U. Din, Ethanol from lignocellulosic biomass: An in-depth analysis of pre-treatment methods, fermentation approaches and detoxification processes, Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021), 105798.

²⁷ T. Su, D. Zhao, M. Khodadadi, C. Len, Lignocellulosic biomass for bioethanol: Recent advances, technology trends, and barriers to industrial development, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 24 (2020), 56–60.

strukturalną surowców oraz różnicę w zdolności do wykorzystania heksoz i pentoz przez mikroorganizmy, można realizować różnymi strategiami, z których najważniejsze obejmują oddzielną hydrolizę i fermentację (SHF), jednoczesne scukrzanie i fermentację (SSF), jednoczesne scukrzanie i kofermentację (SSCF) oraz skonsolidowane bioprzetwarzanie (CBP). Ostatnim etapem procesu jest oczyszczanie pofermentu, który obejmuje destylację, rektyfikację. Aby uzyskać czystość bioetanolu na poziomie 99,5% lub wyższym, należy zastosować niekonwencjonalne operacje separacji, tj. destylacja azeotropowa, destylacja ekstrakcyjna, adsorpcja i perwaporacja²⁸.

Termiczne metody zagospodarowania biomasy odpadowej

Drugim z podstawowych sposobów zagospodarowania biomasy odpadowej jest jej przetwarzanie w wyniku procesów termicznych. Aby złagodzić zmianę klimatu i uniknąć niszczycielskich konsekwencji globalnego ocieplenia i problemów klimatycznych, należy poszukiwać alternatywnych rozwiązań zagospodarowania biomasy odpadowej. Jednym ze sposobów jest produkcja biowęgla uzyskiwanego na drodze przekształcania biomasy w procesach termicznych.

Biowęgiel jest to materiał bogaty w węgiel, który dzięki swoim unikalnym cechom, tj.: powierzchnia właściwa, objętość porów, wartość opałowa, powierzchniowe grupy funkcyjne, zdolność wymiany kationowej i stabilność strukturalna, znalazł szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu²⁹. Ma potencjał sekwestracji węgla poprzez skuteczne usuwanie węgla z atmosferycznego obiegu węgla i przenoszenie go do długoterminowego składowania w glebie³⁰. Może być również stosowany jako adsorbent do usuwania zanieczyszczeń z wody i powietrza. Katalityczne wykorzystanie biowęgla obejmuje szeroki zakres zastosowań przemysłowych, takich jak produkcja biodiesla, produkcja gazu i elektrod do mikrobiologicznych ogniw paliwowych³¹. Wydajność biowęgla w tych zastosowaniach i związany z tym wpływ na środowisko zależą od właściwości fizykochemicznych biowęgla, które są ściśle powiązane z warunkami procesu przetwarzania i składem surowców^{32,33}. Korzyści wynikające z wytwarzania biowęgla są silnie powiązane z wyborem surowca, warunkami prowadzenia procesu, specyfikacją reaktora i docelowym zastosowaniem. Do powszechnie stosowanych metod konwersji biomasy do biowęgla zalicza się pirolizę (wolną, szybką i pośrednią), zgazowanie, toryfikację i karbonizację hydrotermalną.

Każda z metod konwersji biomasy prowadzi do uzyskania produktów stałych (biowęgiel, hydrowęgiel, węgiel drzewny), ciekłych (bioolej) i gazowych (syngaz). Wydajność uzyskiwania poszczególnych produktów jest uzależniona od parametrów procesowych konwersji termicznej (tab. 2).

²⁸ Ó.J. Sánchez, S. Montoya, Production of Bioethanol from Biomass: An Overview. [W]: V. Gupta, M. Tuohy (red.), Biofuel Technologies, Springer Berlin, Heidelberg 2013, 397–442.

²⁹ J. Wang, S. Wang, Preparation, modification and environmental application of biochar: A Review, Journal of Cleaner Production 227 (2019), 1002–1022.

³⁰ Y. Li, S. You, Biochar soil application: soil improvement and pollution remediation w: D. Tsang, Y.S. Ok (ed.), Biochar in Agriculture for Achieving Sustainable Development Goals, Elsevier 2022, 97–102.

³¹ J. Lee, K-H. Kim, E.E. Kwon, Biochar as a Catalyst, Renewable and Sustainable Energy Reviews 77 (2017), 70–79.

³² S. Li, S. Harris, A. Anandhi, G. Chen, Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses, Journal of Cleaner Production 215 (2019), 890–902.

³³ J. Sun, F. He, Y. Pan, Z. Zhang, Effects of pyrolysis temperature and residence time on physicochemical properties of different biochar types, Acta Agriculturae Scandinavica, Section b - Soil & Plant Science 67 (2017), 12–22.

Tabela 2. Zestawienie warunków procesowych i wydajności produktów różnych metod konwersji termicznej³⁴

Technologia	Parametry procesu			Wydajność produktów		
	Temperatura	Czas przebywania	Szybkość nagrzewania	Biówęgiel	Bioolej	Gaz syntezowy
Piroliza wolna	300–700°C	do kilku dni	5–10°C/min	21–80%	30%	35%
Piroliza szybka	300–1000°C	< 2 s	1000°C/s	5–38%	50–75	13%
Piroliza pośrednia	300–500°C	1–15 min	1–10°C/s	30–40%	35–50%	20–30%
Gazyfikacja	600–1500°C	10–20 s	Kilkaset °C/s	10%	5%	85%
Toryfikacja	200–300°C	10–120 min	< 20°C/min	60–80% (węgiel drzewny)	0	20–40%
Karbonizacja hydrotermalna	100–300°C	1–16 h	10–20°C/min	45–95% (hydrowęgiel)	5–20%	0–5%

W zależności od zastosowanej technologii węglony produkt można podzielić na trzy klasy: biowęgiel, hydrowęgiel i węgiel drzewny. Biowęgiel można wytwarzać z suchego surowca (zawartość wilgoci poniżej 10%) za pomocą różnych metod pirolizy, takich jak piroliza wolna, piroliza szybka i piroliza pośrednia³⁵. Jednakże technologii tych nie można zastosować bezpośrednio do konwersji mokrej biomasy (np. osadów ściekowych), mogłoby to spowodować, że reaktor byłby tak endotermiczny, że nie byłby w stanie utrzymać swojej temperatury. Dlatego koniecznym jest zastosowanie oddzielnych etapów przed etapem pirolizy w celu odparowania wilgoci. Suszenie przed procesem pirolizy sprawia, że cały system jest energochłonny, ale ponieważ proces pirolizy wytwarza energię i ciepło, można je odzyskać w celu osuszenia biomasy wejściowej i obniżenia kosztów systemu³⁶. Aby przezwyciężyć problemy związane z mokrymi surowcami, opracowano karbonizację hydrotermalną (HTC) do bezpośredniego przekształcania surowców o wysokiej zawartości wilgoci w stały produkt bogaty w węgiel, zwany hydrowęgłem. Natomiast termin węgiel drzewny odnosi się do produktu węglowego o dużej porowatości, niskiej gęstości i kruchości, który powstaje w wyniku np. toryfikacji i może być następnie stosowany jako paliwo lub jako środek redukujący w hutnictwie metalurgicznym.

Piroliza wolna

Podczas powolnej pirolizy biomasa ulega rozkładowi bez dostępu tlenu w stosunkowo umiarkowanej temperaturze (300–700°C) i długim czasie przebywania. W wyniku przeprowadzenia procesu uzyskujemy zarówno biowęgiel, bioolej i gaz syntezowy. Wydajność uzyskiwania poszczególnych produktów można optymalizować poprzez zmianę warunków procesu pirolizy. Jakość uzyskiwanego biowęgla oceniana jest na podstawie zawartości węgla, wartości pH, powierzchni właściwej, porowatości i zawartości innych składników w biowęglu. Przyjmuje się, że jednak biowęgiel o zawartości węgla przewyższającej 70% świadczy o wysokiej jakości materiału biowęglowego. Według danych literaturowych najwyższą zawartość węgla można uzyskać poprzez wydłużenie czasu przebywania, stosunkowo wysoką temperaturę oraz niską

³⁴ S. Safarian, Performance analysis of sustainable technologies for biochar production: A comprehensive review, *Energy Reports* 9 (2023), 4574–4593.

³⁵ S. Safarian, M. Ryden, M. Janssen, Development and comparison of thermodynamic equilibrium and kinetic approaches for biomass pyrolysis modeling, *Energies* 15/11 (2022), 1–18.

³⁶ S. Sharma, S. Panigrahi, B. K. Dubey, Hydrothermal carbonization of yard waste for solid bio-fuel production: Study on combustion kinetic, energy properties, grindability and flowability of hydrochar, *Waste Management* 91 (2019), 108–119.

szybkość nagrzewania. Wyższa temperatura pirolizy umożliwia usunięcie substancji lotnych, zwiększając w ten sposób zawartość węgla stałego. Natomiast niska szybkość nagrzewania sprzyja odpowiedniemu przewodzeniu ciepła, co prowadzi do zwiększonej produkcji biowęgla^{37,38}. Oprócz wspomnianych parametrów operacyjnych na jakość i uzysk biowęgla bezpośrednio wpływają inne czynniki, takie jak wielkość cząstek biomasy, rodzaj surowca i atmosfera pirolizy^{39,40}.

Oprócz biowęgla jako inne produkty powolnej pirolizy powstają bioolej i gaz syntezowy. Opary uwalniane z biomasy rozkładanej w procesie powolnej pirolizy zawierają substancje ulegające kondensacji (kwasy, estry, ketony i fenole⁴¹) i nieskrapające się w stosunkowo wysokiej temperaturze roboczej (tlenek węgla, dwutlenek węgla, wodór i lekkie węglowodory⁴²). Substancje chemiczne zawarte w biooleju są wartością dodaną, które można ekstrahować i wykorzystywać jako bioprodukty⁴³, a powstały gaz można bezpośrednio dostarczać do zakładów produkujących energię⁴⁴.

Piroliza szybka

Szybka piroliza to proces, w którym cechą charakterystyczną jest bardzo duża szybkość ogrzewania przy braku tlenu. Procesy szybkiej pirolizy przebiegają w wysokiej temperaturze, z dużą szybkością ogrzewania (około 1000°C/s) i bardzo krótkim czasem przebywania (mniej niż 2 s). Biomasa rozkłada się, tworząc opary, aerozol i zwęglenie. Po ochłodzeniu i skropleniu par i aerozolu tworzy się ciemnobrązowa ciecz, której wartość opałowa wynosi około połowę wartości opałowej konwencjonalnego oleju opałowego. W procesie szybkiej pirolizy powstaje 50–75% wag. ciekłego biooleju, 5–8% wag. stałego węgla drzewnego i ok 10% wag. nieskrapającego się gazu, w zależności od użytego surowca. Wyższe temperatury pirolizy oraz zwiększenie szybkości nagrzewania zmniejszają uzysk biowęgla, ale poprawiają jego jakość. Można to wytłumaczyć faktem, że przy dużej szybkości ogrzewania biomasa ulega szybkiemu nagrzanu i przyspiesza uwalnianie lotnych substancji⁴⁵.

W porównaniu do pirolizy wolnej, która służy przede wszystkim do wytwarzania węgla drzewnego, szybka piroliza jest procesem kontrolowanym w taki sposób, aby zapewnić jak najwyższą wydajność fazy ciekłej. Badania wykazały, że maksymalną wydajność cieczy uzyskuje się przy dużych szybkościach ogrzewania, temperaturach reakcji ok. 500°C (w zależności od rodzaju biomasy) i krótkim czasie przebywania

³⁷ L. E. Hernandez-Mena, A. Pécoraa, A. Beraldob, Slow pyrolysis of bamboo biomass: analysis of biochar properties, *Chemical Engineering Transactions* 37 (2014), 115–120.

³⁸ A. Veses, M. Aznar, J.M. López, M.S. Callén, R. Murillo, T. García, Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials, *Fuel* 141 (2015), 17–22.

³⁹ J. Yu, D. Wang, L. Sun, The pyrolysis of lignin: pathway and interaction studies, *Fuel* 290 (2021), 120078.

⁴⁰ P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction. Practical Design and Theory*. Elsevier, 2013.

⁴¹ C. Setter, F.T.M. Silva, M.R. Assis, C.H. Ataíde, P.F. Trugilho, T.J.P. Oliveira, Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions, *Fuel* 261 (2020), 116420.

⁴² A.A. Boateng, M. Garcia-Perez, O. Masek, R. Brown, B. del Campo, *Biochar production technology*, [W]: J. Lehmann, S. Joseph, *Biochar for Environmental Management-Science and Technology*, Taylor 2015.

⁴³ Z. Wang, J. Wu, T. He, J. Wu, Corn stalks char from fast pyrolysis as precursor material for preparation of activated carbon in fluidized bed reactor, *Bioresource Technology* 167 (2014), 551–554.

⁴⁴ S. Safarian, R. Unnthorsson, C. Richter, Techno-economic analysis of power production by using waste biomass gasification, *Journal of Power and Energy Engineering* 8 (2020), 1–8.

⁴⁵ K. Zeng, D.P. Minh, D. Gauthier, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, G. Flamant, The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood, *Bioresource Technology* 182 (2015), 114–119.

pary, aby zminimalizować reakcje wtórne. Bardzo krótkie czasy przebywania powodują niecałkowitą depolimeryzację ligniny w wyniku losowego rozerwania wiązań i wzajemnej reakcji makrocząsteczki ligniny, w wyniku czego powstaje mniej jednorodny ciekły produkt. Natomiast dłuższe czasy przebywania mogą powodować wtórne pękanie produktów pierwotnych, zmniejszając wydajność i niekorzystnie wpływając na właściwości biooleju⁴⁶.

Piroliza pośrednia

Piroliza pośrednia to piroliza, która zachodzi pomiędzy pirolizą szybką a pirolizą powolną. Zachodzi w umiarkowanej temperaturze (300–500°C), umiarkowanej szybkości ogrzewania (1–10°C/s) i umiarkowanym czasie ogrzewania surowca (od 1 do 15 min)⁴⁷. Piroliza pośrednia charakteryzuje się dobrą dystrybucją produktu i dlatego może być stosowana do współprodukcji biowęglu, biooleju i gazu. Produkty te charakteryzują się bardzo dobrą jakością, co ułatwia ich dalsze wykorzystanie. Powstający gaz zawiera około 50% gazów palnych (H_2 , CH_4 i CO), a pozostała część to głównie CO_2 ³⁵. Bioolej z pirolizy pośredniej charakteryzuje się dobrymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, takimi jak niska zawartość tlenu, lepsza mieszalność oleju z paliwami kopalnymi oraz wysoka wartość opałowa. Natomiast biowęgiel z pirolizy pośredniej charakteryzuje się właściwościami umożliwiającym jego wykorzystanie energetyczne czy jako sorbent. Posiada rozbudowaną strukturę, wysokoenergetyczną, kruchą, zawierającą mniej pyłu i smoły, a przez to mniej toksyczną. Ma wartość opałową zbliżoną do węgla półbitumicznego. Nadaje się również jako adsorbent, a jego jakość wzrasta wraz ze wzrostem wilgotności surowca, ponieważ powstająca para może powodować jednoczesną aktywację fizyczną podczas procesu pirolizy⁴⁸.

Zgazowanie

Zgazowanie to proces termochemiczny polegający na przekształceniu biomasy lub innej materii organicznej w mieszaninę gazów (85%), składającą się głównie z H_2 , CO , CO_2 i CH_4 , węgiel drzewny (10%), oraz fazę ciekłą „smołę” (5%)⁴⁹. Proces prowadzony jest w wysokiej temperaturze (650°C–1500°C) przy krótkim okresie przebywania (5–10 s) i umiarkowanie szybkim stopniu nagrzewania. Właściwości węgla drzewnego powstałego w procesach zgazowania biomasy różnią się znacznie w zależności od rodzaju surowca, konstrukcji reaktora, czynnika zgazowującego i temperatury zgazowania. W większości przypadków węgiel drzewny traktowany jest jako niepożądanym produktem ubocznym procesu zgazowania. Z tego względu uzyskiwany biowęgiel nie jest szeroko omawiany w dostępnych danych literaturowych. Hernández i in.⁵⁰ uzyskali niską powierzchnię właściwą (60 g/m²) węgla drzewnego powstałego w wyniku zgazowania odalkoholizowanych wycieków winogronowych w temperaturze 1200°C pod przepływem powietrza, co

⁴⁶ Y. Chhiti, M. Kemiha, Thermal conversion of biomass, pyrolysis and gasification: a review, *The International Journal of Engineering And Science* 2/3 (2013), 75–85.

⁴⁷ A. Ahmed, M.S.A. Bakar, A.K. Azad, R.S. Sukri, N. Phusunti, Intermediate pyrolysis of *Acacia cincinnata* and *Acacia holosericea* species for bio-oil and biochar production, *Energy Conversion and Management* 176 (2018), 393–408.

⁴⁸ D. Kazawadi, J. Ntalikwa, G. Kombe, A review of intermediate pyrolysis as a technology of biomass conversion for coproduction of biooil and adsorption biochar, *Journal of Renewable Energy* (2021), 5533780.

⁴⁹ V. Skoulou, G. Koufodimos, Z. Samaras, A. Zabaniotou, Low temperature gasification of olive kernels in a 5-kW fluidized bed reactor for H₂-rich producer gas, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008), 6515–6524.

⁵⁰ J.J. Hernández, M. Lapuerta, E. Monedero, Characterisation of residual char from biomass gasification: effect of the gasifier operating conditions, *Journal of Cleaner Production* 138 (2016), 83–93.

zniechęca do ich stosowania jako węgla aktywnego bez dalszej aktywacji. Jednakże García-García i in.⁵¹ stwierdzili, że zgazowanie drewna sosnowego w temperaturze 800°C w czasie 4 h w strumieniu pary umożliwiło wytworzenie dobrej jakości węgla aktywnego o powierzchni właściwej 603 m²/g. Podobnie Galhetas i in.⁵² na skutek zgazowania w temp. 850°C odpadów sosnowych i ich aktywacji węglanem potasu uzyskali węgiel drzewny charakteryzujący się bardzo wysoką powierzchnią właściwą (1500 m²/g) i wysoką pojemnością sorpcyjną (434,8 mg/g i 476,2 mg/g odpowiednio w stosunku do acetaminofenu i kofeiny). Dokładna znajomość właściwości węgla drzewnego i jego korelacja z technologią zgazowania jest kluczowa z punktu widzenia jego potencjalnej waloryzacji w procesie oczyszczania wód i ścieków⁵³.

Toryfikacja

Toryfikacja jest rodzajem łagodnej pirolizy prowadzonej w obojętnej atmosferze w temperaturze od 200 do 300°C. Celem procesu toryfikacji jest uszlachetnienie biomasy i produkcja paliw stałych lepszej jakości. Chociaż warunki procesu toryfikacji silnie zależą od rodzaju surowca biomasy, cały proces trwa od 10 do 180 minut przy niskiej szybkości ogrzewania, poniżej 20°C/min. Proces toryfikacji pomaga zmniejszyć zmienność biomasy pod względem jej właściwości fizycznych i składu chemicznego, zwiększyć jej zawartość energii, zmniejszyć zawartość wilgoci oraz zmniejszyć jej degradację biologiczną. Według Mamvury i Danha⁵⁴ toryfikacja biomasy może poprawiać jej właściwości na poziomie równym właściwościom węgla do wytwarzania energii. Toryfikacja może stanowić również etap obróbki wstępnej przed pirolizą i zgazowaniem w celu poprawy wydajności procesu^{55,56}.

Karbonizacja hydrotermalna

Karbonizacja hydrotermalna to konwersja mokrego surowca lub biomasy o dużej zawartości wilgoci w zakresie temperatur 100–300°C w biowęgiel (zwany hydrowęgłem) bez konieczności wstępnego suszenia. Proces prowadzi się poprzez ogrzewanie mokrej biomasy pod podwyższonym ciśnieniem (2–10 MPa) w zamkniętym reaktorze przez kilka godzin⁵⁷. Obecność wody w procesie przyspiesza karbonizację biomasy i skutecznie wpływa na rozkład produktu, ponieważ zawartość wilgoci w biomasie pełni rolę ośrodka reakcji i reagenta w procesie. Wynikiem procesu karbonizacji hydrotermalnej jest uzyskanie trzech produktów: hydrowęgla, biooleju i gazu syntezowego. Charakter i dystrybucja produktów w dużym stopniu zależą od rodzaju surowca, temperatury procesu i stosunku biomasy do wody⁵⁸. Zazwyczaj umiarkowane tem-

⁵¹ A. García-García, A. Gregorio, C. Franco, F. Pinto, D. Boavida, I. Gulyurtlu, Unconverted chars obtained during biomass gasification on a pilot -scale gasifier as a source of activated carbon production, *Bioresource Technology* 88 (2003), 27–032.

⁵² M. Galhetas, A.S. Mestre, M.L. Pinto, I. Gulyurtlu, H. Lopes, A.P. Carvalho, Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 433 (2014), 94–103.

⁵³ G. Enaime, A. Baçaoui, A. Yaacoubi, M. Lübken, Biochar for wastewater treatment—conversion technologies and applications, *Applied Science* 10/10 (2020), 3492.

⁵⁴ T.A. Mamvura, G. Danha, Biomass torrefaction as an emerging technology to aid in energy production, *Heliyon*, 6, e03531.

⁵⁵ J. S. Tumuluru, B. Ghiasi, N.R. Soelberg, S. Sokhansanj, Biomass torrefaction process, product properties, reactor types, and moving bed reactor design concepts, *Frontiers in Energy Research* 9 (2021), 728140.

⁵⁶ W.-H. Chen, B.-J. Lin, Y.-Y. Lin, Y.-S. Chu, A.T. Ubando, P.L. Show, H. C. Ong, J.-S. Chang, S.-H. Ho, A. B. Culaba, A. Pétrissans, M. Pétrissans, Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges, *Progress in Energy and Combustion Science* 82 (2021), 100887.

⁵⁷ W. Xiang, X. Zhang, J. Chen, W. Zou, F. He, X. Hu, D.C.W. Tsang, Y.S. Ok, B. Gao, Biochar technology in wastewater treatment: A critical review, *Chemosphere* 252 (2020), 126539.

⁵⁸ S. Nizamuddin, N. Mubarak, M. Tiripathi, N. Jayakumar, J. Sahu, P. Ganesan, Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell, *Fuel* 163 (2016), 88–97.

peratury sprzyjają wysokiej wydajności biooleju, wysokie temperatury są odpowiednie do wytwarzania gazu syntezowego, natomiast niskie temperatury są preferowane do produkcji węgla drzewnego. Zakresy temperatur dla produktów stałych, ciekłych i gazowych wynoszą odpowiednio od 150 do 200°C, od 250 do 350°C i powyżej 350°C. Powstający produkt stały można łatwo oddzielić z mieszaniny za pomocą filtracji. Hydrowęgiel charakteryzuje się dużą wytrzymałością mechaniczną, dużą powierzchnią właściwą i objętością porów, co umożliwia stosunkowo łatwe jego dalsze zagospodarowanie. Może być stosowany jako absorbent do separacji i oczyszczania, nośnik katalizatora, do odzysku rozpuszczalników i kontroli emisji spalin samochodowych^{59,60}.

Podsumowanie

Metody zagospodarowania biomasy lignocelulozowej stanowią kluczowy obszar badań w kontekście poszukiwania zrównoważonych źródeł energii i surowców. Lignoceluloza, obecna głównie w roślinach, jest trójpolimerowym kompleksem składającym się z celulozy, hemicelulozy i ligniny. Istnieje kilka metod jej zagospodarowania, które można podzielić ogólnie na metody biologiczne i termiczne. Metody biologiczne polegają na wykorzystaniu mikroorganizmów w celu rozłożenia frakcji lignocelulozowej na drodze hydroлізу enzymatycznej. Ze względu na specyfikę procesów mikrobiologicznych konwersja biomasy musi zostać poprzedzona odpowiednią obróbką biomasy. Celem obróbki wstępnej jest przede wszystkim rozluźnienie struktury frakcji lignocelulozy do prostszych związków, bardziej dostępnych dla mikroorganizmów. W wyniku procesów biologicznych (fermentacja metanowa, etanolowa) uzyskujemy najczęściej paliwa w postaci biogazu bądź bioetanolu, które mogą być wykorzystane jako źródło energii. Termiczne przetwarzanie biomasy to takie procesy jak piroliza, gazyfikacja, torfikacja czy karbonizacja hydrotermalna. Najczęściej biomasę lignocelulozową przekształca się pirolityczne w warunkach kontrolowanych, co prowadzi do uzyskania cennych produktów, tj. biowęgla, czyli drobnoziarnistego materiału, bogatego w węgiel aromatyczny. Dzięki takim zaletom jak rozbudowana powierzchnia właściwa oraz mikroporowatość czy też obecność grup funkcyjnych, które można uzyskać projektując proces pirolizy, może znaleźć zastosowanie jako cenny surowiec w sorpcji zanieczyszczeń ze ścieków bądź gleby. Zagospodarowanie biomasy lignocelulozowej stanowi zatem istotny krok w kierunku zrównoważonej przyszłości, oferując potencjalnie nieograniczone źródło energii i surowców przy minimalnym wpływie na środowisko.

⁵⁹ M. Heidari, S. Salaudeen, P. Arku, B. Acharya, S. Tasnim, A. Dutta, Development of a mathematical model for hydrothermal carbonization of biomass: Comparison of experimental measurements with model predictions, *Energy* 214 (2021), 119020.

⁶⁰ S. Nizamuddin, H. Baloch, G. Griffin, N. M. Mubarak, A. W. Bhutto, R. Abro, S. Mazari, B. S. Ali, An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 173 (2017), 1289–1299.

Odzysk niskotemperaturowego ciepła odpadowego z wykorzystaniem generatorów termoelektrycznych

**Mirosław Mrozek^{1,2}, Andrzej Majcher¹, Mirosław Neska¹,
Andrzej Gospodarczyk¹, Marta Żurek-Mortka¹**

¹ Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji

² Politechnika Warszawska, Wydział Elektryczny

Wprowadzenie

Obecnie ciepło odpadowe jest przetwarzane w minimalnym stopniu. W większości przypadków jest tracone, co wpływa na bilans energetyczny procesów produkcyjnych. W celu zagospodarowania energii odpadowej jednym z rozwiązań jest wykorzystanie generatorów termoelektrycznych^{1,2,3}. Znaną są prace opisujące wykorzystanie termoelektrycznych generatorów do wytwarzania energii elektrycznej z ciepła niskotemperaturowego, które potwierdzają możliwość ich praktycznego zastosowania. Dotychczasowe rozwiązania wykorzystują głównie procesy odzysku ciepła z gorących spalin, m.in. poprzez zastosowanie innowacyjnych, segmentowych modułów termogeneratorów, których sprawność szacuje się do około 10%. Energia elektryczna wytwarzana z takich ogniw może być wykorzystana bezpośrednio jako prąd stały lub zamieniona na prąd przemienny za pomocą przekształtników DC-AC. W celu efektywnej konwersji energii cieplnej na energię elektryczną w wymienniku ciepła z wieloma generatorami termoelektrycznymi istotny jest równomierny rozkład temperatury na obudowach poszczególnych modułów po stronie ciepłej i zimnej.

Autorzy przeprowadzili badania nad konstrukcją zestawu 20 modułów generatorów termoelektrycznych połączonych szeregowo, która została zaprojektowana tak, aby umożliwić rekonfigurację połączeń elektrycznych poszczególnych generatorów. Wyznaczono wypadkowe parametry elektryczne wymiennika ciepła zbudowanego z wielu pojedynczych modułów metodą charakterystyk prądowo-napięciowych dla jednego zespołu termogenera. Potwierdzono poprawność działania systemu oraz zdolność do generowania energii elektrycznej o mocy 83 W przy różnicy temperatur wynoszącej 85°C pomiędzy stronami termoelektrycznych generatorów, jak również podano warunki niezbędne do zwiększenia efektywności pozyskiwania energii elektrycznej.

Niskotemperaturowe ciepło odpadowe

Ciepło odpadowe niskotemperaturowe to rodzaj odpadowej energii cieplnej, która powstaje w procesach przemysłowych lub innych działaniach, gdzie generowane jest ciepło o stosunkowo niskiej

¹ M. Brazdil, J. Pospisil, Thermoelectric power generation utilizing the waste heat from a biomass boiler, *Journal of Electronic Materials* 42 (2013), 2198-2202.

² K. Wojciechowski, J. Merkiś, P. Fuć, J. Tomankiewicz, R. Zybala, J. Leszczyński, P. Lijewski, P. Nieroda, Prototypical thermoelectric generator for waste heat conversion from combustion engines, *Combustion Engines* 154/3 (2013), 60–71.

³ K. Kalpana, V. Muthumeena, S. Sheerin and M. Sriranjani, Thermoelectric generator and PV panel integrated hybrid energy harvesting system, *International Journal for Modern Trends in Science and Technology* 3/5 (2017), 173–177.

temperaturze. Jest to ciepło, które może być trudne do efektywnego wykorzystania z powodu swojej niskiej wartości energetycznej, ale istnieją różne technologie mające na celu odzyskiwanie i wykorzystywanie tego rodzaju odpadowej energii. Przykłady źródeł ciepła odpadowego niskotemperaturowego obejmują spaliny z różnych procesów przemysłowych, ciepło z kotłów parowych i wodnych, gorące ciecze chłodnicze procesów przemysłowych czy też gorącą wodę z upustów ciepłowniczych. Szacuje się, że energia ciepła odpadowego w Unii Europejskiej wynosi 920 TWh, przy rocznym zużyciu energii w przemyśle na poziomie 3218 TWh⁴.

W przeszłości, niskotemperaturowe ciepło odpadowe często było postrzegane jako trudne do efektywnego odzyskania z powodu niskiego poziomu temperatury, ale rozwój technologii pozwala obecnie na bardziej skuteczne wykorzystanie tej energii. Niektóre technologie używane do odzyskiwania ciepła odpadowego niskotemperaturowego obejmują:

- ▶ wymienniki ciepła: to urządzenia, które umożliwiają przekazywanie ciepła pomiędzy dwoma mediami bezpośrednio lub pośrednio. Wymienniki ciepła mogą być zastosowane w różnych miejscach, na przykład w procesach chłodzenia wody, gdzie ciepło odpadowe może być przekazywane do innego medium, takiego jak woda lub powietrze.
- ▶ maszyny ciepłone Stirlinga: to urządzenia, które pracują na bazie cyklu Stirlinga, wykorzystując różnice temperatur do sprężania i rozprężania gazu, co prowadzi do generowania energii mechanicznej, a następnie elektrycznej. Maszyny te są skuteczne w wykorzystaniu niskotemperaturowego ciepła.
- ▶ organiczne cykle Rankine'a (ORC z ang. *Organic Ranking Cycle*): stanowią rozwinięcie klasycznego cyklu Rankine'a, gdzie zamiast pary wodnej używa się organicznych substancji roboczych, które mają niższe temperatury wrzenia. Pozwala to na efektywne działanie przy niższych temperaturach, co jest istotne przy przetwarzaniu ciepła odpadowego.
- ▶ pompy ciepła: chociaż pompy ciepła są często stosowane do ogrzewania budynków, mogą również być wykorzystywane do podnoszenia temperatury ciepła odpadowego. Pompy ciepła przekazują ciepło z obszarów o niższej temperaturze do obszarów o wyższej temperaturze, umożliwiając efektywne wykorzystanie niskotemperaturowego ciepła.
- ▶ technologie termoelektryczne: wykorzystują zjawisko termoelektryczne, gdzie różnice temperatur powodują przepływ prądu elektrycznego w materiałach termoelektrycznych. To zjawisko może być wykorzystane do przekształcania ciepła odpadowego niskotemperaturowego bezpośrednio na energię elektryczną.

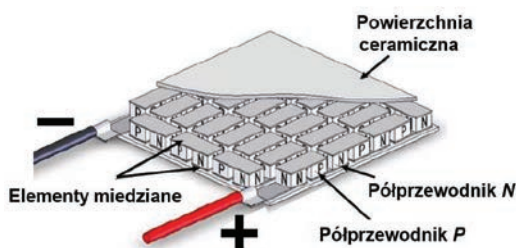
Efektywne stosowanie tych technologii pozwala na odzyskanie ciepła, które wcześniej było traktowane jako uboczny produkt procesów przemysłowych. W rezultacie obniża to ogólne zużycie energii, zmniejsza koszty operacyjne firm i przyczynia się do ochrony środowiska poprzez redukcję emisji gazów cieplarnianych. Wzrost świadomości ekologicznej i rozwijające się technologie w obszarze odzyskiwania energii z ciepła odpadowego są kluczowe dla budowania bardziej zrównoważonych systemów energetycznych w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym.

⁴ P. Christodoulides, R. Agathokleous, L. Aresti, S.A. Kalogirou, S.A. Tassou and G.A. Florides, Waste heat recovery technologies revisited with emphasis on new solutions, including heat pipes and case studies, *Energies* 15/1 (2022), 384.

Generatory termoelektryczne

W technologiach termoelektrycznych kluczową rolę odgrywają zjawiska termoelektryczne, takie jak efekty: Seebecka, Peltiera i Thomsona. Pierwsze zjawisko termoelektryczne zostało odkryte w 1821 roku przez T.J. Seebecka. Jeżeli w obwodzie złożonym z dwóch różnych przewodników metalicznych złącza tych materiałów będą utrzymywane w różnych temperaturach, to powstanie w nim siła termoelektromotoryczna i popłynie prąd elektryczny⁵⁶. Efekt Peltiera odkryty w 1835 roku przez J.C.A. Peltiera polega na tym, że przy przepływie stałego prądu elektrycznego I przez obwód złożony z dwóch różnych przewodników następuje wydzielanie ciepła na jednym ze złączy, zaś na drugim jest ono pochłaniane⁷. W 1856 roku W. Thomson zaobserwował kolejne zjawisko termoelektryczne polegające na tym, że w zależności od kierunku przepływu stałego prądu elektrycznego przez jednorodny przewodnik lub półprzewodnik, w którym występuje gradient temperatury, wydziela się lub jest pochłaniana pewna ilość ciepła⁸. W. Thomson zdefiniował relacje pomiędzy współczynnikami Peltiera, Seebecka oraz Thomsona, które zależą od właściwości fizycznych materiału przewodnika lub półprzewodnika i zróżnicowania pola temperatury. Technologie te stosowano dotychczas na szerszą skalę w rozwiązaniach medycznych, wojskowych i kosmicznych⁹¹⁰.

Do konwersji energii cieplnej na energię elektryczną wykorzystuje się głównie efekt Seebecka, a urządzenia do tego służące nazywane są generatorami termoelektrycznymi TEG (ang. *Thermoelectric Generators*). Budowę takiego elementu oraz jego obwód elektryczny przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Konstrukcja generatora termoelektrycznego¹¹

Generatory termoelektryczne pozwalają na bezpośrednią konwersję energii cieplnej na energię elektryczną. W przeciwieństwie do tradycyjnych generatorów TEG nie posiadają części ruchomych ani cieczy roboczych, co sprawia, że są niezawodne i bezproblemowe w użytkowaniu. Mogą być uruchamiane bezwzględnie i pracować w dowolnej pozycji, co czyni je wszechstronnym rozwiązaniem w różnych warunkach środowiskowych. Ich żywotność, szacowana na 20–30 lat, potwierdza ich trwałość i długoterminową skuteczność.

⁵ S. Filin, Termoelektryczne urządzenia chłodnicze, Wyd. IPPU MASTA, Gdańsk, 2002. ISBN 83-913895-6-1.

⁶ D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, Wyd. CRC Press LLC, London 1995.

⁷ A.A. Adeyanju, K. Manohar, Design and analysis of a thermoelectric airconditioning system, Journal of Scientific Research & Reports 26/4 (2020), 1–11.

⁸ D.M. Rowe, Thermoelectrics Handbook: macro to nano, Boca Raton, 2006, 1–9.

⁹ Z. Dughais, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation, Physica B: Condensed Matter 322 (2002), 205–223.

¹⁰ R. Quan, G. Liu, C. Wang, W. Zhou, L. Huang, Y. Deng, Performance investigation of an exhaust thermoelectric generator for military SUV application, Coatings 8/1 (2018), 45.

Jednym z atutów generatorów termoelektrycznych jest zdolność pracy w szerokim zakresie temperatur. To sprawia, że są one szczególnie przydatne nie tylko w przypadku wysokich temperatur, ale także w produkcji energii elektrycznej z ciepła niskotemperaturowego. Postęp technologiczny i spadek kosztów produkcji przyczyniają się do wzrostu atrakcyjności ekonomicznej i technicznej stosowania termogeneratorów w różnych obszarach zastosowań¹¹.

Sprawność ogniw termoelektrycznych wyrażana jest stosunkiem mocy elektrycznej przekazywanej do obwodu zewnętrznego ($P = R_{\text{TEG}}^2 I^2$) do ilości dostarczonego ciepła (Q_{in}). W chwili obecnej sprawność termoogniw wynosi od 5 do 10%. Jednak prace badawcze prowadzone od wielu lat nad materiałami o lepszych właściwościach termoelektrycznych pozwalają prognozować osiągnięcie wydajności powyżej 10%^{12,13,14}. Każde pojedyncze ogniwo termoelektryczne może generować do 20 W mocy elektrycznej, przy czym te wartości są osiągane dla różnych temperatur przekraczających 300°C¹⁵. Dla niższych różnic temperatur, poniżej 100°C, wydajność jest zazwyczaj niższa, nie przekraczając 5 W mocy i 5 V napięcia. Mimo to w przypadku zastosowań, takich jak zasilanie układów pomiarowych te wartości są wystarczające.

Jednakże gdy celem jest produkcja energii elektrycznej do publicznej sieci energetycznej, konieczne jest połączenie wielu ogniw w serię oraz zastosowanie odpowiednich przekształtników DC-AC. To połączenie umożliwia efektywne wykorzystanie generowanej energii i dostosowanie do standardów sieci energetycznej. Wraz z kontynuacją prac badawczych i postępem technologicznym generatory termoelektryczne stają się coraz bardziej obiecującym rozwiązaniem w dziedzinie energetyki, przyczyniając się do rozwijania zrównoważonych i efektywnych źródeł energii.

Sposób konwersji energii ciepła odpadowego z wykorzystaniem generatorów termoelektrycznych

W ramach prac badawczo-rozwojowych realizowanych przez autorów nad odzyskiem niskotemperaturowego ciepła odpadowego z przemysłowych instalacji technologicznych został zaproponowany sposób wytwarzania energii elektrycznej z ciepła odpadowego jak na rysunku 2.

Źródłem ciepła odpadowego mogą być spaliny w kanałach kominowych, ciepło z kotłów parowych i wodnych, gorące ciecze chłodnicze procesów przemysłowych, gorąca woda lub para z upustów ciepłowniczych. Ciepło to doprowadzone jest do gorącej strony wymiennika, który złożony jest z wielu połączonych ze sobą ogniw termoelektrycznych TEG. Zimna strona wymiennika rozprasza niewykorzystaną część ciepła. W wyniku różnicy temperatur ΔT między okładzinami generatorów termoelektrycznych powstaje wypadkowe napięcie U_{TEG} . Wytworzona energia elektryczna prądu stałego zamieniana jest na energię prądu przemiennego w przekształtniku DC-AC. Przekształtnik może być podłączony do publicznej sieci elektroenergetycznej (*on grid*), pracować jako inwerter wyspowy w lokalnej sieci elektrycznej (nazywany także jako

¹¹ P. Jadwiszczok, M. Sidorczyk, Produkcja energii elektrycznej z ciepła za pomocą ogniw TEG charakterystyki termoelektryczne termogeneratorów, Rynek Instalacyjny 4 (2016), 38–42.

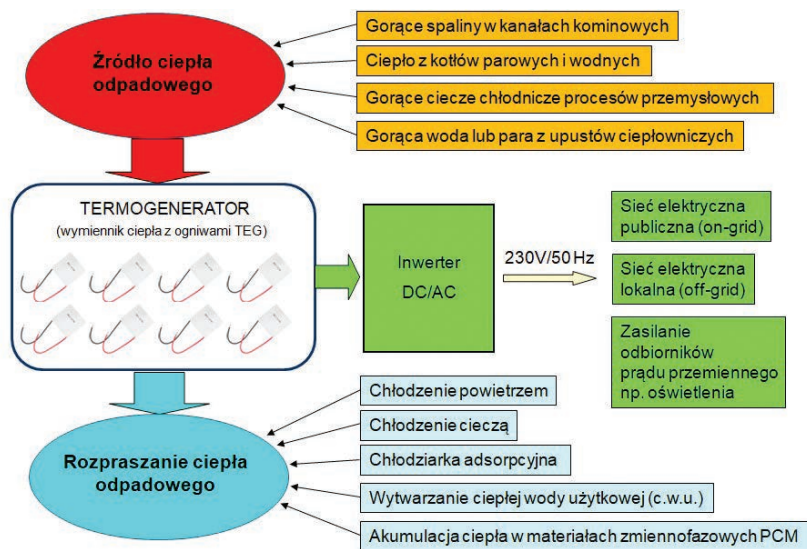
¹² A.I. Hochbaum, Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nano wires, Nature 451/10 (2008), 163–167.

¹³ A. Królicka, A. Hruban, A. Mirowska, Nowoczesne materiały termoelektryczne - przegląd literaturowy, Electronic Materials 40/4 (2012), 19–34.

¹⁴ A. Rezanian, L.A. Rosendahl, Thermal effect of a thermoelectric generator on parallel microchannel heat sink, Energy 37/1 (2012), 220–227.

¹⁵ Tellurex, G2-56-0570 Thermoelectric Power Generation Module Specifications. Available from: https://www.tellurex.com/media/uploads/product_pdfs/g2-56-0570-specifications.pdf.

autonomiczny lub *off-grid*) lub zasilać wyłącznie jeden rodzaj odbiorników, np. oświetlenie. Na wyjściu przekształtnika DC-AC powinno być sinusoidalne napięcie przemienne o częstotliwości 50 Hz i stałej wartości skutecznej 230 V. Dopuszczalne odchylenia wynoszą +/-10%, czyli od 207 V do 253 V. Dla efektywnej produkcji energii przekształtnik DC-AC musi mieć zdolność wyznaczania punktu mocy maksymalnej MPP (*Maximum Power Point*).



Rysunek 2. Schemat wytwarzania energii elektrycznej z energii cieplnej przez generatory termoelektryczne TEG

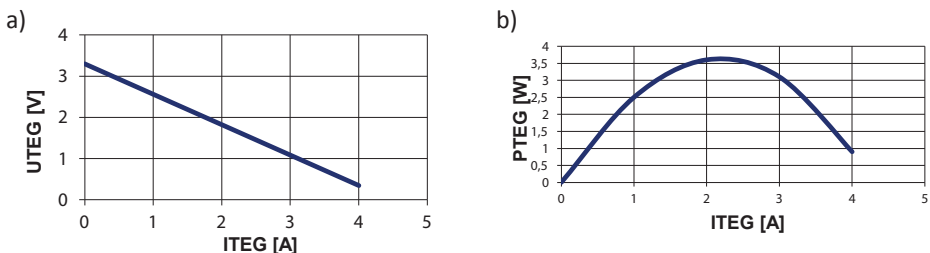
Z konstrukcji i zasady działania przekształtnika DC-AC wynika, że im wyższe napięcie na wejściu, tym większa zdolność do utrzymania danego napięcia na wyjściu niezależnie od zmian mocy źródła dostarczającego energię^{16,17,18}. Powyższe wymagania i właściwości powodują, że termoogniwa należy łączyć ze sobą w sposób mieszany: szeregowo i równolegle. Do uzyskania odpowiednio wysokich napięć należy stosować połączenia szeregowo modułów TEG. Pojedyncze moduły najlepiej połączyć szeregowo w jedną grupę. Z kolei grupy modułów można także łączyć szeregowo lub równolegle. Przy połączeniu szeregowym uzyskujemy wypadkowe napięcie, będące sumą napięć poszczególnych grup modułów, a prąd płynący przez wszystkie ogniwa jest taki sam.

Na rysunku 3a pokazano zależność napięcia U od przepływającego prądu I pojedynczego generatora termoelektrycznego. Wraz ze wzrostem natężenia prądu I napięcie U maleje. Jest to zależność liniowa i wynika z rezystancji wewnętrznej termogeneratora. Łączenie szeregowo termogeneratorów zwiększa wypadkową rezystancję wewnętrzną, a równolegle zmniejsza. Im mniejsza rezystancja wewnętrzna, tym mniejsze nachylenie $U=f(I)$ i bardziej płaska charakterystyka $P=f(I)$. Rysunek 3b pokazuje, że dla określonej wartości prądu istnieje moc maksymalna.

¹⁶ M. Mrozek, Układ sterowania przekształtnikiem AC-DC z funkcją korekcji współczynnika mocy PFC, *Problemy Eksploatacji* 3 (2012), 145–154.

¹⁷ A. Gospodarczyk, A. Majcher, M. Mrozek, Trójfazowy przekształtnik mocy AC/DC, *Zeszyty Problemowe - Maszyny Elektryczne* 2 (2013), 219–225.

¹⁸ M. Mrozek, Power factor correction algorithm in AC-DC converter, *Problemy Eksploatacji* 2 (2013), 129–139.



Rysunek 3. a) charakterystyka $U=f(I)$ dla $\Delta T=70^{\circ}\text{C}$ termoeogniwa TEC1-12730, b) charakterystyka $P=f(U)$ dla $\Delta T=70^{\circ}\text{C}$ termoeogniwa TEC1-12730

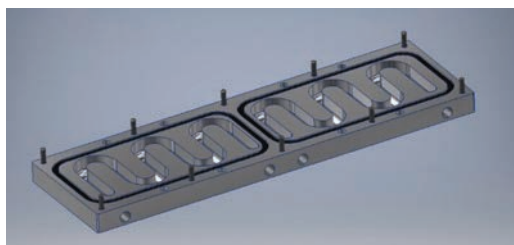
Wymiennik ciepła

Do wytwarzania energii elektrycznej rzędu kilowatogodzin należy zastosować dużą ilość generatorów termoelektrycznych połączonych ze sobą w grupy i umieszczonych w wymienniku ciepła. Wymiennik ciepła może składać się z czterech płyt z aluminium (rys. 4). Między dwiema górnymi i dwiema dolnymi płytami znajduje się 20 szt. modułów termoelektrycznych (typ TEC1-12730). Pojedyncza płyta ma wymiary: długość 680 mm, szerokość 200 mm i grubość 34 mm.



Rysunek 4. Widok wymiennika ciepła dla ogniw termoelektrycznych typu ciec–ciecz

Płyty zewnętrzne posiadają wewnątrz wyfrezowane dwa kanały w formie węzownicy do doprowadzania ciepła – płyta górna i odprowadzania ciepła – płyta dolna (rys. 5). Z boku płyty znajdują się otwory dolotowe i wylotowe. Medium transmisyjnym ciepła jest woda. Założono, że wymiennik będzie stosowany do zagospodarowania ciepła niskotemperaturowego o temperaturze około 90°C , czyli poniżej temperatury wrzenia wody.



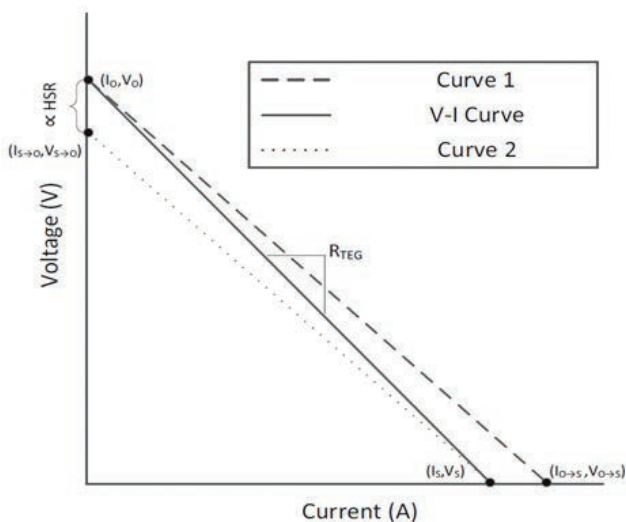
Rysunek 5. Widok wymiennika ciepła dla ogniw termoelektrycznych od strony wewnętrznej

Taka konstrukcja wymiennika ciepła pozwala uzyskać równomierny rozkład temperatury w płaszczyznach równoległych do płaszczyzn powierzchni modułów termoelektrycznych.

Rozkład temperatur w wymienniku powinien być jak najbardziej równomierny, zarówno po stronie gorącej, jak i zimnej, zwłaszcza w miejscach styku wymiennika z generatorami termoelektrycznymi. Jest to bardzo ważne dla efektywnego odzysku energii elektrycznej. Przy połączeniu szeregowym, w przypadku, gdy któreś termoogniwo otrzymuje mniej energii cieplnej niż pozostałe ogniwa, będzie ono ograniczać wytwarzaną energię elektryczną.

Wypadkowe parametry wymiennika ciepła z generatorami termoelektrycznymi

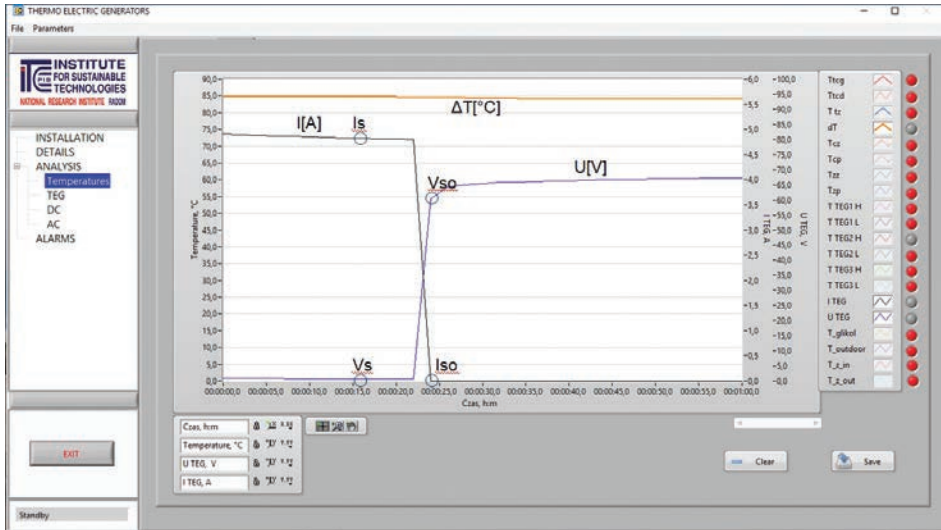
Parametry pojedynczego generatora termoelektrycznego są określone przez zastosowany materiał termoelektryczny. Producenci udostępniają informacje dotyczące parametrów oraz charakterystyk dla danego modułu, uwzględniając określoną różnicę temperatur ΔT . Niemniej jednak połączenie wielu modułów termoelektrycznych i umieszczenie ich w wymienniku ciepła nie gwarantuje proporcjonalnego wzrostu wypadkowej mocy w stosunku do ilości modułów i efektywności jednego modułu. To zależy od konstrukcji wymiennika ciepła oraz łącznej rezystancji termicznej między wymiennikiem a poszczególnymi modułami. Stosując metodę charakterystyki prądowo-napięciowej dla jednego generatora termoelektrycznego¹⁹ można wyznaczyć wypadkowe parametry elektryczne wymiennika zbudowanego z wielu pojedynczych generatorów termoelektrycznych.



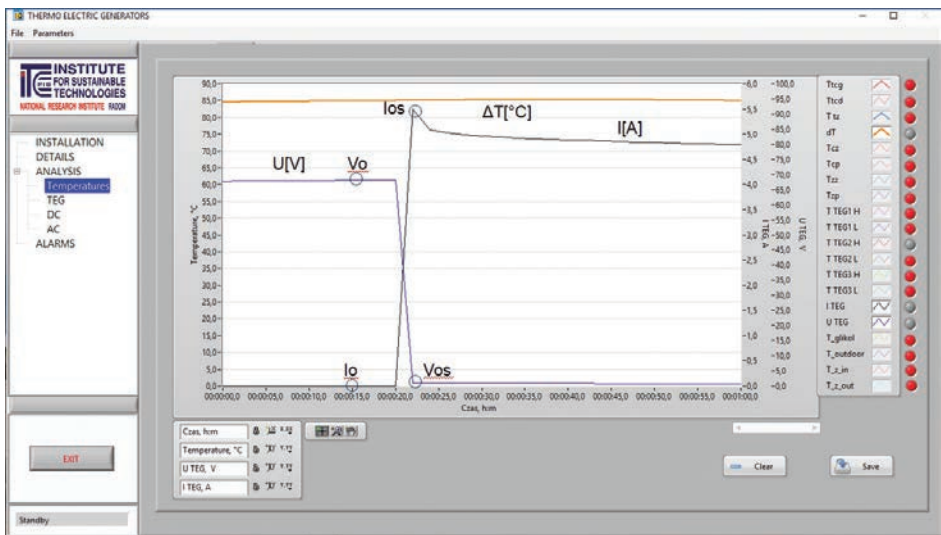
Rysunek 6. Metoda wyznaczania charakterystyki V-I na podstawie zmierzonych punktów charakterystycznych¹⁹

Metoda polega na wyznaczeniu charakterystyki prądowo-napięciowej generatora termoelektrycznego na podstawie przebiegów czasowych prądów i napięć przy przejściu ze stanu zwarcia do stanu otwartego oraz ze stanu otwartego do stanu zwarcia przy danej temperaturze ΔT (rys. 5). Określenie punktów charakterystycznych na przebiegach (rys. 7, rys. 8) pozwala obliczyć prąd $I_{MP} = I_s/2$ i napięcie $U_{MP} = V_s/2$ dla mocy maksymalnej $P_{MP} = I_{MP} \cdot V_{MP}$ oraz rezystancję wewnętrzną termogeneratora $R_{TEG} = V_0/I_s$.

¹⁹ R. McCarty, R. Piper, Voltage-current curves to characterize thermoelectric generators, Journal of Electronic -Materials 44 (2015), 1896–1901.



Rysunek 7. Przejście ze stanu zwarcia do stanu otwartego przy $\Delta T = 85^\circ\text{C}$



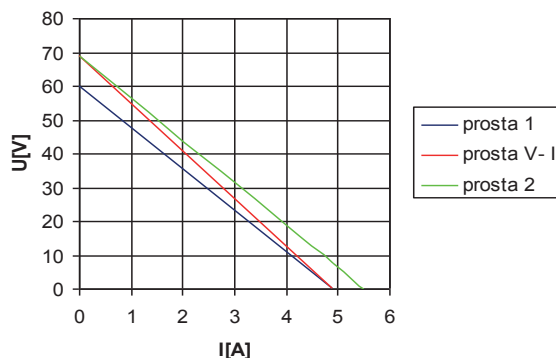
Rysunek 8. Przejście ze stanu otwartego do stanu zwarcia przy $\Delta T = 85^\circ\text{C}$

Gdy znana jest wartość energii cieplnej Q_H dostarczonej do termogeneratora, można także obliczyć sprawność oraz rezystancję termiczną HSR według wzoru:

$$HSR = \frac{\Delta T (V_{S \rightarrow O} - V_O)}{2(Q_{HO} V_{S \rightarrow O} - Q_{HS} V_O)}, \quad (1)$$

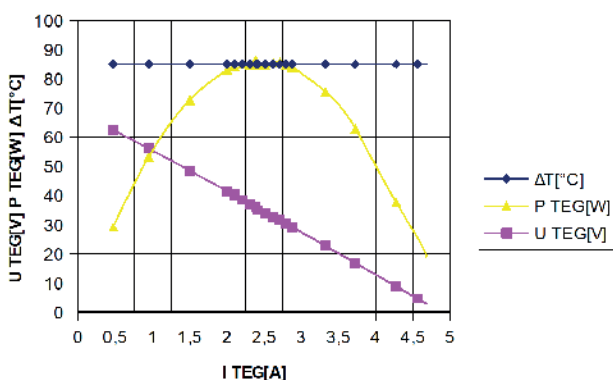
gdzie Q_{H0} i Q_{HS} są ciepłem dostarczonym do termoogniwa (1) odpowiednio w stanie otwartym i w stanie zwarcia obwodu elektrycznego.

Zarejestrowane przebiegi czasowe dla $\Delta T=85^{\circ}\text{C}$ przy przejściu ze stanu zwarcia do stanu otwartego (rys. 7) pozwalają określić punkty charakterystyczne: $V_s=0\text{ V}$, $I_s=4,9\text{ A}$, $V_{so}=60\text{ V}$, $I_{so}=0\text{ A}$. Przy przejściu ze stanu otwartego do stanu zwarcia (Rys.8) punkty charakterystyczne wynoszą: $V_s=0\text{ V}$, $I_s=4,9\text{ A}$, $V_{so}=60\text{ V}$, $I_{so}=0\text{ A}$. Umożliwia to wykreślenie charakterystyki prądowo-napięciowej badanego wymiennika z termogeneratorami według opisywanej metody (rys. 9).



Rysunek 9. Charakterystyka prądowo-napięciowa badanego termogeneratorsa dla $\Delta T=85^{\circ}\text{C}$

Na tej podstawie wyznaczone parametry mają wartości: prąd $I_{MP}=2,45\text{ A}$ i napięcie $U_{MP}=34,5\text{ V}$ dla mocy maksymalnej $P_{MP}=84,5\text{ W}$ oraz $R_{TEG}=14,1\ \Omega$. Wykres z rysunku 10 pokazuje zależność napięcia i mocy w funkcji prądu wymiennika uzyskane tradycyjną metodą dla różnicy temperatur $\Delta T=85^{\circ}\text{C}$. Metoda ta polega na zebraniu wielu danych pomiarowych prądów i odpowiadających napięć. Na podstawie zebranych pomiarów powstaje wykres zależności $U=f(I)$ oraz $P=f(I)$, gdzie $P=U \cdot I$. Wykres $P=f(I)$ jest odwróconą parabolą, która posiada swoje ekstremum. Ekstremum tej paraboli jest punktem mocy maksymalnej MPP. Odczytana wartość mocy maksymalnej wynosi około 85 W i pokrywa się z wyliczoną wartością $P_{MP}=84,5\text{ W}^{20}$.



Rysunek 10. Wykres $\Delta T[^{\circ}\text{C}]$, $P_{TEG}[\text{W}]$, i $U_{TEG}[\text{V}]$ w funkcji prądu $I_{TEG}[\text{A}]$ termogeneratorsa (20 modułów połączonych szeregowo)

²⁰ A. Zaremba, T. Rodziejewicz, M. Waclawek, Algorytmy śledzenia punktu mocy maksymalnej (MPPT) w systemach fotowoltaicznych, Proceedings of ECO 6/2 (2012), 805–810.

Podsumowanie

Obecnie duża część ciepła odpadowego jest marnowana, co negatywnie wpływa na bilans energetyczny procesów produkcyjnych. Jednym z rozwiązań jest wykorzystanie generatorów termoelektrycznych do zagospodarowania energii odpadowej. Do wytwarzania energii elektrycznej rzędu kilowatogodzin należy zastosować dużą ilość generatorów termoelektrycznych połączonych ze sobą w grupy i umieszczonych w wymienniku ciepła. Parametry pojedynczego modułu termoelektrycznego są determinowane przez zastosowany materiał termoelektryczny. Połączenie wielu modułów termoelektrycznych i umieszczenie ich w wymienniku ciepła nie gwarantuje jednak proporcjonalnego wzrostu wypadkowej mocy w stosunku do ilości modułów i efektywności jednego modułu. To zależy od konstrukcji wymiennika ciepła oraz rezystancji termicznej między nim a poszczególnymi modułami. Stosując metodę charakterystyki prądowo-napięciowej szybko można wyznaczyć wypadkowe parametry elektryczne poszczególnych wymienników zbudowanych z wielu pojedynczych modułów termoelektrycznych.

Autorzy przeprowadzili badania nad konstrukcją zestawu 20 modułów generatorów termoelektrycznych, połączonych szeregowo. Badania potwierdziły skuteczność systemu oraz zdolność do generowania energii elektrycznej o mocy 83 W przy różnicy temperatur wynoszącej 85 °C pomiędzy stronami generatorów termoelektrycznych. Wskazano także warunki niezbędne do zwiększenia efektywności pozyskiwania energii elektrycznej. Ważne jest utrzymanie równomiernego rozkładu temperatur na okładzinach poszczególnych modułów po stronie cieplej i zimnej w celu efektywnej konwersji energii cieplnej na energię elektryczną. Dlatego przy konstrukcji wymienników ciepła istotne jest dążenie do równomiernego dostarczania energii cieplnej do wszystkich generatorów termoelektrycznych.

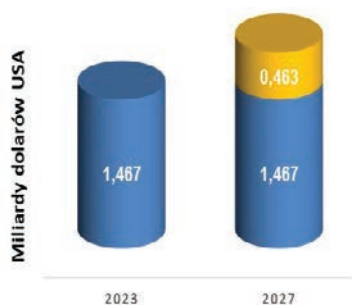
Zagospodarowanie odpadów gumowych

Małgorzata Przybyłek, Jacek Przepiórka

Uniwersytet Radomski im. K. Pułaskiego, Wydział Inżynierii Chemicznej i Towaroznawstwa

Wprowadzenie

Szacuje się, że światowy rynek wyrobów z tworzyw sztucznych i gumy wzrósł z 1365,01 mld dolarów w 2022 r. do 1466,92 mld dolarów w 2023 r. przy złożonej rocznej stopie wzrostu (CAGR) wynoszącej 7,5%. Prognozy wskazują, że rynek tego typu wyrobów w 2027 roku osiągnie wartość ok. 1899,33 miliardów dolarów przy CAGR na poziomie 6,7%¹¹.



Rysunek 1. Rynek wyrobów z tworzyw sztucznych i gumy – prognozy

Źródło: opracowanie własne na podstawie¹

Według autorów raportu² największe znaczenie na światowym rynku tworzyw sztucznych i gumy, tj. 48% rynku, w 2018 roku wykazuje region Azji i Pacyfiku. Drugie miejsce, z udziałem 23%, zajmuje Ameryka Północna. Natomiast najmniejszy udział ma Afryka. Wartość światowej produkcji maszyn z tworzyw sztucznych i gumy wyniosła 38,6 miliardów euro w 2021 r. Największy udział pod względem wartości produkcji miały Chiny z 35% udziałem, następnie Niemcy z 19,6% oraz Włochy z 7,1%³.

Spośród tworzyw sztucznych istotną grupę stanowią elastomery. Do grupy tej możemy zaliczyć zarówno tworzywa naturalne, takie jak kauczuk, jak i sztuczne – przykładem mogą być gumy. Guma, dzięki swym specyficznym właściwościom takim jak duża elastyczność, wytrzymałość mechaniczna, mała rozpuszczalność, dobre właściwości dielektryczne, jest jednym z najważniejszych materiałów stosowanych w wielu branżach, tj.: branża lotnicza, samochodowa, maszynowa, chemiczna itp. Jest szeroko stosowanym materiałem zarówno w postaci naturalnej, jak i syntetycznej⁴⁵.

¹ Raport dotyczący globalnego rynku wyrobów gumowych 2023, <https://www.researchandmarkets.com/reports/5781128/plastics-rubber-products-global-market-report#rela0-4829610> (dostęp 08.11.2023).

² Światowy rynek tworzyw i gumy w latach 2019-2022 <https://imch.pl/wiadomosci/swiatowy-rynek-tworzyw-i-gumy-w-latach-2019-2022/> (dostęp 08.11.2023).

³ Rynek gumy i kauczuku <https://markethub.pl/rynek-gum-w-polsce/> (dostęp 08.11.2023).

⁴ M. Gajewski, Chemia i technologia elastomerów, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 1997.

⁵ J.F. Rabek, Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze i zastosowania, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2022.

Przemysł gumowy spełnia w gospodarce dwa zasadnicze zadania, tj.: zaopatruje inne działy gospodarki w potrzebne elementy gumowe oraz jest producentem artykułów gumowych bezpośredniego i masowego użycia przez ludność. Firmy używają go do produkcji elementów do opakowań, opon i dętek, rękawic gumowych, gumek do ścierania, w klejach i powłokach, dyszach oraz jako elastyczny materiał w odzieży i nie tylko. Około 60% światowego zużycia kauczuku przypisuje się światowemu przemysłowi motoryzacyjnemu. W związku z tym guma jest ważnym materiałem ze względu na liczne zastosowania.

Rynek gumy można podzielić na kauczuk naturalny, który produkowany jest z lateksu pochodzącego z drzew kauczukowych (mimo że drzewo to rośnie w Ameryce, zdecydowana większość kauczuku naturalnego produkowana jest w Azji) oraz kauczuk syntetyczny (elastomer), który powstaje w procesie rafinacji ropy naftowej⁶.

Na podstawie analizy rynku gumy i kauczuku przeprowadzonej przez ekspertów Market Hub³ widoczne jest, że na całym świecie rośnie popyt na produkty z gumy i kauczuku. Prognozy wskazują, że wzrośnie on jeszcze o prawie 30% w ciągu najbliższych dziesięciu lat. Produkcja tych wyrobów skupia się głównie w Azji Południowo-Wschodniej.

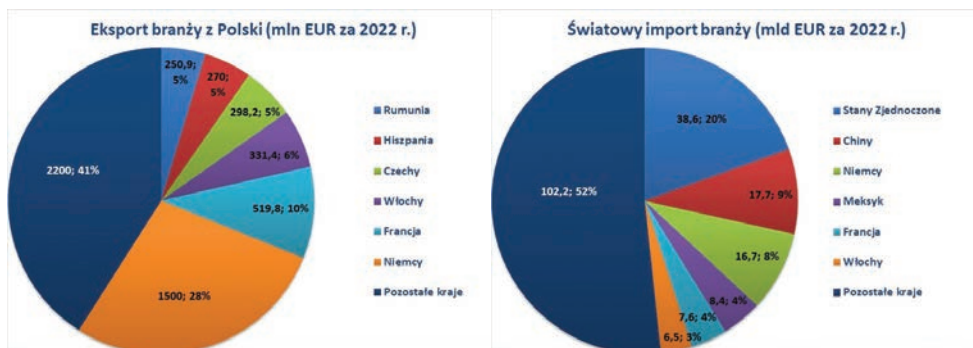
W 2019 r. sprzedaż wyrobów z gumy w Polsce przekroczyła 85 miliardów złotych, co pozwoliło na zajęcie 10 miejsca wśród największych eksporterów na świecie (udział ok. 3%). Ponad milion ton artykułów z kauczuku wyeksportowano z Polski w 2020 r., natomiast w 2021 r. 1,1% eksportowanych towarów z Polski stanowiły towary tej branży³.

Dane GUS wykazują, że w I kwartale 2022 roku w Polsce średnia wzrostu produkcji sprzedanej w branży tworzyw sztucznych i gumy wyniosła blisko 28%. Ponadto zatrudnianie nowych pracowników w tym sektorze wskazuje na stały wzrost.



Rysunek 2. Światowy obrót gumy i produktów z gumy w odniesieniu do Polski i świata w latach 2018–2022
Źródło: opracowanie własne na podstawie³

⁶ K. Walkowska, Produkcja ważniejszych wyrobów przemysłowych w lutym 2021 roku, GUS, Warszawa 2021.



Rysunek 3. Światowy obrót gumy i produktów z gumy w odniesieniu do Polski i świata w roku 2022

Źródło: opracowanie własne na podstawie²

Odpady z tworzyw sztucznych i gumy

Dynamiczny wzrost produkcji tworzyw sztucznych, który obserwuje się od lat pięćdziesiątych XX wieku oraz zastosowanie wyrobów z nich produkowanych na szeroką skalę i wykorzystywanych powszechnie w wielu dziedzinach doprowadziły do powstawania ogromnej ilości odpadów poużytkowych i poprodukcyjnych. Na świecie każdego roku odnotowuje się wzrost tego typu odpadów, pochodzących z różnych gałęzi gospodarki i przemysłu. Czas degradacji odpadów z tworzyw sztucznych sięga od 100 do 1000 lat, a składowanie ich na wysypiskach śmieci i w środowisku naturalnym jest niekorzystne. Zanieczyszczenie odpadami z tworzyw sztucznych stanowi poważne zagrożenie dla środowiska jako całości. Stwarza problemy zarówno dla dzikiej przyrody, jak i rodzaju ludzkiego. Do oceanów każdego roku trafia od 6 do prawie 15 milionów ton odpadów z tworzyw sztucznych. Równocześnie naukowcy odkrywają coraz to nowe źródła przedostawania się tworzyw sztucznych do środowiska. Może to stanowić ogromne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, a także naszej planety⁷.

Spośród odpadów polimerowych szczególny przypadek stanowią *odpady gumowe*, w tym opony. Szacuje się, że przemysł motoryzacyjny jest największym odbiorcą wyrobów gumowych. Guma jest wykorzystywana nie tylko do produkcji opon samochodowych, ale i innych elementów w samochodach, tj.: elementy zawieszenia, wycieraczki, węże, uszczelki w kabinie, komory silnikowej czy silnikach i skrzyni biegów.

W 2022 roku na świecie wyprodukowano 85 milionów samochodów osobowych, dostawczych, ciężarowych i autobusów. Większość samochodów produkowana jest w Azji, co stanowi ponad połowę światowej produkcji. Największy udział mają w tym Chiny (27 mln szt. w 2022 r.). W Polsce natomiast liczba wyprodukowanych pojazdów w trzech kwartałach br. wyniosła ogółem 451 tys. pojazdów, tj.: o 34,6% więcej niż w roku 2022⁸.

Dynamiczny rozwój różnych gałęzi motoryzacji zarówno w Polsce, jak i na świecie wiąże się ze wzrostem liczby zużytych opon. Odpady gumowe zalicza się do odpadów niebezpiecznych i uciążliwych, dlatego powinny zostać przetworzone.

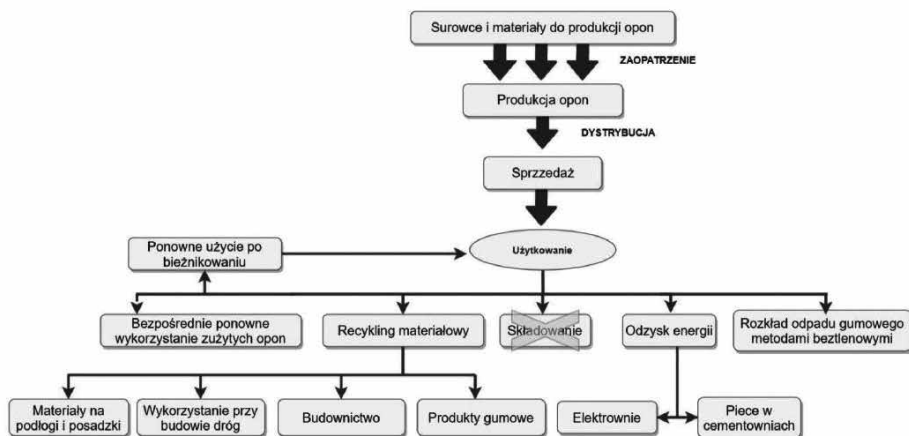
⁷ Joint Report on Management of Plastic Waste in Europe April 2022 <https://www.nik.gov.pl/plik/id,25757,vp,28530.pdf> (dostęp 08.11.2023).

⁸ Raport kwartalny KPMG w Polsce i PZPM Branża motoryzacyjna. Edycja Q4/2023.

W ostatnich latach obserwuje się wzrost liczby pojazdów na drogach, co powoduje wprowadzanie do obiegu nowych opon. W Polsce, w pierwszej połowie 2023 roku zarejestrowano 238,7 tys. nowych samochodów osobowych, tj. o ponad 12% więcej w porównaniu z równoległym okresem 2022 roku. W pierwszych dwóch kwartałach 2023 roku Polacy kupili 102 tys. nowych pojazdów z napędami alternatywnymi, o 24% więcej niż rok wcześniej⁹. Ponadto jak wynika z raportu firmy doradczej Bain & Company na rynku europejskim obserwuje się wzrost w tempie 5% rocznie sprzedaży samochodów używanych. W 2025 roku wartość europejskiego rynku aut używanych wzrośnie do 503 mld euro z 460 mld euro w 2022 r. Rynek ten urósł o ok. 60% na przestrzeni od 2016 do 2023 roku⁹.

W przypadku produkcji opon rynek europejski odnotowuje od 2022 roku spadki dwucyfrowe w większości segmentów opon. Jednakże prezes zarządu Polskiego Związku Przemysłu Oponiarskiego, Jacek Pryczek, wskazuje, że stan ten jest tylko przejściowy i nie dotyczy *opon do motocykli i SUVów, których sprzedaż jest na plusie*. „Członkowie PZPO są przedstawicielami największych w Polsce i na świecie producentów opon. Reprezentują branżę zatrudniającą bezpośrednio w naszym kraju ponad 11 000 pracowników w 6 fabrykach i firmach handlowych. Codziennie z tych fabryk wyjeżdża ponad 135 tys. opon z napisem »made in Poland« do samochodów osobowych, ciężarowych, autobusów, czy maszyn rolniczych i przemysłowych”¹⁰.

Skrzyniarz w swojej pracy zaproponowała uproszczony schemat cyklu życia opony (rysunek 4) i wskazała, że „Cykl życia opony, biorąc pod uwagę aspekty bezpieczeństwa i wytrzymałościowe, powinien trwać od 9 do 13 lat (uwzględniając okres produkcji, sprzedaży i eksploatacji)”¹¹. Po okresie tym guma traci swoje właściwości wytrzymałościowe i niszczeje. W związku z tym wszystkie opony po czasie ich użytkowania powinny zostać zutyliczowane.



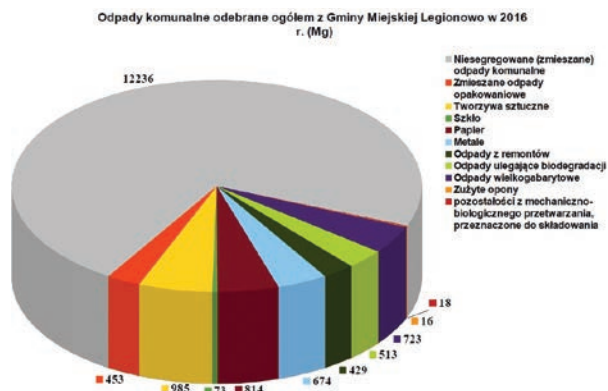
Rysunek 4. Uproszczony schemat cyklu życia opony¹¹

Obecnie nie istnieje oficjalna ewidencja zasobów zużytych opon, problem stanowi więc dokładne ich oszacowanie. Jednakże na przykładzie Gminy Miejskiej Legionowo można zobaczyć, jaki był udział odpadów gumowych w ogólnej liczbie odpadów komunalnych.

⁹ Europejski rynek samochodów używanych, <https://autoexpert.pl/artykuly/europejski-rynek-samochodow-uzywanych> (dostęp 08.11.2023).

¹⁰ Sprzedaż opon na rynek na półmetku 2023, <https://autoexpert.pl/artykuly/sprzedaz-opon-na-rynek-na-polmetku-2023> (dostęp 08.11.2023).

¹¹ M. Skrzyniarz, Cykl życia odpadów gumowych na przykładzie zużytych opon samochodowych, *Gospodarka Materiałowa i Logistyka* 9 (2020), 44–52.



Rysunek 5. Odpady komunalne odebrane ogółem z Gminy Miejskiej Legionowo w 2016 r.¹²

Z rysunku 5 wynika, że zużyte opony stanowią najmniejszy procent w ogólnej liczbie odpadów komunalnych, jednakże w skali całego kraju jest to już znacząca wartość. Jakóbiec i inni podają, że na całym świecie rocznie przybywa około 1 mld zużytych opon. W krajach UE ilość zużytych opon zwiększa się rocznie o ponad 2,5 mln t, a w Polsce o ok 150 tys. t. i są to odpady do utylizacji¹³.

Kierunki zagospodarowania i wykorzystania odpadów gumowych

Od ponad 100 lat prowadzone są w licznych ośrodkach naukowych badania mające na celu zagospodarowanie odpadów gumowych. Podejmowane są prace badawcze w kierunku utylizacji opon poprzez regenerację, bieżnikowanie, spalanie i pirolizę oraz ich biodegradację. Jednakże problem ten nie został rozwiązany. Odpady gumowe i ich zagospodarowanie stanowią nadal istotny problem środowiskowy o skali globalnej (ponad 31 mln ton złomu gumowego)¹⁴. Podstawą w dążeniu do zrównoważonego rozwoju jest troska o środowisko naturalne, która powinna stanowić nierozłączną część procesu projektowania nowych rozwiązań technologicznych (technologie prośrodowiskowe) i materiałowych.

Obecnie jednym z istotnych trendów na rynku gumy i kauczuku jest **trend ekologiczny**, który przejawia się „w potrzebie istnienia operacyjnych i zamkniętych cykli w całym łańcuchu materiałowym”. Ideą panującego trendu jest kompatybilność ze środowiskiem naturalnym, ochrona zasobów naturalnych oraz dążenie do maksymalnej redukcji odpadów. I tak np. Grupa Synthos, która jest znaczącym producentem na globalnym rynku kauczuków syntetycznych i prowadzi intensywne badania w tym obszarze, przyjęła strategię zrównoważonego rozwoju, która przewiduje m.in. do 2030 roku redukcję o 28% emisji gazów cieplarnianych oraz całkowite odejście od węgla do 2028 roku. Działania te pozwalają na wykorzystanie kauczuku styrenowo-butadienowego, który stanowi podstawę w produkcji zaawansowanych technologicznie opon

¹² Analiza stanu gospodarki odpadami komunalnymi w Gminie Miejskiej Legionowo za rok 2016, <https://legionowo.pl/a/analiza-stanu-gospodarki-odpadami-komunalnymi-w-gminie-miejskiej-legionowo-2016> (dostęp 08.11.2023).

¹³ J. Jakóbiec, W. Żmuda, S. Budzyń, G. Wysopal, Recykling energetyczny zużytych opon, *Autobusy Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe* 10 (2011), 205–2011.

¹⁴ Sposoby zagospodarowania odpadów gumowych, <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Sposoby-zagospodarowania-odpadow-gumowych> (dostęp 08.11.2023).

o niskich oporach toczenia, co przyczynia się do obniżenia zużycia paliwa i emisji spalin. Innym przykładem ekologicznego trendu w tym obszarze są przedsięwzięcia firmy Goodyear Tire & Rubber Company i Farmed Materials z Ohio, które to współpracują nad stworzeniem nowego **źródła kauczuku naturalnego z określonego gatunku mniszka lekarskiego (Mniszek kok-sagiz)**. Mniszek lekarski jest alternatywą dla kauczukowca naturalnego, można go zbierać co pół roku, natomiast kauczukowiec potrzebuje siedmiu lat, aby wytworzyć lateks. Ponadto mniszek może być uprawiany w bardziej umiarkowanym klimacie. Obecnie badania w tym kierunku znajdują się w fazie testów, jednakże specjaliści widzą w niej potencjał i możliwość wykorzystania we wszystkich rodzajach opon³.

Dynamiczny rozwój gospodarczy i motoryzacyjny jest przyczyną powstawania coraz większej ilości odpadów gumowych. Spośród nich opony samochodowe stanowią ok. 80% masy wszystkich odpadów gumowych¹⁵. Kod „16 01 03” odnosi się do wywozu odpadów związanych ze zużytymi oponami i wskazuje, że wszystkie odpady, które są klasyfikowane jako zużyte opony, zaliczane są do tej kategorii i obejmują opony samochodowe, rowerowe, ciężarowe itp. Wywóz tych odpadów powinien odbywać się zgodnie z przepisami i wymogami dotyczącymi ochrony środowiska, które mają na celu odpowiednie ich przetworzenie lub utylizację.

Opony zużyte stanowią więc ogromny problem do zagospodarowania i można je podzielić na:

- ▶ opony częściowo zużyte, które z powodzeniem mogą być używane dalej bez konieczności renowacji,
- ▶ opony używane, nadające się do bieżnikowania, na które można nałożyć nowe bieżniki metodą wulkanizacji,
- ▶ opony zużyte, które przeznaczone są do recyklingu lub do wykorzystania jako paliwo, a także mogą być poddane rozkładowi metodami beztlenowymi.

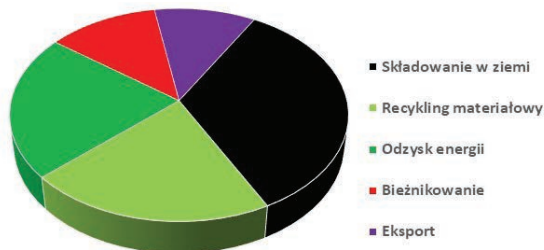
Zgodnie z art. 122 ust. 1 pkt 5 ustawy z 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2016, poz. 1987 ze zm.) „zakazuje się składowania na składowisku odpadów opon i ich części, z wyłączeniem opon rowerowych i opon o średnicy zewnętrznej większej niż 14 000 mm”¹⁶. W Polsce opony objęte są, wprowadzonym w 2002 r., systemem rozszerzonej odpowiedzialności producenta, polegającym na wyznaczeniu producentom i importerom opon celów w zakresie odzysku (tj. praktycznie w drodze recyklingu lub odzysku energii) i recyklingu (ponownego wykorzystania) opon pod rygorem ponoszenia przez nich tzw. opłaty produktowej. Zgodnie z przepisami ustawy nowelizowanej producenci i importerzy mają obowiązek zapewnić odzysk i recykling opon na poziomie odpowiednio 75% dla odzysku i 15% dla recyklingu (który zalicza się na poczet odzysku) w stosunku do ilości opon wprowadzanych do obrotu. W przypadku niezrealizowania obowiązku wprowadzający zobowiązani są do uiszczenia opłaty produktowej, czyli kary finansowej w wysokości 2200 zł za każdą brakującą tonę.

Zużyte opony potrzebują ok. 100 lat, żeby uległy rozkładowi, w związku z tym ważne jest wprowadzenie mechanizmów pozwalających na ich ponowne wykorzystanie. Spośród sposobów powszechnie wykorzystywanym do utylizacji tego typu odpadów wymienia się recykling materiałowy, odzysk energetyczny, bieżnikowanie, eksport¹¹.

Istotnym obszarem zagospodarowania odpadów gumowych jest ich recykling materiałowy i odzysk energetyczny.

¹⁵ Karbonizat ze zużytych opon samochodowych w procesie spiekania rud żelaza, <https://www.itpe.pl/blog/2023/09/21/karbonizat-ze-zuzytych-opon-samochodowych-procesie-spiekania-rud-zelaza/>, (dostęp 08.11.2023).

¹⁶ Art. 122 ust. 1 pkt 5 ustawy z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (tj. Dz.U. z 2022 r. poz. 699 ze zm.).



Rysunek 6. Sposoby wykorzystywane do utylizacji odpadów

Źródło: opracowanie własne na podstawie¹⁴

Recykling materiałowy to chemiczny lub/i fizyczny proces polegający na powtórnym wykorzystaniu odpadów do wytworzenia nowego produktu, często o takim samym lub podobnym przeznaczeniu. Struktura chemiczna materiału odpadowego podczas recyklingu mechanicznego nie zmienia się, zostaje on rozdrobniony i oczyszczony w celu otrzymania recyklatu lub regranulatu o określonej jakości¹⁷. Rozdrobniona guma to wartościowy surowiec, jednakże jej właściwości uzależnione są od rodzaju gumy, stopnia rozdrobnienia, sposobu modyfikacji i gęstości.

Recyklat może być dodawany do nowych mieszanek gumowych jako organiczny napelniacz oraz do kompozycji polimerowych w postaci pyłu, miazgi lub granulatu gumowego. Z reguły materiały wytworzone z udziałem recyklatu charakteryzują się gorszymi właściwościami wytrzymałościowymi niż tworzywa pierwotne^{18,19}. Jednakże tego typu rozwiązania znajdują szerokie zastosowanie np. jako wypełniacz do budowy dróg, placów zabaw i bieżni, jako komponent w produkcji nowych opon, barier ochronnych, autostrad i barier dźwiękochłonnych oraz jako izolacje fundamentów budynków^{13,20}.

Pomimo że recykling materiałowy nie rozwiązuje w 100% problemu związanego z utylizacją zużytych opon, to jednak zadawalające są doniesienia, że z każdym rokiem poddajemy recyklingowi więcej opon niż przewiduje ustawa. I tak np. w 2017 poziom odzysku zużytych opon wynosił 80,7%, z czego 35,4% zostało poddane recyklingowi materiałowemu²¹.



Rysunek 7. Ilość opon poddawana recyklingowi materiałowemu w wybranych krajach Unii Europejskiej

Źródło: opracowanie własne na podstawie¹⁴

¹⁷ W. Szlezzyngier, Z. Brzozowski, Tworzywa sztuczne Tom II, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2015.

¹⁸ M. Bakar, M. Przybyłek, A. Białkowska, W. Żurowski, B. Hanulikova, R. Stoček, Effect of mixing conditions and montmorillonite content on the mechanical properties of a chloroprene rubber, *Mechanics of Composite Materials* 57/3 (2021), 387–400.

¹⁹ M. Przybyłek, W. Rostkowska, A. Żabińska, M. Bakar, Recykling nanokompozytów elastomerowych, *Przetwórstwo tworzyw* 5 (2018), 55–22.

²⁰ E. Aylon, M. Fernandez-Colino, R., M.V. Navarro, R. Murillo, T. García, A.M. Mastral, Waste tire pyrolysis: Comparison between fixed bed reactor and moving bed reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47/12 (2018), 4029–4033.

²¹ Recykling i drugie życie opon, <http://eko.org.pl> (dostęp 08.11.2023).

Odzysk energetyczny zachodzi podczas termicznego rozkładu gumy, z jednoczesnym odzyskiwaniem wydzielającego się ciepła ze względu na bardzo wysoką kaloryczność opon. W termicznych metodach utylizacji wykorzystuje się zjawiska takie jak: spalanie, piroliza i zgazowanie.

Ze względu na wysokie nakłady inwestycyjne oraz duży stopień niebezpieczeństwa wykorzystanie zjawiska pirolizy w procesach technologicznych utylizacji zużytych opon nie jest obecnie rozpowszechnione, natomiast technologia oparta na zjawisku zgazowania odpadów gumowych znajduje się obecnie w fazie badań eksperymentalnych, które prowadzone są na szeroką skalę w Japonii i USA²².

W przypadku pozyskiwania energii podczas spalania odpadów gumowych w temperaturze ok. 2000°C wykorzystywane są piece bezdymne, wyposażone w odpowiednie filtry, które mają zatrzymać tlenki siarki i azotu oraz powstające pyły. Podczas spalania odpadów gumowych wydzielają się alfa benzopiren, który wykazuje niebezpieczne działanie rakotwórcze. Ponadto powstają tlenki azotu, dwutlenek siarki oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne niekorzystnie działają na układ oddechowy, układ krążenia oraz układ nerwowy człowieka²³. Spalaniu towarzyszy także powstawanie dużej ilości gazu cieplarnianego, jakim jest dwutlenek węgla. Jak widać, jest to bardzo niebezpieczna metoda, która wymaga odpowiednio przystosowanych instalacji do prowadzenia procesu spalania.

Energia pozyskiwana w procesie spalania odpadów gumowych jest wykorzystywana jako paliwo podstawowe albo uzupełniające w przemyśle cementowym, papierniczym, energetyce²².

W Polsce jest obecnie 9 spalarni odpadów, we Francji natomiast działa 128 dużych zakładów termicznej utylizacji odpadów, w Niemczech 66, a 30 w Szwajcarii²⁴. Ogumienie w Polsce w dużym stopniu podlega odzyskowi energetycznemu, jednakże projekty instalacji do przekształcania odpadów w procesie obróbki termicznej cały czas budzą wiele kontrowersji wśród społeczeństwa i władz lokalnych.

Podsumowanie

Szukając sposobów na maksymalne zagospodarowanie odpadów gumowych, należy kierować się podejściem ekologicznym i prowadzić działania dążące do utrzymania środowiska naturalnego w jak najlepszym stanie. Nowe technologie związane z produkcją wyrobów gumowych i technologie utylizacji gumy powinny uwzględniać zasady zrównoważonego rozwoju oraz zgodnie z podejściem ekonomicznym przyczyniać się do obniżenia kosztów produkcji przy maksymalnym zużyciu surowców wtórnych.

²² M. Cwięczek, Wpływ procesu zgazowania odpadów gumowych na emisję zanieczyszczeń do środowiska, Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko 4 (2002), 59–79.

²³ Master_Smog. <https://www.ekomaster.tychy.pl> (dostęp 08.11.2023).

²⁴ Spalanie w Polsce i na świecie. <https://spalarnie-odpadow.pl/spalarnie-w-polsce-i-na-swiecie/> (dostęp 08.11.2023).

Waloryzacja odpadów powstających w procesach filtracji membranowej stosowanych do oczyszczania ścieków przemysłowych

Maciej Życki

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji

Wprowadzenie

Gospodarka obiegu zamkniętego (*circular economy*) jest to kierunek działań mający na celu możliwie jak najdłuższe wykorzystanie określonych zasobów w obiegu, minimalizując tym samym obciążenie środowiska poprzez zmniejszenie eksploatacji źródeł nieodnawialnych oraz generowania jak najmniejszej liczby odpadów.

Podejście to stanowi znaczącą zmianę w stosunku do stosowanego przez lata systemu gospodarki liniowej, który opierał się na błędnym założeniu „niewyczerpywalności” zasobów, co doprowadziło do niekontrolowanego konsumpcjonizmu oraz obciążenia środowiska naturalnego gigantyczną ilością trudno degradable odpadów, a także znaczącego uszczuplenia zasobów naturalnych^{1,2,3,4}.

Jednym z zasobów, którego brak w stosunku do zapotrzebowania jest szczególnie dotkliwy, jest woda⁵. Jako że 70% powierzchni Ziemi pokrywa woda, panuje błędne przekonanie, że jest to zasób, o który ludzkość nie powinna się martwić. Biorąc pod uwagę, że 97,5% całkowitej objętości wody na planecie stanowi woda słona, pozostaje niespełna 2,5% wody słodkiej, a ta z kolei w większości zamknięta jest w lodowcach oraz górnych partiach gór. Finalnie ilość wody, która jest dostępna jako zasób naturalny, wynosi poniżej jednego procenta (około 0,7%)⁶.

Prognozy przewidują, że do 2030 roku nastąpi ograniczenie dostępności wody do poziomu ok. 40%, a 50% populacji zostanie pozbawiona dostępu do wody pitnej⁷. Z tego względu należy poszukiwać rozwiązań mających na celu pozyskiwanie wody ze źródeł innych niż konwencjonalne oraz racjonalne zarządzanie wodą szczególnie w gospodarce, ponieważ zapotrzebowanie na wodę w przemyśle jest istotne⁸.

Konieczna jest implementacja rozwiązań mających na celu zamykanie obiegu wody w przemyśle. Do tego celu co raz częściej stosowane są systemy membranowe, które umożliwią odzysk wody ze ścieków

¹ Komunikat Komisji Europejskiej, Zamknięcie obiegu – plan działania UE dotyczący GOZ, 2015.

² Komunikat Komisji Europejskiej, Ku gospodarce o obiegu zamkniętym: program „zero odpadów” dla Europy, 2014.

³ S. Grochowska Gospodarka Obiegu Zamkniętego – kryteria osiągnięcia tego poziomu i perspektywa wdrożenia w Polsce, Politechnika Śląska w Gliwicach, praca magisterska, 2017.

⁴ M. Karwacka, P. Łuba W kierunku gospodarki obiegu zamkniętego: wyzwania i szanse, Koalicja na rzecz GOZ, on-line: http://reconomy.pl/public/userfiles/koalicja/raport_w_kierunku_gospodarki_obiegu_zamknietego.pdf (2017).

⁵ W. Kuczyński, W. Żuchowicki, Ocenia aktualnej sytuacji w zaopatrzeniu w wodę w Polsce na tle sytuacji na świecie, *Rocznik Ochrony Środowiska* 12 (2010), 419–465.

⁶ P. Gleick, *The World's Water 2008-2009*, Island Press, 2008.

⁷ F. Dajnowiec, J. Marjanowski, Nowe technologie uzdatniania wody w przemyśle spożywczym, *Przemysł Spożywczy* 74/6 (2020), 11–17.

⁸ Z. Zander, F. Dajnowiec, Woda w przemyśle spożywczym, *Przemysł Spożywczy* T 64 nr 11 (2010), 27–31.

generowanych np. w przemyśle rolno-spożywczym czy galwanotechnicznym^{9,10}. Techniki membranowe to także główne narzędzie do pozyskiwania wody słodkiej w procesie odsalania wód morskich, stanowiące alternatywę dla energochłonnych i mało efektywnych technik termicznych (wyparki)^{11,12}.

Głównym problemem związanym z wykorzystaniem systemów membranowych jest powstawanie w procesie separacji strumienia koncentratu (retentatu), który może stanowić silnie stężony roztwór związków, których dalsze przetworzenie staje się problematyczne, a membrany wykonane z tworzyw sztucznych po okresie przydatności do eksploatacji same w sobie stanowią odpad, którego dalsze przetworzenie wciąż stanowi wyzwanie^{13,14}.

W niniejszej pracy przedstawiono etapy tworzenia oraz testy weryfikacyjne systemu badawczego umożliwiającego zagospodarowanie odpadów pofiltracyjnych w postaci retentatów oraz zużytych filtrów membranowych.

Modelowa instalacja do zagęszczania koncentratów pofiltracyjnych

Koncentraty pofiltracyjne (retentaty) są ciekłymi strumieniami wzbogaconymi o substancje (zarówno organiczne, jak i nieorganiczne) nieprzenikające przez membranę zastosowaną do oczyszczania cieczy użytkowych. Z tego względu opracowano i wytworzono modelową instalację zagęszczania koncentratów pofiltracyjnych umożliwiającą odzysk cieczy, która po odpowiednim oczyszczeniu będzie mogła być ponownie wykorzystana. Jest nią zbiornik z dnem stożkowym o objętości 200 dm³, umożliwiający prowadzenie procesu koagulacji zanieczyszczeń zdyspergowanych w wodnej matrycy. Zbiornik jest wyposażony w mieszadło typu AMP firmy TOFAMA S.A oraz pompę dozującą typu DDA firmy Grundfos. Mieszadło składa się z wału, na końcu którego zamontowany jest wirnik korpusu łożyskowego oraz silnika. Do napędu mieszadła wykorzystany jest indukcyjny silnik trójfazowy z możliwością sprzężenia z falownikiem regulującym zakres obrotów maksymalnie do 1400 obr./min. Pompa dozująca jest wyposażona w silnik krokowy, umożliwiający precyzyjne dozowanie cieczy oraz własny system sterowania, umożliwiający zaprogramowanie odpowiedniej jej ilości, a wszystkie informacje wyświetlane są na zintegrowanym z pompą ekranie LCD.

Opracowana procedura postępowania z koncentratami pofiltracyjnymi (rys. 1) zakłada, że w pierwszym etapie powinny one zostać ocenione pod kątem podstawowych właściwości fizykochemicznych, w tym zawartości wody, składników organicznych i nieorganicznych, pH oraz ich gęstości. Na podstawie uzyskanych wyników dobrano parametry procesu zagęszczania. Następnie produkty procesu zagęszczania koncentratu (czyli ciecz i osad) poddane zostały analizie fizykochemicznej pod kątem zawartości składników

⁹ A. Kowalik-Klimczak, A. Gajewska-Midziątek, Z. Buczek, M. Łożyńska, M. Życki, W. Barszcz, T. Ciszewski, A. Dąbrowski, S. Kasierot, J. Charasińska, Circular economy approach in treatment of galvanic wastewater employing membrane processes, *Membranes* 13/3 (2023), 325.

¹⁰ Z. Zander, J. Dąbrowski, Procesowa charakterystyka pracy instalacji membranowej do odzysku wody z permeatu po nanofiltracji serwatki, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 4 (2006), 154–155.

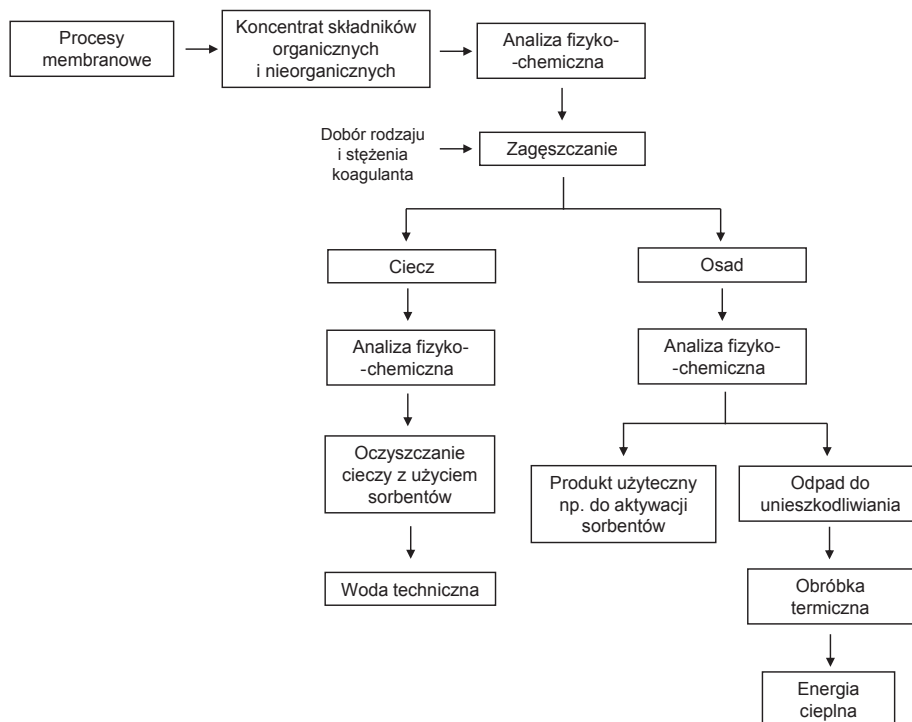
¹¹ A. Kowalik-Klimczak, M. Makowska, M. Łożyńska, W kierunku gospodarki obiegu zamkniętego – odzysk wody ze ścieków galwanicznych, *Przegląd Techniczny: Gazeta Inżynierska* 11 (2021), 17–19.

¹² E. Jones, M. Qadir, M.T.H. van Vliet, V. Smakhtin, S.-M. Kang, The state of desalination and brine production: A global outlook, *Science of The Total Environment* 657 (2019), 1343–1356.

¹³ J.R. Ziółkowska, Is desalination affordable? – regional cost and price analysis, *Water Resources Management* 29 (2015), 1385–1397.

¹⁴ J. Landaburu-Aguirre, R. García-Pacheco, S. Molina, L. Rodríguez-Sáez, J. Rabadán, E. García-Calvo, Fouling prevention, preparing for re-use and membranę recycling. Towards circular economy in RO desalination, *Desalination* 393 (2016), 16–30.

niepożądanych oraz szkodliwych dla środowiska i mających wpływ na przebieg procesów termicznych. Ciecz odzyskana z koncentratów w proponowany sposób poddawana jest procesom oczyszczania (podczas np. sorpcji na złożach aktywnych lub pogłębionego utleniania). Natomiast osad, w zależności od zawartości pierwiastków toksycznych, może zostać wykorzystany np. jako modyfikator procesu pirolizy odpadów rolno-spożywczych. Produkty pirolizy po wprowadzeniu składników aktywujących mogą być wykorzystane np. jako biowęgle w procesach sorpcyjnych. Jeżeli osad zawiera pierwiastki toksyczne, konieczne jest jego unieszkodliwianie np. poprzez obróbkę termiczną.



Rysunek 1. Procedura postępowania z koncentratami pofiltracyjnymi

Modelowa instalacja do termicznego przetwarzania odpadów pofiltracyjnych

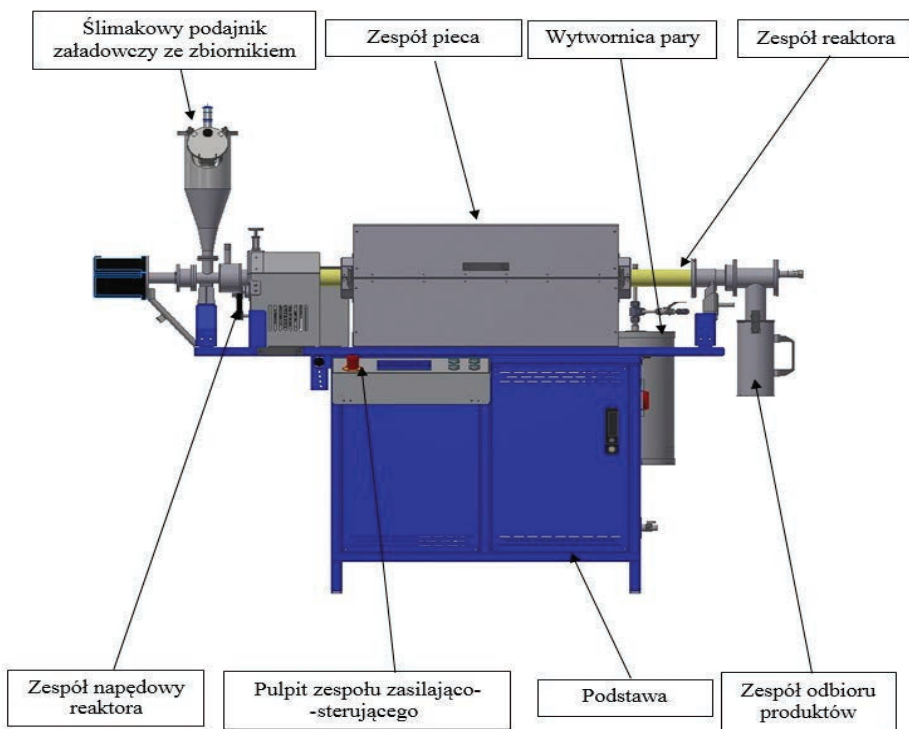
W trakcie eksploatacji systemów membranowych generowane są odpady stałe w postaci zużytych membran polimerowych. W celu ich przetworzenia zdecydowano się na wykorzystanie obrotowego reaktora do realizowania procesów toryfikacji, wylewania i pirolizy (suchej i mokrej) oraz wytwarzania węgla i biowęgla aktywnego w sposób ciągły (rys. 2). Urządzenie jest wyposażone w reaktor roboczy o średnicy wewnętrznej 50 mm, zbiornik surowca z podajnikiem, zbiornik produktu z zapięciami umożliwiającymi szybki demontaż, wytwornicę pary wodnej o wydajności 0,5 kg/h z regulowaną prędkością dozowania pary wodnej, układ zasilania w gaz inertny z rotametrem dla wspomaganie procesu, układ kontrolno-pomiarowy do pomiaru rozkładu temperatury we wnętrzu

reaktora oraz zespół napędowy reaktora z regulacją obrotów w zakresie od 4–10 obr./min i kąta nachylenia do 5°. Sterowanie pracą stanowiska realizowane jest za pomocą dotykowego panelu operatorskiego, który umożliwia kontrolę napędu reaktora i podajnika (stanu i kierunku obrotów), ilości obrotów reaktora, temperatur czujników sterujących, natężeń przepływu gazu inertnego oraz przepływu i temperatury pary wodnej (rys. 3)

Opracowana procedura postępowania z odpadami pofiltrycyjnymi (rys. 4) zakłada, że w pierwszym etapie zużyte polimerowe membrany filtrycyjne zostają poddane procesom termicznego osuszania i mechanicznego rozdrabniania. Następnie przeprowadzana jest analiza składu pierwiastkowego wstępnie przygotowanych odpadów i ich obróbka termiczna. Parametry procesowe obróbki termicznej dobierano na podstawie rezultatów wstępnych prac badawczych z uwzględnieniem rodzaju polimeru, z którego

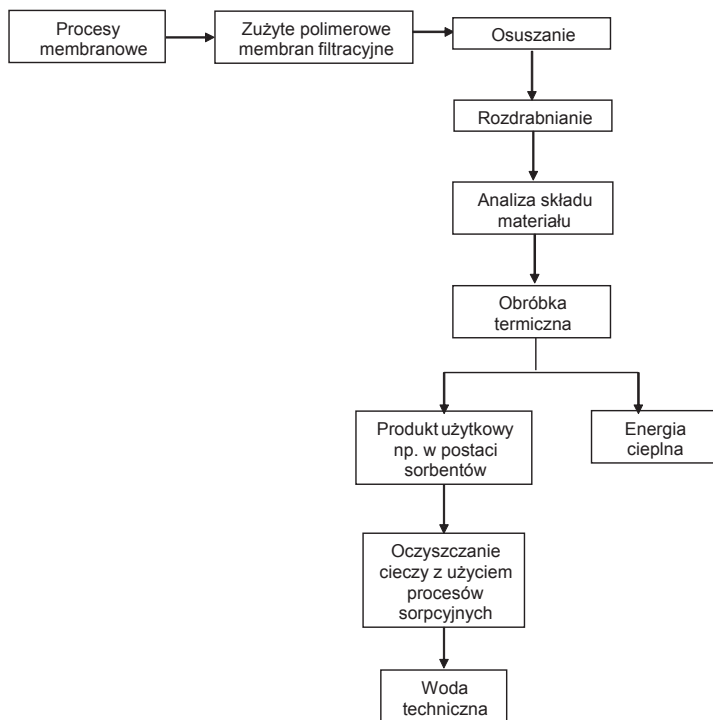


Rysunek 2. Modelowa instalacja do termicznego przetwarzania odpadów pofiltrycyjnych



Rysunek 3. Schemat obrazujący budowę modelowej instalacji do termicznego przetwarzania odpadów pofiltrycyjnych

wytworzona została membrana. Proponowana procedura postępowania umożliwi zagospodarowanie stałych odpadów pofiltracyjnych, a także wytworzenie na ich bazie produktów użytecznych (w postaci np. sorbentów) oraz odzyskanie energii cieplnej. W przypadku gdy zużyte polimerowe membrany filtracyjne zawierają pierwiastki toksyczne, konieczne jest zagospodarowanie tego typu odpadów w sposób niezagrażający środowisku i człowiekowi. Jednym z proponowanych sposobów, podobnie jak w przypadku osadów, jest proces wityfikacji.

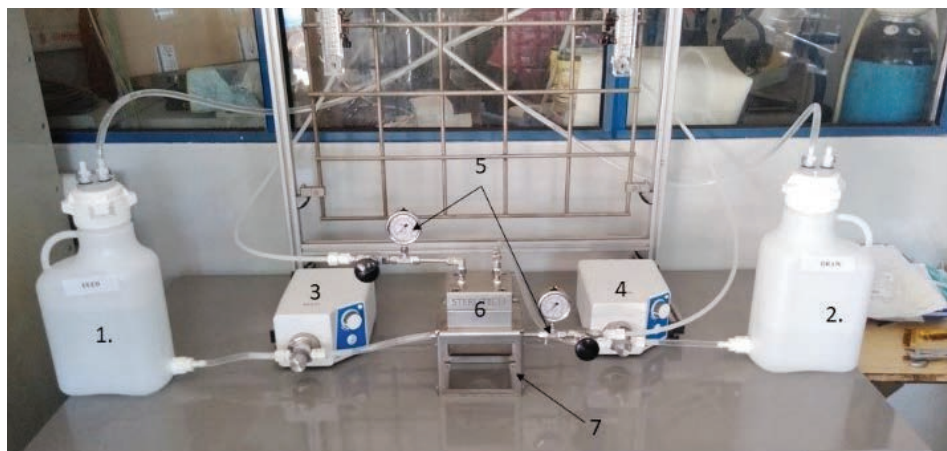


Rysunek 4. Procedura postępowania z polimerowymi membranami filtracyjnymi zużytymi podczas oczyszczania ścieków przemysłowych z wykorzystaniem procesów filtracji membranowej

Testowa instalacja do procesu wymuszonej osmozy (FO)

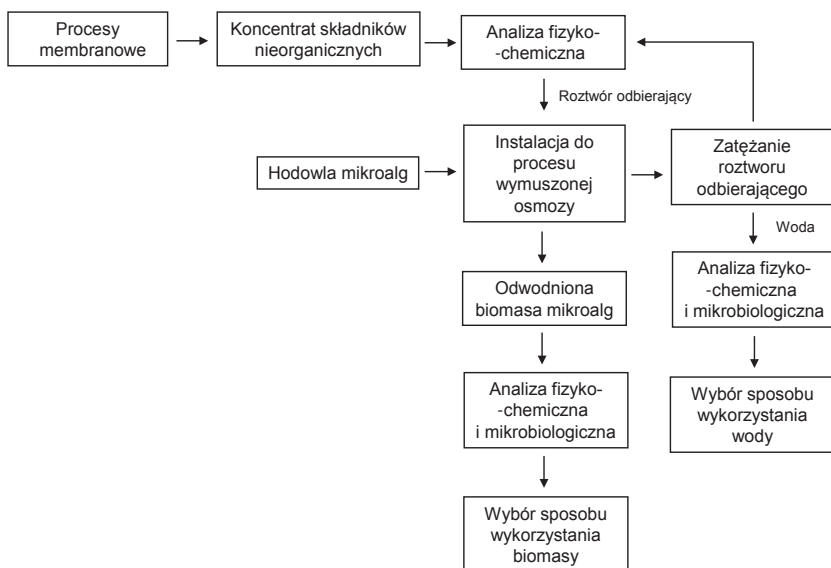
Podczas oczyszczania ścieków przemysłowych przy użyciu technik filtracji membranowej powstają koncentraty składników nieorganicznych nieprzenikających przez membranę. Ich zagospodarowanie może stanowić problem podczas eksploatacji instalacji służących do oczyszczania wód i ścieków silnie zasolonych (np. wód morskich, użytkowych kąpeli galwanicznych, solanek kopalnianych, brzeczek garbarskich). Do zagospodarowania tego typu odpadów pofiltracyjnych opracowano i wytworzono testową instalację do procesu wymuszonej osmozy (rys. 5).

Proces wymuszonej osmozy FO (ang. *Forward Osmosis*) wykorzystuje zjawisko dyfuzji rozpuszczalnika przez membranę rozdzielającą dwa roztwory o różnych stężeniach. Przepływu rozpuszczalnika zachodzi od roztworu o mniejszym stężeniu substancji rozpuszczonej do roztworu o stężeniu większym,



Rysunek 5. Testowa instalacja do procesu wymuszonej osmozy 1 – zbiornik cieczy zasilającej (*feed*), 2 – zbiornik cieczy odbierającej (*draw*), 3 – pompa cieczy zasilającej, 4 – pompa cieczy odbierającej, 5 – zestaw zaworów i rotametrów na liniach *feed* i *draw*, 6 – moduł membranowy do procesów FO CF42, 7 – podstawa pod moduł membranowy

czyli prowadzi do wyrównania wartości stężenia obu roztworów. W procesie FO, prowadzonym w warunkach ciśnienia atmosferycznego, woda przenika przez membranę z roztworu zatężanego do stężonego roztworu odbierającego (roztwór soli). Siła napędowa procesu wytwarzana jest w sposób naturalny i jest skutkiem różnicy wartości ciśnienia osmotycznego roztworów po obu stronach membrany. Przepływ wody jest spontaniczny i proces ten nie wymaga stosowania energii zewnętrznej (poza energią związaną z cyrkulacją roztworów po obu stronach membrany). W rezultacie procesu FO otrzymuje się dwa produkty: odwodnioną biomasę oraz rozcieńczony roztwór odbierający. Wydajność procesu FO jest uzależniona w znacznym stopniu od właściwości roztworu odbierającego, który powinien charakteryzować się dużym ciśnieniem osmotycznym przy możliwie małym stężeniu, małą lepkością, niskim kosztem i nie powinien być toksyczny. Obecnie roztwory odbierające przygotowywane są na bazie różnego rodzaju soli (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) i wody. W trakcie procesu FO ulegają one rozcieńczeniu i konieczne jest ich zatężanie przed ponownym zastosowaniem. Powoduje to wzrost kosztów prowadzenia tego procesu i ogranicza możliwości jego przemysłowej aplikacji. Opracowana procedura postępowania z koncentratami pofiltracyjnymi (rys. 6) zakłada, że zostaną one wykorzystane jako roztwór odbierający w procesie FO stosowanym do odwadniania hodowli mikroorganizmów. Takie podejście może stanowić realną alternatywę dla obecnie stosowanych technik odwadniania biomasy ze względu na niższe koszty realizacji procesu. W opracowanej koncepcji prowadzenia procesu założono, że koncentrat po membranowym oczyszczaniu ścieków stanowi roztwór odbierający w procesie FO stosowanej do zatężania biomasy mikroalg. W rezultacie otrzymuje się biomasę mikroalg, która przy założeniu (niezbędne odpowiednie badania) odpowiedniego składu i czystości mikrobiologicznej będzie mogła być wykorzystywana w przemyśle kosmetycznym, spożywczym, rolnictwie lub termicznie przetwarzana na sorbenty stosowane do oczyszczania cieczy użytkowych. Produktem ubocznym procesu FO jest rozcieńczony roztwór odbierający (czyli rozcieńczony koncentrat pofiltracyjny), który po procesie zatężania jest ponownie wykorzystywany jako roztwór odbierający podczas odwadniania kolejnej partii mikroorganizmów.



Rysunek 6. Procedura wykorzystania koncentratów pofiltrycyjnych do zagęszczania biomasy mikroalg

Wyniki

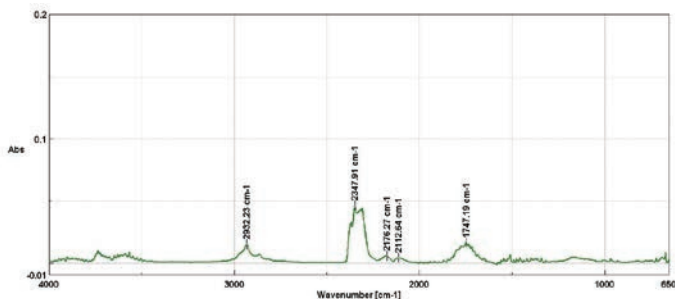
Weryfikacja instalacji do zagęszczania koncentratów pofiltrycyjnych

Do przeprowadzenia procesu koagulacji składników koncentratów, uzyskanych w wyniku oczyszczenia ścieków mleczarskich, zastosowano koagulanty przeznaczone do wytrącania składników organicznych (np. laktozy, białek). Podczas prowadzenia procesu do koncentratów pofiltrycyjnych wprowadzano określoną ilość składnika koagulującego i mieszano przez 30 minut. Po tym czasie wyłączano mieszadło. Składniki kontaktowano przez 24 h, po czym rozdzielano poszczególne fazy. Skuteczność procesu oceniano poprzez badanie jakości oddzielonej cieczy pod kątem zmiany ChZT (tabela 1). Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że w odniesieniu do koncentratów po MF odpadowej serwatki oraz MF alkalicznych cieczy użytkowych najbardziej skutecznym był koagulant CFSF 6, a koncentratów po UF kwaśnych cieczy użytkowych – koagulant CFSF 2.

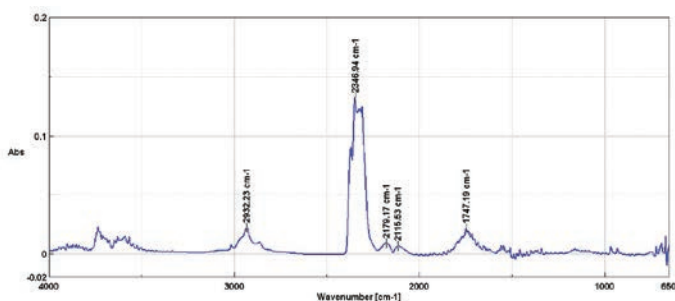
Tabela 1. Zmiana ChZT koncentratów, po membranowym oczyszczeniu ścieków mleczarskich, przed i po procesie koagulacji

Rodzaj koncentratu	ChZT [mgO ₂ /dm ³]			
	przed procesem koagulacji	po procesie koagulacji		
		CFSF 2 0,3 dm ³ /m ³	CFSF 3 0,5 dm ³ /m ³	CFSF 6 0,5 dm ³ /m ³
Po MF serwatki	2560	1460	1210	770
Po MF kąpieli alkalicznej	1980	870	762	710
Po UF kąpieli kwaśnej	5100	2220	2380	2910

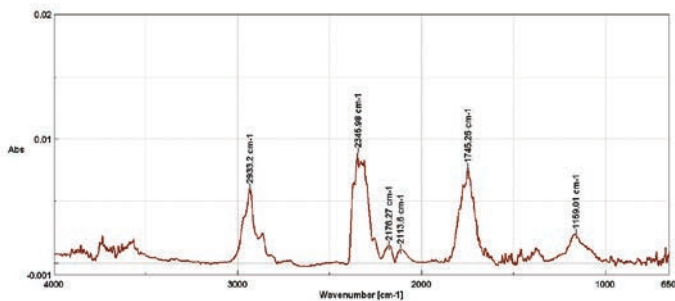
Osad oddzielony od cieczy poddano spalaniu w warunkach laboratoryjnych. Do badania procesu spalania osadów zastosowano analizator FTIR (typ 6200, firma Jasco) wyposażony w kuetę gazową połączoną z piecem reakcyjnym. Próbkę umieszczano w naczynkach aluminiowych i ogrzewano do temp. 600°C, z szybkością 20°C/min. Proces prowadzono w atmosferze powietrza przy stałej szybkości przepływu 100 ml/min. Aparat jest wyposażony w program, umożliwiający sterowanie procesem spalania jak również archiwizację danych i ich obróbkę. Przykładowe widma FTIR osadów przedstawiono na rys. 7–9.



Rysunek 7. Widmo FTIR osadu po koagulacji koncentratu po MF odpadowej serwatki



Rysunek 8. Widmo FTIR osadu po koagulacji koncentratu po MF kąpielii alkalicznej



Rysunek 9. Widmo FTIR osadu po koagulacji koncentratu po UF kąpielii kwaśnej

W widmach badanych osadów stwierdzono występowanie sygnałów, charakterystycznych dla wydzielanego dwutlenku węgla (3700–3600 cm^{-1} , 2300–2400 cm^{-1}) i tlenku węgla (2200–2100 cm^{-1}). Występują również piki o małej intensywności, wskazujące na powstawanie w procesie spalania lotnych produktów o strukturze

NO_x i C_xH_y. Przeprowadzone testy weryfikacyjne potwierdziły słuszność założeń przyjętych w opracowanym sposobie postępowania z koncentratami pofiltracyjnymi, powstającymi podczas oczyszczania ścieków zanieczyszczonych substancjami organicznymi.

Weryfikacja instalacji do termicznego przetwarzania odpadów pofiltracyjnych

W ramach testów weryfikacyjnych przeprowadzono proces termicznej obróbki dwóch typów polimerowych membran filtracyjnych. Były to próbki membran wykonanych z poliamidu (PA) o masie 1,440g i poli-fluorku winylidenu (PVDF) o masie 1,238g, zużyte podczas oczyszczania ścieków mleczarskich. Widok obu membran w postaci rozdrobnionej przed obróbką termiczną przedstawiono na rys. 10.

(a)



(b)



Rysunek 10. Próbkki membran (w postaci rozdrobnionej) wykonanych z: a) PA, b) PVDF

Badania zostały przeprowadzone w warunkach procesowych, określonych na podstawie doświadczeń uzyskanych podczas pirolizy tego typu odpadów w piecu komorowym ($T_{max}=450^{\circ}C$, gaz inertny CO₂ o natężeniu przepływu 5 dm³/min). Przenoszenie odpadów do komory spalania przeprowadzono przy zastosowaniu pochylenia reaktora na poziomie 5° i prędkości 7 obr./min. W wyniku przeprowadzonych testów otrzymano pirolizaty w fazie suchej (ze śladami obecności oleju popirolitycznego) o masach 0,301 g dla membrany wykonanej z PVDF (polifluorek winylidenu) (76%-owy ubytek masy) i 0,415 g dla membrany wykonanej z PA (poliamid) (71%-owy ubytek masy), które przedstawiono na rys. 11.

(a)

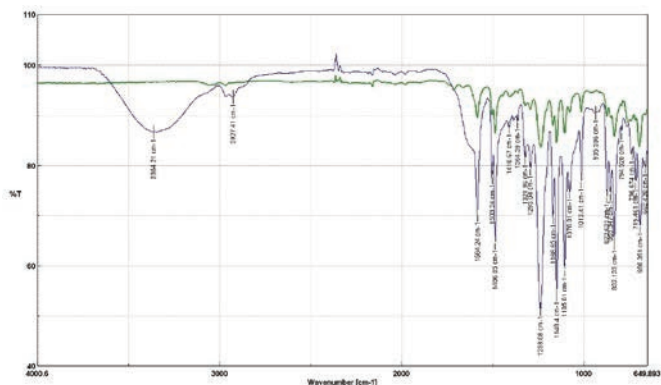


(b)

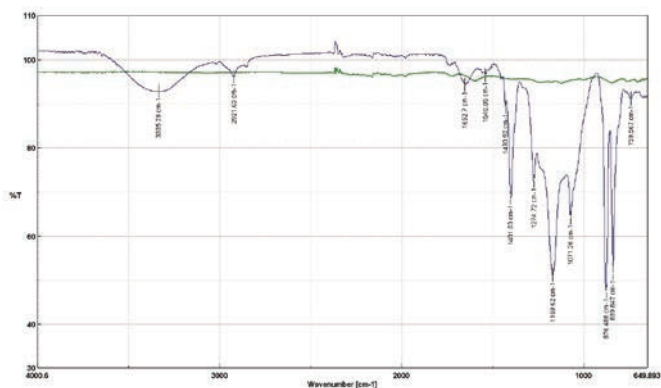


Rysunek 11. Pirolizaty wytworzone w wyniku termicznej obróbki membran z: a) PA, b) PVDF

Następnie przeprowadzono badania składu membran oraz wytworzonych z nich pirolizatów z wykorzystaniem spektrometru FTIR (typ 6200, firma Jasco). Porównanie widm uzyskanych z badań próbek membran i ich pirolizatów przedstawiono na rys. 12 i 13. Wyniki zrealizowanych testów potwierdziły możliwość degradacji membran polimerowych do węgla. W wyniku pirolizy membrany wykonanej z PA stwierdzono możliwość wytworzenia węgla, którego powierzchnia jest wzbogacona o kilka typów tlenowych grup funkcyjnych, odpowiedzialnych za adsorpcję metali. Z kolei w wyniku pirolizy membrany wykonanej z PVDF stwierdzono możliwości wytworzenia węgla o powierzchni charakteryzującej się rozwiniętą strukturą porowatą, umożliwiającą zatrzymywanie zanieczyszczeń w obszarach pozbawionych materiału stałego. Przeprowadzone testy weryfikacyjne potwierdziły słuszność założeń przyjętych w opracowanym sposobie postępowania z odpadami pofiltracyjnymi w postaci zużytych membran polimerowych.



Rysunek 12. Porównanie widm FTIR membrany wytworzonej z PA (kolor niebieski) i jej pirolizatu (kolor zielony)



Rysunek 13. Porównanie widm FTIR membrany wytworzonej z PVDF (kolor niebieski) i jej pirolizatu (kolor zielony)

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych prac wytworzony został system badawczy służący waloryzacji odpadów powstających w procesie filtracji membranowej, którego składowymi są:

- ▶ modelowa instalacja do zagęszczania koncentratów pofiltracyjnych,
- ▶ modelowa instalacja do termicznego przetwarzania odpadów pofiltracyjnych,
- ▶ testowa instalacja do procesu wymuszonej osmozy.

Przeprowadzone badania miały na celu weryfikację zaproponowanego systemu badawczego pod kątem określonych celów m.in.:

- ▶ rozwój metod zagospodarowania koncentratów powstających w procesach filtracji membranowej obejmujących waloryzację odpadów oraz recykling surowców,
- ▶ rozwój metod utylizacji filtrów membranowych,
- ▶ rozwój technologii termicznego przetwarzania odpadów organicznych oraz kontroli jakości wytworzonych produktów.

Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość wykorzystania wytworzonego systemu jako wsparcia istniejących już systemów membranowych w celu ich maksymalnego dopasowania do działania zgodnie z modelem GOZ.

Innowacyjne systemy kontroli jakości jako element koncepcji produkcji Zero Waste

Piotr Garbacz

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji

Szkoła Doktorska Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza

Wprowadzenie

Koncepcja gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) zakłada poprawę efektywności wykorzystania zasobów poprzez wdrożenie strategii zrównoważonej, niskoemisyjnej, zasobooszczędnej i konkurencyjnej gospodarki¹. Ogół założeń umożliwiających osiągnięcie tego celu może być opisany trzema podstawowymi zasadami 3R: ogranicz (ang. *Reduce*), użyj ponownie (ang. *Reuse*), recykluj (ang. *Recycle*) lub modelami rozszerzonymi 4R, 4RV + OGES czy 5R². Zaimplementowanie tych rozwiązań związane jest z szeregiem wyzwań, którym muszą sprostać przedsiębiorstwa, szczególnie dotyczy to modeli zarządzania oraz niezbędnych inwestycji. Proces transformacji z gospodarki liniowej do cyrkularnej w szybszym tempie przebiega w dużych przedsiębiorstwach, szczególnie z branży przetwórstwa przemysłowego³. W przypadku sektora MŚP jako główne czynniki ograniczające wymieniane są spodziewana kosztowność oraz wysoki stopień skomplikowania wprowadzanych zmian^{4,5,6}. Odpowiednia analiza i minimalizacja ilości odpadów mogą być jednak korzystne dla przedsiębiorstw w kontekście poprawy ich sytuacji finansowej oraz konkurencyjności. Istnieje wiele strategii i technik, które firmy mogą zastosować, aby osiągnąć cel „zero odpadów” (ang. *Zero Waste*). W polskim ustawodawstwie określona została hierarchia sposobów postępowania, w której w pierwszej kolejności wskazano zapobieganie powstawaniu odpadów⁷. Do najbardziej powszechnych działań stosowanych obecnie w przedsiębiorstwach zaliczyć można ograniczanie ilości produktów papierowych, opakowań, pojemników i żywności, a także identyfikację innych produktów nadających się do recyklingu⁸. Przyjęcie paradygmatu zielonej gospodarki przyniosło skutek w postaci określenia standardów zarządzania środowiskowego. Dzięki temu liczba firm posiadających certyfikat ISO

¹ Komisja Europejska, Zamknięcie obiegu - plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym. „Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów”, 2015.

² K. Kwiecień, Gospodarka o obiegu zamkniętym – wyzwania dla przedsiębiorstw, *Gospodarka w Praktyce i Teorii* 3/52 (2018), 47–59.

³ A. Kowalczyk, B. Bartniczak, A. Jędrzejowski, K. Grudzień, J. Grabowski, Ocena zapotrzebowania na wsparcie przedsiębiorstw w zakresie gospodarki o obiegu zamkniętym (circular economy), „PARP”, 2021.

⁴ C. Bajnóczki., Z. Illés, P. Szendrő, The perspective of SMEs on the challenges of the circular economy in the 21st century Hungary, *Progress in Agricultural Engineering Sciences* 17/1 (2021), 101–132.

⁵ M. Rodrigues, M. Franco, Green innovation in small and medium-sized enterprises [SMEs]: a qualitative approach, *Sustainability* 15/5 (2023), 4510.

⁶ Stena Recycling, Polskie firmy produkcyjne a gospodarka obiegu zamkniętego. www.stenarecycling.com

⁷ E. Zębek, M. Raczkowski, Prawne i techniczne aspekty gospodarowania odpadami komunalnymi, *Przegląd Prawa Ochrony Środowiska* 3 (2014), 33–51.

⁸ M.J. Franchetti, A. Spivak, Concepts, methods, and strategies for zero-waste in manufacturing. [W]: J. Davim (red.) *Green Manufacturing Processes and Systems. Materials Forming, Machining and Tribology*. Springer, Berlin, Heidelberg. *Materials Forming, Machining and Tribology*, Springer 2012.

14001 stale rośnie na całym świecie⁹. W przypadku przedsiębiorstw produkcyjnych należy zwrócić uwagę na holistyczne podejście i stosowanie odpowiednich procedur na każdym etapie cyklu życia produktu, zaczynając od projektowania i wyboru materiałów aż po wycofanie z eksploatacji. Istotnym zagadnieniem jest optymalizacja produkcji w celu zwiększenia wydajności przy jednoczesnym ograniczeniu odpadów¹⁰. Zgodnie z dobrymi praktykami produkcyjnymi ciągle doskonalenie procesów i ograniczenie zużycia surowców powinno być powiązane z ograniczeniem liczby defektów¹¹. Do osiągnięcia tego celu jako jeden z kluczowych elementów wskazywane jest zastosowanie systemów kontroli jakości¹².

Redukcja strat z wykorzystaniem systemów zarządzania produkcją

Wprowadzenie zrównoważonej produkcji w celu ograniczenia odpadów i maksymalnego wykorzystaniu zasobów jest obecnie jednym z głównych priorytetów producentów. Pomimo ciągłego rozwoju systemów zarządzania produkcją nadal jednak istnieje wiele obszarów, w których należy podjąć zdecydowane i szybkie działania. Raport Europejskiej Agencji Środowiska ujawnił, że aż 21% wszystkich odpadów materiałowych ma swoje źródło w sektorze produkcyjnym¹³. Pomimo że założenia Ekologicznej Gospodarki stanowią duże wyzwanie dla producentów, istnieją przykłady, gdy ich wdrożenie jednocześnie z odpowiednim systemem zarządzania produkcją może przyczynić się do potencjalnych korzyści w postaci efektu synergii¹⁴. Przedsiębiorstwa, które zamierzają wdrożyć działania doskonalące, mogą wybrać jedną lub kilka koncepcji związanych z zarządzaniem. Najbardziej znane z nich to: TQM, Kaizen, Lean, czy Six Sigma¹⁵. Spośród istniejących strategii duże znaczenie w kontekście zrównoważonej gospodarki ma koncepcja produkcji Lean. Zgodnie z jej filozofią zaistnieje 7 źródeł marnotrawstwa: czas transportu, czas oczekiwania, niepotrzebne przemieszczanie się personelu lub maszyn, nadmierne przetwarzanie, nadprodukcja, zapasy oraz defekty¹⁶. Większość z wymienionych czynników można ograniczyć po wykonaniu analizy procesów produkcyjnych i zaplanowaniu odpowiednich działań korygujących. W przypadku wystąpienia chwilowego zaburzenia procesu i w efekcie powstania wyrobów wadliwych konieczne jest jednak natychmiastowe działanie. Zgodnie z koncepcją Jidoka¹⁷, określanej też jako inteligenta automatyzacja, należy wprowadzić

⁹ M.S. Danish, H. Zaheb, N.R. Sabory, H. Karimy, A.B. Faiq, H. Fedayi, T. Senjyu. The road ahead for municipal solid waste management in the 21st century: a novel-standardized simulated paradigm. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 291 (2019), 012009.

¹⁰ A. Iwaszczuk, M. Sabal, A. Nowaczek, M. Kutyna-Bakalarska, R. Uberman, J. Mazur, Wdrażanie zasad gospodarki o obiegu zamkniętym w praktyce gospodarczej, Wydawnictwa AGH, Kraków 2022.

¹¹ A. Chmielarz, A., Rozprawa Doktorska. Doskonalenie systemu zarządzania środowiskowego w przedsiębiorstwie z wykorzystaniem Lean Manufacturing, Politechnika Gdańska, 2017.

¹² R. Treacy, P. Humphreys, R. McIvor, R., C. Lo., ISO14001 certification and operating performance: A practice-based view, International Journal of Production Economics 208 (2019), 319–328.

¹³ European Environment Agency, Waste generation in Europe. www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/waste-generation-4/assessment

¹⁴ I. Elemure, H.N. Dhakal, M. Leseure, J. Radulovic, Integration of lean green and sustainability in manufacturing: a review on current state and future perspectives, Sustainability 15/13 (2023), 10261.

¹⁵ K. Łyp-Wrońska, Kierunki rozwoju zarządzania jakością szansą na rozwój polskich przedsiębiorstw produkcyjnych i usługowych w Polsce, Przedsiębiorstwo we współczesnej gospodarce - teoria i praktyka 1 (2016), 103–111.

¹⁶ B. Kiefer, S. Laaper, S., Digital lean manufacturing. Industry 4.0 technologies transform lean processes to advance the enterprise. Deloitte Center for Integrated Research, 2020.

¹⁷ A. Szmelter, Jidoka jako przykład kaizenowskich technik minimalizacji kosztów logistycznych przedsiębiorstw produkcji masowej, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Gdańskiego. Ekonomika Transportu i Logistyka 46 (2013), 149–158.

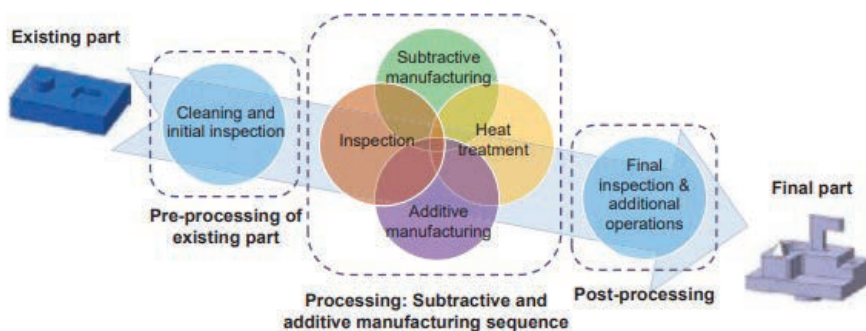
mechanizmy ułatwiające identyfikację usterek w czasie rzeczywistym na każdym etapie procesu. Następnie linia produkcyjna powinna zostać zatrzymana, a przyczyna zakłócenia zidentyfikowana przez operatora w celu zminimalizowania liczby defektów¹⁸. Obecnie dzięki postępującej cyfryzacji oraz możliwości zastosowania metod sztucznej inteligencji wdrażane są założenia strategii produkcji zero defektów ZDM (ang. *Zero Defect Manufacturing*), które obejmują m.in.¹⁹:

- ▶ nieniszczące metody inspekcji i monitorowania umożliwiające detekcję defektów;
- ▶ diagnostykę i metody predykcyjne umożliwiające zapobieganie powstawaniu defektów;
- ▶ rozwiązania umożliwiające ponowne użycie, przetworzenie lub recykling wadliwych produktów w celu ograniczenia ich negatywnego wpływu na środowisko.

Istotnym elementem ZDM są nieniszczące metody inspekcji, ponieważ uzyskane za ich pomocą dane są potrzebne zarówno do detekcji wad, jak i do zasilenia modeli predykcyjnych. Cyfryzacja produkcji przyspiesza identyfikację i ograniczenie strat szybciej niż tradycyjne metody, dostarczając szczegółowe informacje bezpośrednio w tych obszarach, w których możliwe jest wdrożenie usprawnień. Zgodnie z aktualnymi trendami wdrażane są rozwiązania umożliwiające kontrolę wszystkich produkowanych wyrobów. Podkreśla się również korzyści wynikające ze stosowania międzyoperacyjnej kontroli bezpośrednio na liniach produkcyjnych (ang. *in-line*)²⁰.

Strategia Zero Waste w sektorze przemysłowym

Globalna zmiana podejścia w sposobie zarządzania surowcami oraz ograniczania generowanych odpadów pozwoliła na wdrożenie nowych koncepcji zgodnych z założeniami GOZ w przemyśle. Zgodnie z ideą wtórnego wytwarzania, stosując metody obróbki ubytkowej oraz wytwarzania przyrostowego, możliwe jest wykorzystanie części wyrobów po zakończeniu ich cyklu życia poprzez przebudowę i wymianę ich komponentów (rys. 1).



Rysunek 1. Główne etapy koncepcji wtórnego wytwarzania²¹

¹⁸ J. Villalba-Diez, M. Gutierrez, M.G. Martin, T. Sterkenburgh, J.C. Losada, R.M. Benito, Quantum JIDOKA. Integration of Quantum Simulation on a CNC Machine for In-Process Control Visualization, *Sensors* 21/15 (2021), 5031.

¹⁹ D. Powell, M.C. Magnanini, M. Colledani, O. Myklebust, Advancing zero defect manufacturing: A state-of-the-art perspective and future research directions, *Computers in Industry* 136 (2022), 103596.

²⁰ V. Azamfirei, F. Psarommatas, Y. Lagrosen, Y., Application of automation for in-line quality inspection, a zero-defect manufacturing approach, *Journal of Manufacturing Systems* 67 (2023), 1–22.

²¹ V.T. Le, H. Paris, G. Mandil, D. Brissaud, A Direct Material Reuse Approach Based on Additive and Subtractive Manufacturing Technologies for Manufacture of Parts from Existing Components. LCE2017 conference, *Procedia CIRP*, 2017.

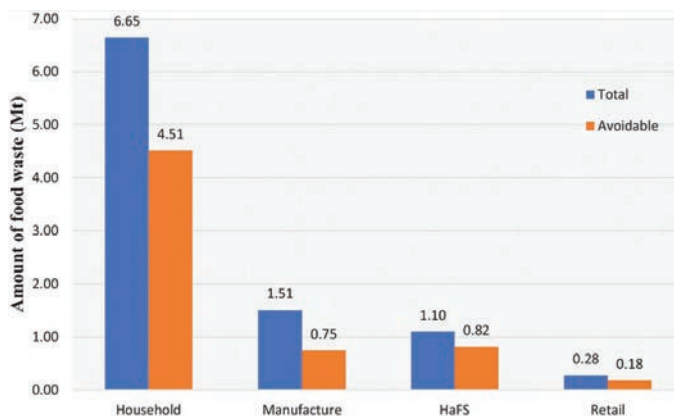
Warto zaznaczyć, że w tego rodzaju procesach wymagane jest zastosowanie systemów inspekcji zarówno na etapie wstępnej oceny stanu wyrobów, jak i w kolejnych fazach przywracania zużytych produktów do stanu funkcjonalnego²².

Obecnie jednym z najbardziej wymagających wyzwań GOZ jest opracowanie skutecznych strategii ograniczenia strat produktów organicznych. Ekologiczne metody unieszkodliwiania tego rodzaju odpadów są złożone, natomiast składowanie ich przyczynia się do powstawania zagrożeń środowiskowych. Obecne modele produkcji, przetwarzania, transportu i konsumpcji żywności przyczyniają się do zmiany klimatu i degradacji ekosystemów, zagrażając samej produkcji żywności. Zielona Agenda i Zielony Ład zakładają uczynienie UE neutralną klimatycznie do 2050. Zgodnie ze strategią „od pola do stołu” Europa ma stać się pierwszym kontynentem neutralnym dla klimatu²³.

W celu ograniczenia negatywnych skutków środowiskowych w sektorze gospodarki żywnościowej wyznaczone zostały 4 obszary działań, które obejmują:

- ▶ zrównoważoną konsumpcją żywności,
- ▶ zapobieganie stratom żywności i marnowaniu żywności,
- ▶ zrównoważoną produkcję żywności,
- ▶ zrównoważone przetwarzanie żywności.

W przeprowadzonych w Wielkiej Brytanii badaniach stwierdzono, że możliwe jest uniknięcie blisko połowy odpadów generowanych przez producentów z branży spożywczej (rys. 2).



Rysunek 2. Całkowite i możliwe do uniknięcia straty żywności generowane przez łańcuchy dostaw i gospodarstwa domowe w Wielkiej Brytanii²⁴

Warto zaznaczyć, że przemysł spożywczy charakteryzuje się bardzo wysoką emisją gazów cieplarnianych, zużyciem wody oraz wykorzystaniem obszarów ziemi. W tabeli 1 przedstawione zostały wartości emisji ekwiwalentu CO₂ oraz potrzebnej ilości wody na 1 kg masy poszczególnych rodzajów produktów.

²² I. Baramdian, G. Alfaro, F.A. Saiz, An inspection and classification system for automotive component remanufacturing industry based on ensemble learning, *Information* 12/12 (2021), 489.

²³ Parlament Europejski. Strategia od pola do stołu. Posiedzenie plenarne – druga sesja miesięczna w październiku 2021 r.

²⁴ S. Petel, M. Dora, J.N. Hahladakis, E. Iacovidou, Opportunities, challenges and trade-offs with decreasing avoidable food waste in the UK, *Waste Management & Research* 39/3 (2021), 473–488.

Tabela 1. Emisja gazów cieplarnianych oraz zużycie wody na 1kg produktu^{25,26}

Produkt spożywczy	Emisja CO ₂ na 1kg masy [kg]	Zużycie wody [litr]
Wołowina (krowy mięsne)	99,48	15415
Baranina i jagnięcina	39,72	10412
Ser	23,88	3178
Wieprzowina	12,31	5988
Drób	9,87	4325
Jaja	4,67	196
Ryż	4,45	2497
Mleko	3,15	255
Pomidory	2,09	214
Banany	0,86	790
Ziemniaki	0,46	287

Jak można zaobserwować, szczególnie w przypadku przemysłu mięsnego występuje duże zużycie zasobów oraz negatywny wpływ na środowisko w postaci emisji gazów cieplarnianych. Z tego względu zasadnym jest stosowanie dodatkowych metod kontroli, które pozwolą na ograniczenie strat szczególnie w tym sektorze.

Innowacyjne systemy inspekcji

Rozwój systemów inspekcji zapewnia producentom coraz większą liczbę narzędzi możliwych do zastosowania w kontroli jakości wytwarzanych wyrobów. Dzięki upowszechnieniu technologii umożliwiającej produkcję sensorów mikrobolometrycznych kamery termowizyjne znalazły zastosowanie w systemach kontroli jakości oraz diagnostyce w wielu gałęziach przemysłu²⁷. Opracowane w ostatnich latach pierwsze kompaktowe źródła promieniowania oraz matryce wykorzystujące obszar promieniowania terahercowego umożliwiły prace nad całkowicie nowymi zastosowaniami technologii terahercowej w przemyśle²⁸. Zauważalny jest również wzrost liczby zastosowań obrazowania hiperspektralnego w recyklingu i przemysłowych systemach kontroli jakości²⁹. Większość wykorzystywanych obecnie metod inspekcji opiera swoje działanie na zastosowaniu pojedynczej techniki pomiarowej. Prowadzone są jednak prace nad systemami kolejnej generacji, które mają na celu zwiększenie poziomu automatyzacji, dokładności i niezawodności metod inspekcji³⁰. Obrazowanie hybrydowe lub inaczej multimodalne (rys. 3) to technika łączenia różnych metod w celu wykorzystania metod fuzji obrazów.

²⁵ H. Ritchie, P. Rosado, M. Roser, Environmental Impacts of Food Production, <https://ourworldindata.org/environmental-impacts-of-food>

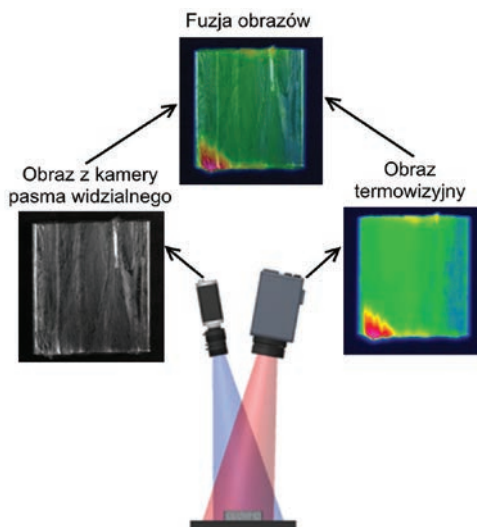
²⁶ The Guardian, How much water is needed to produce food and how much do we waste?, <https://www.theguardian.com>

²⁷ Flir, Thermal imaging guidebook. <https://www.flir.co.uk>

²⁸ P. Garbacz, Terahertz Imaging - principles, techniques, benefits and limitations, *Problemy Eksploatacji – Maintenance Problems* 1 (2016), 81–93.

²⁹ B. Linowska, P. Garbacz, Hyperspectral imaging system for food safety inspection. "Lecture Notes in Networks and Systems. Automation 2023: Key Challenges in Automation, Robotics and Measurement Techniques", 2022, 204–211.

³⁰ Y. Cheng, Y. Deng, J. Cao, X. Xiong, L. Bai, Z. Li, Multi-wave and hybrid imaging techniques: a new direction for nondestructive testing and structural health monitoring, *Sensors* 13 (2013), 16146–16190.



Rysunek 3. Hybrydowy system obrazowania³¹

Do najczęściej wymienianych motywów stosowania metod hybrydowych można zaliczyć:

- zwiększoną skuteczność i niezawodność detekcji,
- udoskonaloną lokalizację i klasyfikację defektów,
- komplementarność metody w zakresie wykrywania różnych typów wad.

Hybrydowe systemy inspekcji wpisują się w koncepcję inteligentnych fabryk przyszłości poprzez zapewnienie istotnych danych o produkcji umożliwiając monitorowanie, diagnostykę i kontrolę jakości w czasie rzeczywistym. Projektowanie układów obrazowania w celu osiągnięcia efektywnych systemów hybrydowej inspekcji w zastosowaniach przemysłowych pozostaje jednak zagadnieniem otwartym³².

Hybrydowa metoda inspekcji opakowań zgrzewanych termicznie

Nieodpowiednie systemy kontroli w produkcji i przetwarzaniu są jednymi z najczęściej wymienianych czynników generujących odpady w przemyśle spożywczym. Przykłady obszarów produkcji, w których możliwe jest ograniczenie marnotrawstwa obejmują³³:

- straty w wyniku uboju i przetwarzania w przemyśle mięsnym,
- straty w cięciu i przycinaniu,
- straty spowodowane błędami produkcyjnymi i podstawowymi środkami kontroli,
- odpady przetwórcze (np. resztki ciasta, straty związane z przepełnieniem),
- awarie systemów zgrzewania opakowań.

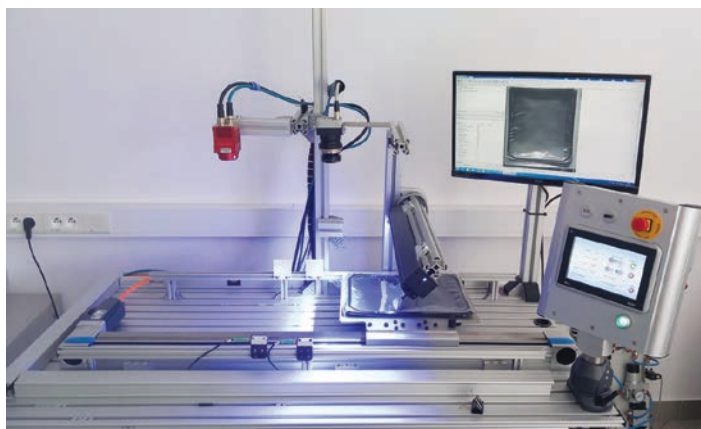
³¹ P. Czajka, T. Giesko, W. Mizak, Modelowanie procesu inspekcji materiałów w paśmie widzialnym i podczerwieni, *Problemy Eksploatacji* 2 (2021), 21–5.

³² L. Weng, P. Du, R. Jim, MOSS-multi-modal best subset modeling in smart manufacturing, *Sensors* 21 (2021), 1–19.

³³ M. Canali, P. Amani, L. Aramyan, M. Gheoldus, G. Moates, K. Östergren, M. Vittuari, Food waste drivers in Europe, from identification to possible interventions, *Sustainability*, 9/1 (2017), 37.

Jednym z najbardziej istotnych zagadnień w łańcuchu dostaw jest pakowanie wyrobów, które ma na celu zapobieganie utracie walorów sensorycznych oraz zachowanie ich przydatności do spożycia w jak najdłuższym okresie. Warto zaznaczyć, że kontrola opakowań stanowi krytyczny etap produkcji, uwzględniany w audytach HACCP (ang. *Hazard Analysis and Critical Control Points*). Wady opakowań mogą prowadzić do nieodwracalnych zmian fizycznych, biochemicznych i mikrobiologicznych produktów spożywczych i w konsekwencji zagrożenia dla zdrowia konsumentów. Z tego względu wykryte poza zakładem produkcyjnym defekty opakowań powodują często konieczność utylizacji całych partii wyrobów, powodując duże straty finansowe dla producentów. Międzyoperacyjna kontrola jakości umożliwia szybkie wykrycie błędów produkcyjnych i ograniczenie marnotrawstwa żywności. Jedną z najczęściej stosowanych technologii jest zgrzewanie termiczne opakowań. Defekty występujące podczas tego procesu mogą mieć różne źródło pochodzenia takie jak niewłaściwe parametry czasu i temperatury procesu zgrzewania, wady materiałowe, zanieczyszczenie strefy zgrzewania lub nieprawidłowe pozycjonowanie szczęk zgrzewających. Większość komercyjnie dostępnych systemów kontroli jakości opakowań wykorzystuje pojedyncze rodzaje sensorów. Najczęściej stosowane są klasyczne systemy wizyjne wykorzystujące światło widzialne oraz kamery termowizyjne, umożliwiające analizę profilu temperaturowego. Coraz częściej zastosowanie znajdują również sensory hiperspektralne, umożliwiające detekcję i klasyfikację ciał obcych znajdujących się w strefie zgrzewania³⁴.

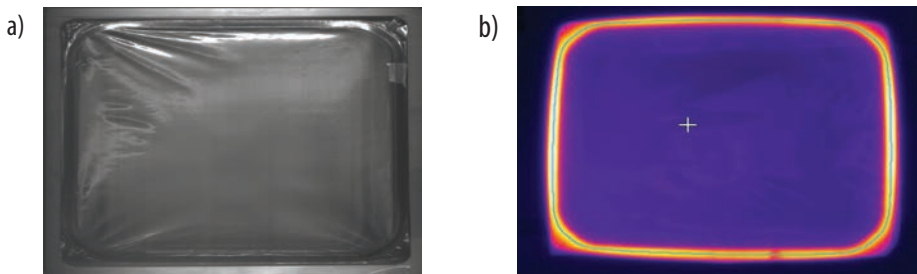
W ramach zrealizowanych w Łukasiewiczu – ITEE prac, opracowana została modelowa wersja systemu hybrydowej inspekcji opakowań zgrzewanych termicznie (rys. 4). Proponowana metoda polega na wykorzystaniu unikalnych właściwości fal elektromagnetycznych wybranych pasm promieniowania optycznego dla uzyskania redundancji i komplementarności informacji.



Rysunek 4. Modelowa wersja systemu hybrydowej inspekcji opakowań zgrzewanych termicznie

W opracowanym rozwiązaniu wykorzystano kamerę termowizyjną długofalową oraz kamerę liniową światła widzialnego, która umożliwia detekcję wad powierzchniowych (rys. 5a) takich jak m.in. uszkodzenia lub zagięcia folii oraz w przypadku materiałów transparentnych także zanieczyszczeń w strefie zgrzewu.

³⁴ Specim, Inspecting heat sealed packages, <https://www.specim.com/inspecting-heat-sealed-packages/>



Rysunek 5. Przykładowy obraz z kamery a) pasma widzialnego, b) termowizyjnej

Na podstawie zarejestrowanych termogramów (rys. 5b) opracowano algorytm detekcji pozycji i orientacji obiektu inspekcji oraz algorytm wyznaczania profilu temperaturowego obszaru zgrzewania. Zgodnie z przyjętymi założeniami proponowana hybrydowa metoda inspekcji umożliwi zwiększenie efektywności detekcji i skuteczności klasyfikacji wad w stosunku do systemów unimodalnych. Ponadto dzięki zastosowaniu sprzężenia zwrotnego z systemem sterowania dane o liczbie i rodzaju defektów mogą być wykorzystane do optymalizacji technologii pakowania. W dalszych pracach planowane są testy z zastosowaniem kamer hiperspektralnych wykorzystujących pasmo VNIR (400–1000 nm) oraz SWIR (900–1700 nm). Zakłada się, że zastosowanie metod uczenia maszynowego umożliwi uzyskanie zależności przyczynowo-skutkowych w analizowanym procesie i ograniczenie liczby defektów.

Wnioski

Wzrost konkurencji wynikający z globalizacji oraz przyjmowane w Unii Europejskiej regulacje zmuszają producentów do poszukiwania nowych rozwiązań umożliwiających redukcję odpadów. Gospodarka o obiegu zamkniętym wymaga optymalizacji na każdym z etapów życia produktu, począwszy od projektowania i wytwarzania aż do użytkowania i zagospodarowania odpadów. Wdrożone już na początku ery industrializacji systemy zarządzania pozwoliły znacząco ograniczać straty w procesach produkcyjnych. Do prawidłowego ich funkcjonowania wymagane są jednak odpowiednie metody monitorowania procesów technologicznych i detekcji wad. Zastosowanie zautomatyzowanych systemów optycznej inspekcji umożliwia wyeliminowanie czynnika ludzkiego związanego z brakiem powtarzalności, zmęczeniem i mniejszą sprawnością. Jest to szczególnie istotne w przypadku wysokowydajnej produkcji masowej, podczas której kontrola jakości wykonywana przez człowieka jest w znacznym stopniu ograniczona. Statystyczna kontrola jakości w wielu przypadkach umożliwia osiągnięcie wysokiego poziomu efektywności, jednak obecnie coraz częściej wdrażane są rozwiązania umożliwiające kontrolę wszystkich wyrobów bezpośrednio na liniach produkcyjnych. Umożliwia to osiągnięcie poziomu „zero braków”, uniknięcie reklamacji i utraty wiarygodności wśród konsumentów oraz – co istotne – ograniczenie marnowania zasobów. Ponadto zgodnie z koncepcją czwartej rewolucji przemysłowej systemy inspekcji umożliwiają zbieranie istotnych danych na każdym etapie produkcji. Dzięki zastosowaniu metod uczenia maszynowego możliwe jest analizowanie trendów i wykrywanie anomalii procesowych. W perspektywie rozwoju zaawansowanych systemów inspekcji istotne jest dostosowanie ich do założeń fabryki przyszłości. Należy przypuszczać, że w najbliższej przyszłości zgodnie z koncepcją Internetu Rzeczy, która zakłada komunikację sieciową pomiędzy maszynami, możliwe będzie automatyczne dopasowanie parametrów procesu w oparciu o dane pochodzące z systemów kontroli jakości. Rozwiązanie takie pozwoli na ograniczenie przestoju produkcyjnych oraz strat surowców. Istotnym zagadnieniem pozostaje jednak zapewnienie wysokiej jakości danych pochodzących z systemów inspekcji.

Część III

**NOWOCZESNE MATERIAŁY
DEDYKOWANE POTRZEBOM GOZ**

Wpływ nanotlenków metali oraz środków sieciujących na wydajność procesową polimerowych membran do odsalania wody morskiej metodą perwaporacji

Izabela Gortat^{1,2}, Jerzy Chruściel², Joanna Marszałek¹, Renata Żyłła², Paweł Wawrzyniak¹

¹ Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

² Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny

Wprowadzenie

Problem braku wody pitnej dotyka coraz większe obszary świata, a nowoczesne techniki membranowe mogą w przyszłości stanowić jego rozwiązanie^{1,2}. Procesy membranowe są wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu. Głównym medium separującym jest w nich membrana zbudowana z różnych materiałów, w tym z polimerów. Coraz powszechniejsze zainteresowanie procesami membranowymi w odsalaniu wody powoduje poszukiwanie nowych materiałów do produkcji membran³. Wśród najpopularniejszych metod odsalania wyróżniamy odwróconą osmozę, procesy filtracyjne (w tym nanofiltrację) oraz elektrodializę^{2,3}. Jednak ze względu na wysokie koszty prowadzenia procesów (w szczególności odwróconej osmozy) poszukuje się nowych rozwiązań oczyszczania wody. Jedną z technik jest perwaporacja (PV) – niskociśnieniowa technika separacji membranowej, wykorzystująca różnicę szybkości dyfuzji poszczególnych składników permeującego roztworu. Perwaporacja jest obecnie wykorzystywana w przemyśle przede wszystkim do rozdzielania azeotropów, w tym odwadniania alkoholi. Nie jest natomiast znana jako komercyjna technika odsalania wody^{4,5}. Membrany wykorzystywane w procesie PV należą do litych asymetrycznych membran polimerowych składających się z warstwy aktywnej, warstwy pośredniej o charakterze sitowym oraz mechanicznie odpornej warstwy podporowej⁶. Wyróżnia się wiele metod otrzymywania membran, do najpopularniejszych należą inwersja faz, metoda zanurzeniowa oraz elektroprzędzenie^{7,8}. Metoda suchej

¹ D. Yang, Y. Yang, J. Xia, Hydrological cycle and water resources in a changing world: a review, *Geography and Sustainability* 2 (2021), 115–122.

² United Nations. The United Nations World Water Development Report 2021: Valuing Water. UNESCO Paris.

³ A. Soo, S.M. Ali, H.K. Shon, 3D printing for membrane desalination: Challenges and future prospects. *Desalination* 520 (2021), 115366.

⁴ Y. Li, E.R. Thomas, M.H. Molina, S. Mann, W. Shane Walker, M.L. Lind, F. Perreault, Desalination by membrane pervaporation: A review, *Desalination* 547 (2023), 116223.

⁵ J. Marszałek, W. Kaminski, Concentration of butanol-ethanol-acetone-water using pervaporation. *Proceeding ECOpole* (2012) doi:10.2429/proc.2012.6(1), 003.

⁶ D.L. Zhao, Q. Zhao, T.S. Chung, Fabrication of defect-free thin-film nanocomposite (TFN) membranes for reverse osmosis desalination, *Desalination* 516 (2021), 115230.

⁷ W. Yang, P. Lin, D. Cheng, L. Zhang, Y. Wu, Y. Liu, X. Pei, F. Zhou, Contribution of charges in polyvinyl alcohol networks to marine antifouling, *ACS Applied Materials & Interfaces* 9 (2017), 18295–18304.

⁸ T. Jayaramudu, H.U. Ko, L. Zhai, Y. Li, J. Kim, Preparation and characterization of hydrogels from polyvinyl alcohol and cellulose and their electroactive behavior, *Soft Materials* 15 (2017), 64–72.

inwersji faz obok metody mokrej jest jedną z popularniejszych metod wytwarzania polimerowych membran. Stosunkowo prosta metoda preparowania roztworu membranotwórczego oraz aparatura czynią tę metodę atrakcyjną w produkcji membran. Metoda ta nie nadaje się do nakładania warstw dla membran typu hollow-fiber (membran przestrzennych), ceramicznych. Innym ograniczeniem tej metody jest grubość, na jaką ustawiony jest nóż odcinający.

Polialkohol winylowy (PVA) stanowi doskonały hydrofilowy materiał do produkcji polimerowych membran. Dzięki biogodnym właściwościom jest bezpieczny dla ludzi i środowiska, łatwo tworzy hydrożele i miesza się z wieloma substancjami, np. tlenkami metali, krzemionką, barwnikami^{9,10}. W celu poprawy jakości wytwarzanych membran, w tym ich efektywności, selektywności, stabilności mechanicznej oraz odporności na osadzanie się zanieczyszczeń (*fouling*), stosuje się dodatki w postaci m.in. tlenków metali, krzemionek, zeolitów. Dodatki te poza własnościami stabilizującymi i antibakteryjnymi pełnią funkcję napełniaczy^{11,12,13}.

Celem pracy było określenie wpływu rodzaju i ilości zastosowanego dodatku w postaci wybranych tlenków metali na wydajność i efektywność procesu odsalania wody metodą perwaporacji. Zastosowanie dwóch różnych środków sieciujących w połączeniu z metalicznymi napełniaczami miało określić zależności między środkiem sieciującym a materiałem napełniacza.

W pracy zastosowano 4 różne rodzaje tlenków metali do modyfikacji warstwy aktywnej matrycy membranowej. Wykorzystano tlenek cynku (ZnO), dwutlenek tytanu (TiO₂), tlenek żelaza(III) (Fe₂O₃) oraz tlenek glinu (Al₂O₃). Tlenek glinu pełni rolę metalicznego napełniacza, tlenek cynku oraz dwutlenek tytanu cechują się właściwościami antibakteryjnymi, samoczyszczącymi oraz pełnią funkcję stabilizatorów ekranujących, czyli zmniejszających efekt fotodegradacji polimeru. Zastosowana w procesie krzemionka cechuje się właściwościami wysoce hydrofilowymi, co korzystnie wpływa na wydajność procesu odsalania^{12,14,15,16}.

Materiały i metody

Warstwa aktywna membran została opracowana z wykorzystaniem roztworu polialkoholu winylowego (PVA) ze względu na jego biodegradowalność i dobrą rozpuszczalność w wodzie. PVA (Mowiol 4-98) o średniej masie cząsteczkowej 27,000 pochodził z Sigma Aldrich (USA). Środkami sieciującymi

⁹ J. Jose, M.A. Al-Harhi, Citric acid crosslinking of poly(vinyl alcohol)/starch/graphene nanocomposites for superior properties, Iranian Polymer Journal 26 (2017), 579–587.

¹⁰ S. Wang, J. Ren, W. Li, R. Sun, S. Liu, Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid, Carbohydrate Polymers 103 (2014), 94–99.

¹¹ M.Q. Khan, D. Kharaghani, S. Ullah, M. Waqas, A.M.R. Abbasi, Y. Saito, C. Zhu, I.S. Kim, Self-cleaning properties of electrospun PVA/TiO₂ and PVA/ZnO nanofibers composites, Nanomaterials 8 (2018), 644.

¹² S. Kumar, B. Krishnakumar, A.J.F.N. Sobral, J/ Koh, Bio-based (chitosan/PVA/ZnO) nanocomposites film: Thermally stable and photoluminescence material for removal of organic dye, Carbohydrate Polymers 205 (2019), 559–564.

¹³ A. Darmawan, L. Munzakka, L. Karlina, R.E. Saputra, S. Sriatun, Y. Astuti, A.S.Wahyuni, Pervaporation membrane for desalination derived from tetraethylorthosilicate-methyltriethoxysilane, Journal of Sol-Gel Science and Technology 101 (2022), 505–518.

¹⁴ Z. Li, Z. Yang, N. Qiu, G. Yang, A sol-gel-derived α-Al₂O₃ crystal interlayer modified 316L porous stainless steel to support TiO₂, SiO₂, and TiO₂-SiO₂ hybrid membranes, Journal of Materials Science 46 (2011), 3127–3135.

¹⁵ J.F. Rabek, Współczesna wiedza o polimerach. vols 1, 2 (PWN, 2017).

¹⁶ K.S. Burts, T.V. Plisko, V.G. Prozorovich, G.B. Melnikova, A.I. Ivanets, A.V. Bilydukevich, Development and study of PVA-SiO₂/poly(AN-co-MA) dynamic nanocomposite membranes for ethanol dehydration via pervaporation. Membrane and Membrane Technologies 4 (2022), 101–110.

był początkowo 50% roztwór aldehydu glutarowego (GA), a następnie 50% roztwór kwasu cytrynowego (CA); oba zakupione w Chempur (Polska). W pracy skupiono się na zastosowaniu odczynników niezagrażających życiu ludzkiemu i środowisku, dzięki czemu wzrósł walor ekologiczny otrzymanych membran. Środowisko było zakwaszane wodnym 5N roztworem kwasu siarkowego (VI) (H_2SO_4). W celu poprawy hydrofilowości zastosowano detergent Tween 20 (Thermo Scientific, USA) oraz popularny detergent używany w chemii gospodarstwa domowego „Ludwik” (grupa INCO, Warszawa, Polska).

Tlenki metali zastosowane w doświadczeniach to tlenek cynku (ZnO) (Sigma Aldrich, USA oraz Nanox, USA), dwutlenek tytanu (TiO_2) (Pol-Aura, Polska), tlenek żelaza III Fe_2O_3 (Chempur, Polska) oraz tlenek glinu Al_2O_3 (Chempur, Polska). Nanokrzemionka Ludox 40 służąca w wybranych eksperymentach do poprawy hydrofilowości pochodziła z firmy Sigma Aldrich (USA). Natomiast NaCl wykorzystany do sporządzenia roztworu nadawy w procesie PV pochodził z firmy Chempur (Polska). Membranę podkładową, na którą nakładana była warstwa aktywna usieciowanego polimeru wraz z dodatkami, stanowiła poliestrowa ultrafiltracyjna membrana PS20 firmy Sepro Membranes o średniej średnicy porów 20kDa.

Preparatyka membran

Głównym atutem pracy było opracowanie receptur membran polimerowych, a dokładniej ich warstwy aktywnej, która nałożona na uprzednio przygotowany podkład miała być skuteczna w procesie odsalania metodą PV. Preparowanie odbywało się metodą suchej inwersji faz. Metoda ta polegała na wylaniu przygotowanego roztworu membranotwórczego na wybrany podkład umieszczony na płycie szklanej. Następnie za pomocą ruchomego noża stabilizowano wylaną warstwę na oczekiwaną grubość.

Tlenki metali wraz z 5% wodnym roztworem PVA oraz detergentem poddawano mieszanii w łaźni ultradźwiękowej (SONOREX DIGITAL 10P) przez 30 min w temperaturze 25°C w celu homogenizacji roztworu. Następnie dodawano 0,2–0,4 ml środka sieciującego i przenoszono roztwór na mieszadło magnetyczne (WIGO model MS11H) na 2 minuty, 1000 obr./min. Po określonym czasie wylewano roztwór membranotwórczy na uprzednio przygotowany podkład – membranę PS20 na grubość 50 μm za pomocą noża Elcometer, którego zakres pracy wynosi 0–250 μm . Tak przygotowane membrany były umieszczane w suszarce laboratoryjnej (POL-EKO) w celu odparowania rozpuszczalnika. Dla membran zawierających GA jako środek sieciujący był to czas 30 min i temperatura 80°C, natomiast dla membran zawierających CA było to początkowo 30 min i 80°C, a następnie dogrzewanie do 105°C przez 15 min.

W eksperymentach wytworzono membrany, a dokładniej warstwy aktywne membran PV w zakresie 12,5–50% mas. tlenków metali ZnO, TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 w stosunku do zawartości PVA w roztworze membranotwórczym. Zastosowano dwa środki sieciujące w postaci wodnych roztworów 50% aldehydu glutarowego oraz 50% kwasu cytrynowego. W każdej membranie obecny był detergent. Wyniki opracowanych receptur membran przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie receptur wytworzonych membran z wybranymi dodatkami nanotlenków metali

Typ membrany	Dodatek w roztworze membranotwórczym		Dodatek sieciujący	
	Rodzaj	Masa/Objętość	Rodzaj	Objętość, ml
M39	Al ₂ O ₃	0,05 g	50% GA	0,4
M43		0,10 g		
M44		0,05 g + 0,20 ml Ludox		
M70		0,10		
M71		0,0679 g + 0,10 ml Ludox		
M97	Fe ₂ O ₃	0,05 g	50% GA	0,2
M98		0,05 g	50% CA	0,2
M104		0,05 g	50% CA (H ₂ SO ₄)	0,4
M35	TiO ₂	0,10 g	50% GA	0,4
M38		0,05 g		
M42		0,02 g		
M100		0,05 g		
M31	ZnO	0,10 g	50% GA	0,4
M36		0,05 g		
M41		0,02 g		
M45		0,05g + 0,2ml Ludox		
M48		0,05g Nanox + 0,2ml Ludox		
M47		0,05 g Nanox		
M99		0,05 g		

Jak wynika z tabeli 1, w kilku przypadkach zastosowano nanokrzemionkę w postaci Ludox 40. Stanowiła ona odrębny materiał badań. Nanokrzemionka poprawia hydrofilowość membran, zatem jej zastosowanie powinno korzystnie wpłynąć na zwiększenie strumienia permeatu ze względu na powinowactwo do wody¹⁷.

Proces preparatyki membran nie sprawiał większych problemów. W wyniku wcześniejszych badań ustalono temperatury procesu sieciowania. Zastosowanie łaźni ultradźwiękowej skutecznie rozbiło aglomeraty tlenków metali skutecznie mieszając składniki mieszaniny.

Analityka membran

Po wytworzeniu membran polimerowych do procesu odsalania wody metodą perwaporacji przeprowadzono ich analizę strukturalną. Określono średnią grubość membran przy pomocy czujnika mikrometrycznego (Hogetex 9M02.2.07, Niemcy). Zdjęcia SEM (FEI Nova NanoSEM 450, USA) ukazały powierzchnię oraz przekrój membran. Stężenie próbek permeatu i retentatu badano konduktometrycznie na aparacie Elmetron model CPC-511.

¹⁷ S.G. Chaudhri, J.C. Chaudhari, P.S. Singh, Fabrication of efficient pervaporation desalination membrane by reinforcement of poly(vinyl alcohol)-silica film on porous polysulfone hollow fiber, *Journal of Applied Polymer Science* 135 (2018), 45718.

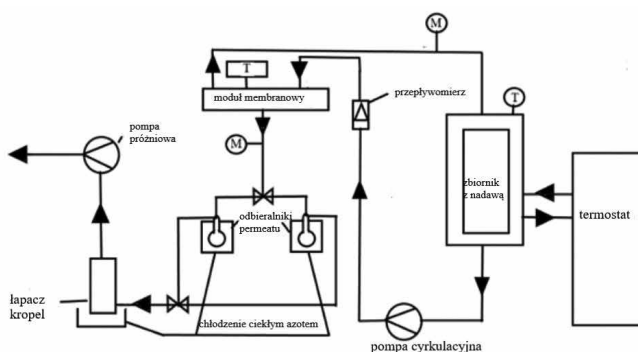
Stopień spęcznienia posłużył do wyznaczenia gęstości usieciowania polimeru oraz potwierdził analizę hydrofilowości wcześniej wyznaczoną goniometrycznie na podstawie pomiarów kąta zwilżania membran (DSA 25 Kruss, Niemcy). Stopień spęcznienia (S) został określony eksperymentalnie poprzez zbadanie procesu sorpcji wody dla próbek membran. Oblicza się go na podstawie różnicy mas mokrej (m_w) i suchej membrany (m_d), podając wynik w procentach (1):

$$S = \frac{m_w - m_d}{m_d} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

Proces perwaporacji

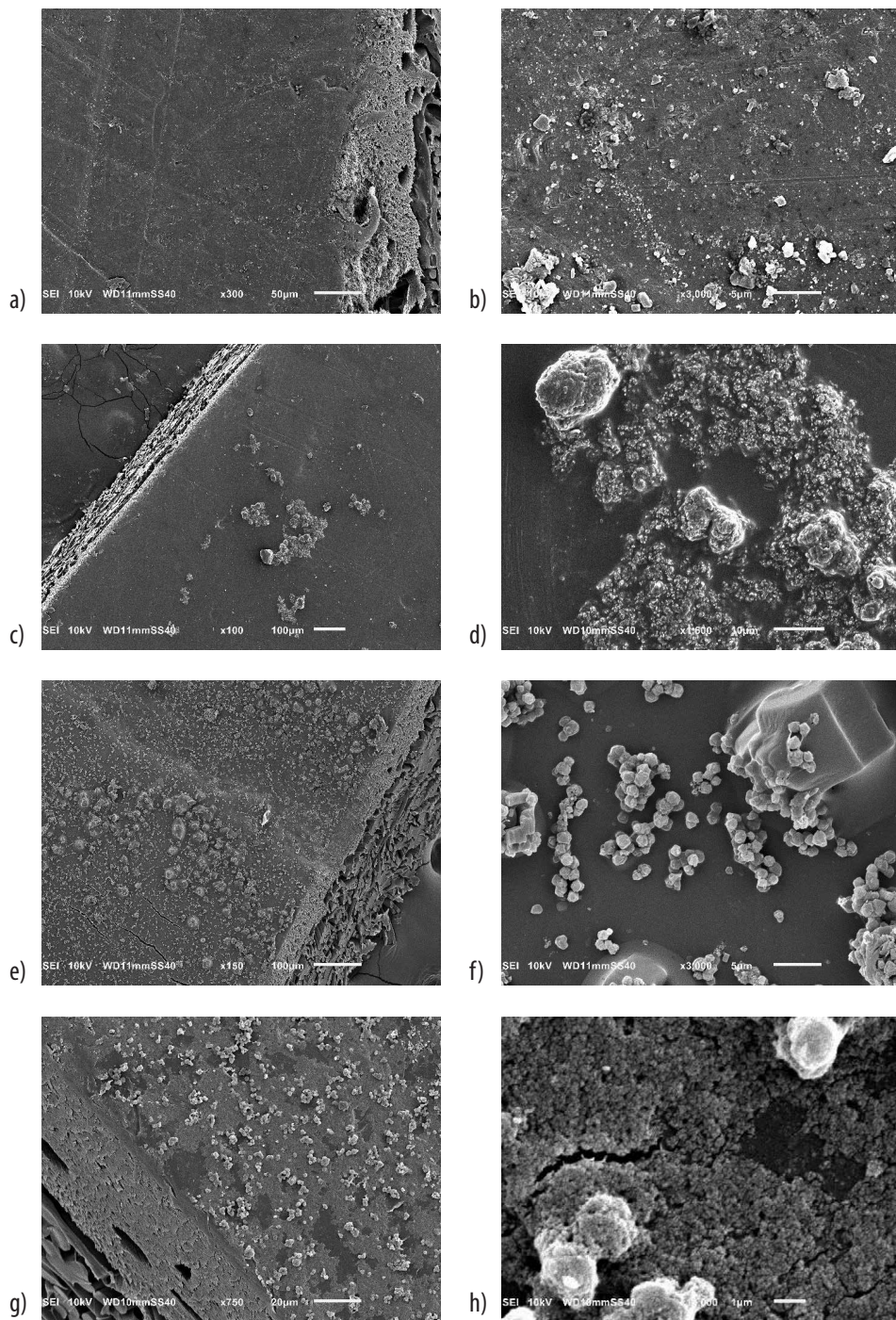
Badania odsalania wody przeprowadzono w procesie perwaporacji (PV). Efektywność procesowa, wyrażana za pomocą strumienia permeatu (J_p), była obliczana po przeprowadzeniu procesu PV na podstawie ilości uzyskiwanego permeatu (m_p) w odniesieniu do powierzchni membrany (A) i czasu prowadzenia procesu (t) zgodnie ze wzorem (2). Selektywność procesu PV, wyrażaną za pomocą stopnia retencji soli (R), ustalano na podstawie konduktometrycznego badania zawartości soli w permeacie (C_p), odnosząc się do masowej zawartości soli w nadawie (C_n) (3):

Membrany zostały przetestowane w procesie odsalania wody metodą perwaporacji (PV) na układzie modelowym złożonym z wody destylowanej oraz NaCl o zawartości 3,5% mas, co odpowiadało zawartości NaCl w wodzie morskiej. Proces PV prowadzony był na laboratoryjnej aparaturze firmy Sulzer Chemtech w temperaturze (T) 60°C przy natężeniu przepływu nadawy (zasolona woda) (Q_n) 60 dm³/h. Ciśnienie po niskociśnieniowej stronie membrany było stałe i wynosiło 3 kPa. Proces prowadzono do osiągnięcia stanu równowagi. Schemat instalacji do procesu PV przedstawiono na rys. 1.



Rysunek 1. Schemat laboratoryjnej aparatury do procesu PV

Proces PV rozpoczął się od umieszczenia zasolonej nadawy w zbiorniku. Nadawa była ogrzewana do określonej temperatury, a następnie za pomocą pompy tłoczącej transportowana na moduł membranowy. W module znajdowała się płaska membrana o średnicy 8 cm. Zasolona nadawa podlegała procesowi separacji membranowej. W module membranowym następowała zmiana fazy permeującego składnika (odsolonej wody). Otrzymany permeat za pomocą pompy próżniowej był transportowany na niskociśnieniową stronę membrany. Woda w postaci pary odbierana była w odbieralnikach, a następnie wymrażana za pomocą ciekłego azotu. Permeat po rozmrożeniu był próbką ciekłą, którą poddawano kolejnym testom analitycznym.



Rysunek 2. Zestawienie zdjęć SEM wytworzonych membran: (a, b) – membrany z TiO_2 , (c, d) – membrany z ZnO , (e, f) – membrany z Al_2O_3 , (g, h) – membrany z Fe_2O_3

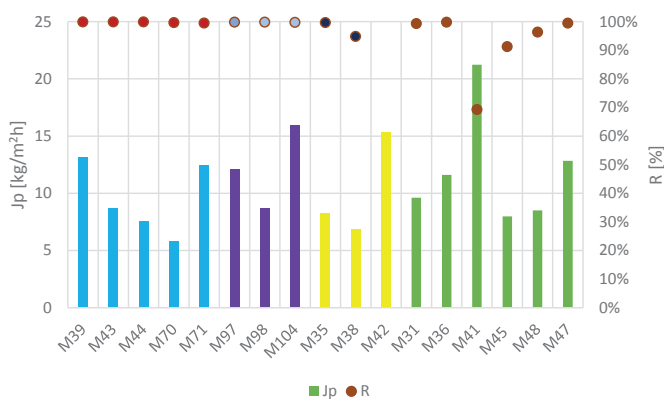
Wyniki badań

Zdjęcia SEM poszczególnych wytworzonych membran przedstawiono na rysunku 2. Podczas badań za pomocą SEM skupiono się przede wszystkim na warstwie aktywnej membrany oraz sposobie wbudowania cząsteczek nanododatku w matrycę.

Na zdjęciach SEM widoczna jest warstwa aktywna naniesiona na polisulfonowy podkład. W zależności od zastosowanego nanododatku obserwowane są różne formy na powierzchni membran. Największe aglomeraty tworzy ZnO (rys. 2 c, d), natomiast najrównomierniej rozmieszczone układy drobnych wtrąceń tworzy Al_2O_3 (rys. 2 e, f). Membrana zawierająca Al_2O_3 tworzy podobne aglomeraty do membrany zawierającej Fe_2O_3 . Ciekawą strukturę tworzy TiO_2 , która wydaje się być chropowata, nierównomierna. Na rysunku 2 h membrana zawierająca Fe_2O_3 tworzy przestrzenną warstwę zawierającą większe aglomeraty cząstek oraz dodatkową warstwę przypominającą „rafę koralową”.

Wydajność i selektywność membran

Wykonano serię testów odsalania wody metodą perwaporacji na wytworzonych membranach. Wyniki zestawiono na rysunku 3.

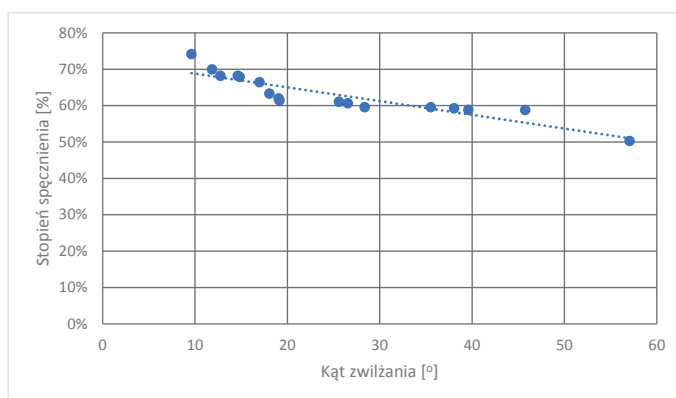


Rysunek 3. Zestawienie wyników efektywności (J) oraz selektywności (R) dla wytworzonych membran do procesu odsalania wody metodą PV (membrany oznaczone kolorami z dodatkami: Al_2O_3 – niebieski; Fe_2O_3 – fioletowy; TiO_2 – żółty; ZnO – zielony)

Jak wynika z eksperymentów PV, na podstawie otrzymania relatywnie wysokich wartości strumienia (J_p) oraz selektywności (R) można wyróżnić najlepsze wytworzone membrany o optymalnym składzie każdego z tlenków metali. Wysokie strumienie odniesione zostały do innych badań prowadzonych przez autorów na komercyjnych membranach do procesu PV, PERVAP firmy Sulzer (Szwajcaria), w których otrzymywano strumienie permeatu nieprzekraczające $2\text{kg/m}^2\text{h}$. Zakres strumieni permeatu dla membran zawierających: Al_2O_3 mieścił się między $5,8$ – $13,2\text{ kg/m}^2\text{h}$; Fe_2O_3 $8,7$ – $15,9\text{ kg/m}^2\text{h}$; TiO_2 $6,8$ – $15,4\text{ kg/m}^2\text{h}$; ZnO $7,9$ – $21,2\text{ kg/m}^2\text{h}$ (przy czym dla strumienia $21,2\text{ kg/m}^2\text{h}$ selektywność wyniosła jedynie $69,3\%$). Selektywność membran wynosiła $>99\%$ za wyjątkiem membran: M42 ($9,8\%$); M41 ($69,3\%$); M45 ($91,3\%$); M48 ($96,4\%$). Zawartość tlenków metali odniesiona została do zawartości masowej PVA w 5% wodnym

roztworze PVA. W przypadku Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 jest to 25% mas. tego tlenku w stosunku do zawartości PVA, natomiast dla TiO_2 jest to 50% mas. Najkorzystniejszym z punktu widzenia wydajności środkiem sieciującym dla Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO był 50% aldehyd glutarowy GA, natomiast dla Fe_2O_3 był 50% kwas cytrynowy CA bez zakwaszania środowiska kwasem siarkowym(VI). Na wykresie nie uwzględniono membrany M99 i M100 ze względu na niewłaściwe usieciowanie polimeru. Membrany te wykazywały brak litej warstwy naskórkowej, które objawiało się uzyskiwaniem permeatu w postaci ciekłej, bez zmiany stanu skupienia permeującego składnika. Proces PV nie zachodził. Wobec powyższego przeprowadzono dodatkowy test procesu ultrafiltracji, jednak nie uzyskano zadowalających wyników selektywności. Stąd można wnioskować, iż na membranach nie utworzyła się warstwa aktywna odpowiedzialna za właściwą separację soli.

W kolejnym etapie przeprowadzono analizę hydrofilowości. Hydrofilowość określana za pomocą kąta zwilżania łączy się z efektem spęcznienia membrany. Im niższy kąt zwilżania, tym stopień spęcznienia powinien rosnąć ze względu na większe powinowactwo do wody. Wyniki charakterystyki hydrofilowości przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Zależność stopnia spęcznienia od kąta zwilżania dla wytworzonych membran

Jak wynika z rysunku 4, stopień spęcznienia maleje ze wzrostem kąta zwilżania. Materiał o wyższym stopniu hydrofilowości pobiera większą ilość wody. Zwiększenie kąta zwilżania powoduje tworzenie materiału bardziej hydrofobowego, zatem ilość pobieranej wody zmniejsza się. Wszystkie otrzymane w pracy membrany wykazują charakter hydrofilowy, a najniższe wartości kątów zwilżania uzyskano dla membran zawierających nanokrzemionkę Ludox (M44, M71, M45, M48). Membraną o najwyższym kącie zwilżania była membrana M70, której strumień permeatu okazał się najniższym, co potwierdza tezę, że stopień hydrofilowości wpływa znacząco na strumień uzyskiwanego permeatu, czyli na efektywność procesową¹⁸.

Wracając do zdjęć SEM dla membrany z nanododatkiem TiO_2 , której warstwa aktywna ma chropowatą i nierównomierną strukturę. Ma to swoje odzwierciedlenie w wynikach procesowych, bowiem membrany z TiO_2 wykazywały się najmniejszą stabilnością strumienia separacji podczas prowadzenia procesu PV. Ponadto w M42 doszło do zahamowania procesu separacji, zatem możliwe jest zniszczenie warstwy aktywnej w opisanej membranie.

¹⁸ M. Ma, Y. Qi, Z. Zhang, Swelling dynamics and chain structure of ultrathin PEG membranes in seawater, Journal of Molecular Liquids 378 (2023), 121574.

Wnioski i dyskusja

Wytwarzanie polimerowych membran wykorzystywanych do procesu odsalania wody metodą PV jest obecnie najnowszym trendem działań realizowanych w ośrodkach naukowych zajmujących się nowoczesnymi technikami membranowymi. Dotyczy to nie tylko procesu odsalania wody, ale również usuwania wody z układu butanol–etanol–aceton⁵ lub syntezy m.in. estrów¹⁹. Metoda suchej inwersji faz jest stosunkowo prostą metodą wytwarzania membran polimerowych. Jednak należy wziąć pod uwagę mieszalność składników wybranych do preparatyki membran. Zastosowanie tlenków wybranych metali do preparatyki litych asymetrycznych membran przynosi rewelacyjne wyniki procesowe. W przedstawionej pracy zastosowano cztery nanododatki: tlenek glinu, dwutlenek tytanu, tlenek cynku, tlenek żelaza(III). Z analizy uzyskanych wyników można określić, że optymalną ilością Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 jest 25% w stosunku do zawartości PVA w roztworze membranotwórczym, natomiast dla TiO_2 to 50%. Nanotlenki metali mogą być potencjalnie wykorzystywane w preparatyce membran do odsalania wody metodą PV.

Analiza struktury powierzchni wytworzonych membran dostarczyła informacji o wpływie rodzaju i ilości wybranych dodatków na wydajność i selektywność procesu. Hydrofilowość powierzchni membran polimerowych została potwierdzona za pomocą kąta zwilżania i stopnia spęcznienia i potwierdziła, że wszystkie wyprodukowane membrany mogą być wykorzystane do procesu odsalania wody metodą PV. Zastosowanie płynnej nanokrzemionki spowodowało dodatkowy wzrost hydrofilowości potwierdzony obniżeniem kąta zwilżania. W przypadku membran zawierających ZnO i TiO_2 zastosowanie środka sieciującego w postaci CA spowodowało niewłaściwe utworzenie powierzchni warstwy aktywnej. Membrany te nie spełniały wymagań prowadzenia procesu. Największą wydajność osiągnęła membrana M104 zawierająca Fe_2O_3 oraz M39 zawierająca Al_2O_3 przy jednoczesnym osiągnięciu przez te membrany selektywności $R > 99\%$.

Z przedstawionych wyników badań można wnioskować, że rozwój technik membranowych, w tym opracowywanie nowych konfiguracji membran wraz z wykorzystaniem dodatków w postaci metalicznych napełniaczy, może stać się ważnym obszarem badań naukowców z dziedziny technik membranowych.

Podziękowania: Autorzy pracy składają podziękowania prof. Bodethala Narayanan Vedha Hari oraz dr. hab. inż. Markowi Brzezińskiemu z Instytutu PAN w Łodzi za wykonanie zdjęć SEM wybranych membran.

¹⁹ Y. Satyawali, W. Van Hecke, M.N. Khan, P. Vandezande, P. Van der Weeën, W. Dejonghe, Process intensification of lipase catalyzed isopropyl ester synthesis by integration with hydrophilic pervaporation: experimental results, engineering aspects and techno-economic analysis, *Journal of Cleaner Production* 426 (2023), 139050.

Możliwości wykorzystania technologii rozpylania magnetronowego do modyfikacji właściwości polimerowych materiałów filtracyjnych

Joanna Kacprzyńska-Gołacka

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji

Wprowadzenie

Procesy filtracji z wykorzystaniem membran polimerowych ze względu na swoje niekwestionowane zalety takie jak prostota oraz elastyczność aplikacyjna odgrywają coraz istotniejszą rolę w wielu obszarach przemysłu. Poważnym ograniczeniem wykorzystywania membran polimerowych jest tworzenie się zjawiska biofoulingu, polegającego na zasiedlaniu powierzchni, a także porów membran przez mikroorganizmy. W wyniku biofoulingu następuje spadek wydajności filtracji w czasie, zwiększenie ciśnienia transmembranowego oraz zmiana selektywności membran. Zjawisko to wprowadza konieczność oczyszczania lub częstszej wymiany membran, prowadząc do obniżenia efektywności oraz podniesienia kosztów filtracji. Biorąc pod uwagę wymagania, które powinny spełniać membrany stosowane w procesach filtracji uznano, że konieczne jest opracowanie membran nowej generacji, które będą charakteryzowały się dodatkowymi właściwościami antybakteryjnymi, fotokatalitycznymi, antybiofoulingowymi. Takie podejście przyczyni się do istotnej poprawy efektywności procesów filtracji membranowej oraz ograniczenia kosztów związanych z ich eksploatacją.

Jednym z efektywnych rozwiązań problemu zjawiska biofoulingu w procesach membranowych jest wytwarzanie na powierzchni polimerowych membran filtracyjnych cienkich powłok funkcjonalnych z wykorzystaniem technik inżynierii powierzchni. Dzięki bardzo dużym możliwościom plazmowych technologii inżynierii powierzchni w zakresie kształtowania składu chemicznego powłok ich mikrostruktury, grubości, jak również dużą różnorodność metod ich osadzania, możliwe jest wytwarzanie powłok o różnych właściwościach funkcjonalnych. W pracy przedstawiono analizę możliwości kształtowania właściwości polimerowych membran filtracyjnych przy wykorzystaniu nowoczesnych technik inżynierii powierzchni.

Rosnące zapotrzebowanie na czystą wodę wynikające z szybkiej industrializacji, urbanizacji i modernizacji doprowadziło do globalnego wyzwania w postaci rosnącego niedoboru wody¹. Około dwie trzecie światowej populacji dotknięte jest poważnym niedoborem wody, przy czym Chiny i Indie są szczególnie narażone². Paradoksalnie podczas gdy czystej wody staje się coraz mniej, znaczna ilość nieoczyszczonych ścieków jest odprowadzana ze źródeł rolniczych, przemysłowych i komunalnych, co pogłębia niedobory wody i powoduje poważne skażenie³. W krajach o niskim i średnim dochodzie alarmująca część ścieków,

¹ M. He, Z. Xu, D. Hou, B. Gao, X. Cao, Y.S.Ok, J. Rinklebe, N.S. Bolan D.C.W. Tsang, Waste-derived biochar for water pollution control and sustainable development, *Nature Reviews Earth & Environment* 3 (2022), 444–460.

² Y. Huang, F. Meng, S. Liu, S. Sun, K. Smith, China's enhanced urban wastewater treatment increases greenhouse gas emissions and regional inequality, *Water Research* 230 (2023), 119536.

³ M. Farago, A. Damgaard, I. Logar, M. Rygaard, Life Cycle Assessment and Cost-Benefit Analysis of Technologies in Water Resource Recovery Facilities: The Case of Sludge Pyrolysis, *Environmental Science and Technology* 56/24 (2022), 17988–17997.

odpowiednio 92 i 72%, jest odprowadzana bez oczyszczenia. Dlatego istnieje pilna potrzeba opracowania opłacalnych i skalalnych technologii oczyszczania ścieków.

Filtracja membranowa, a przede wszystkim filtracja z wykorzystaniem membran polimerowych, odgrywa istotną rolę w procesach realizowanych w różnych rodzajach przemysłu, w tym: spożywczym^{4,5}, chemicznym, farmaceutycznym^{6,7}, a także w medycynie⁸ oraz inżynierii środowiska^{9,10}. Ze względu na swoje niekwestionowane zalety takie jak prostota, elastyczność aplikacyjna, wydajność i aspekty ekonomiczne, techniki te znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych procesach technologicznych. Obserwowany wzrost wykorzystania technologii membranowych jest związany również z ich ciągłym rozwojem, wzrostem świadomości ekologicznej oraz tym, że bardzo dobrze sprawdzają się w świetle coraz bardziej restrykcyjnych przepisów dotyczących ochrony środowiska. Poważnym ograniczeniem wykorzystywania membran polimerowych jest tworzenie się zjawiska biofoulingu, polegającego na zasiedlaniu powierzchni, a także porów membran przez mikroorganizmy. W wyniku biofoulingu następuje spadek wydajności filtracji w czasie, zwiększenie ciśnienia transmembranowego oraz zmiana selektywności membran. Zjawisko to wprowadza konieczność oczyszczania lub częstszej wymiany membran, prowadząc do obniżenia efektywności oraz podniesienia kosztów filtracji.

Jednym z czynników stymulujących rozwój tematyki w tym obszarze jest nadawanie nowych właściwości powierzchniom roboczym membran filtracyjnych, w tym np. zdolności zapobiegania depozycji i rozwojowi mikroorganizmów na powierzchniach membran. Dane literaturowe pokazują, że problematyka kształtowania nowych właściwości membran filtracyjnych, w szczególności bakteriobójczych, jest aktualnie podejmowana w licznych ośrodkach naukowych na świecie, a to potwierdza zapotrzebowanie rynku na takie rozwiązania.

Przeprowadzona analiza stanu wiedzy wykazała, iż właściwości membrany mogą być kształtowane w dwojaki sposób: na etapie komponowania polimeru albo poprzez modyfikację powierzchniową gotowego materiału¹¹. Modyfikacja materiału polimerowego na etapie jego komponowania wymaga wprowadzania istotnych zmian w procesie produkcyjnym oraz zmian w istniejących już systemach filtracyjnych, co jest zwykle niekorzystne z ekonomicznego punktu widzenia. Natomiast modyfikacja powierzchniowa ze względu na możliwość nadania właściwości funkcjonalnych istniejącej już na rynku szerokiej gamie

⁴ G. W. Smithers, Whey-ing up the options – Yesterday, today and tomorrow, *International Dairy Journal* 48 (2015), 2–14.

⁵ A.B. Kołtuniewicz, E. Drioli, *Membranes in Clean Technologies. Theory and Practice*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 1–2 (2008).

⁶ B. Gutmann, D. Cantillo, C. O. Kappe, Continuous-Flow Technology – A Tool for the Safe Manufacturing of Active Pharmaceutical Ingredients, *Angewandte Chemie* 54 (2015), 6688–6728.

⁷ X. Q. Cheng, Y. Liu, Z. Guo, L. Shao, Nanofiltration membrane achieving dual resistance to fouling and chlorine for “green” separation of antibiotics, *Journal of Membrane Science* 493 (2015), 156–166.

⁸ G. L. Nicolson, Membrane Lipid Replacement: Clinical Studies Using a Natural Medicine Approach to Restoring Membrane Function and Improving Health, *International Journal of Clinical Medicine* 7 (2016), 133–143.

⁹ A. Brunetti, F. Macedonio, G. Barbieri, E. Drioli, Membrane engineering for environmental protection and sustainable industrial growth: Options for water and gas treatment, *Environmental Engineering Research* 20 (2015), 307–328.

¹⁰ M.F.N. Secondes, V. Naddeo, V. Belgiorno, F. Ballesteros, Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation, *Journal of Hazardous Materials* 264 (2014), 342–349.

¹¹ N. Slepickova Kasalkova, P. Slepicka, Z. Kolska, V. Svorick, Wettability and Other Surface Properties of Modified Polymers, *Wetting and Wettability* 2015.

membran polimerowych, wydaje się racjonalna i ekonomicznie uzasadniona¹². Do tego typu modyfikacji powierzchni membran mogą zostać wykorzystane plazmowe techniki inżynierii powierzchni, których możliwości zostały już potwierdzone w procesach kształtowania właściwości funkcjonalnych elementów wykorzystywanych w różnych gałęziach gospodarki, takich jak: biomedycyna (immobilizacja enzymów i białek, materiały i narzędzia medyczne), elektronika (półprzewodniki amorficzne, izolacje, cienkie folie dielektryczne, membrany separacyjne w bateriach), włókiennictwo (tkaniny niepalne lub antyelektrostatyczne, tkaniny wodoodporne), optyka (powłoki antyrefleksyjne, soczewki kontaktowe, światłowodowy). Modyfikacja właściwości filtracyjnych membran może być realizowana zarówno w plazmie gazowej (niemetalicznej), jak i w plazmie metaliczno-gazowej.

Modyfikacja polimerów przy wykorzystaniu plazmy może być realizowana na dwa sposoby: przy wykorzystaniu plazmy polimeryzującej oraz plazmy niepolimeryzującej. Modyfikacja w gazach polimeryzujących zwana polimeryzacją plazmową powoduje powstanie na powierzchni materiału warstwy nowego polimeru o grubości od kilkudziesięciu nanometrów do kilku mikrometrów. Warstwa taka tworzy się najczęściej z monomeru wprowadzanego w postaci gazowej w obszar wyładowań niepełnych. W taki sposób otrzymany polimer ma, w większości przypadków, zupełnie inną budowę niż polimery otrzymywane metodami konwencjonalnymi. Obecnie jednak coraz częściej wykorzystywaną techniką jest modyfikacja plazmowa w gazach niepolimeryzujących⁶. Jest to proces, którego celem jest obróbka wierzchniej warstwy polimeru głównie w środowisku gazu inertnego, np. argonu, ale także tlenu, chloru, azotu itp. Materiał ulega oczyszczeniu, trawieniu i sieciowaniu. Takiej modyfikacji mogą ulegać wszystkie znane polimery, a zmiany dotyczą jedynie powierzchni, nie wpływając na strukturę polimeru w masie. Działanie plazmy nie wywołuje skutków ubocznych typowych dla obróbki chemicznej takich jak retencja rozpuszczalników czy pęcznienie substratu¹³. Bardzo często stanowi też etap wstępny w różnych technologiach. Właściwie dobierając gazy lub stosując odpowiednie ich mieszanki możliwe jest osiągnięcie istotnych cech powierzchniowych, takich jak wytrzymałość, biokompatybilność, hydrofilowość, smarność, adhezyjność, chropowatość¹⁴. Analiza literatury^{6,15} wykazała, że pod wpływem działania plazmy niskotemperaturowej w materiałach polimerowych może zachodzić wiele różnych procesów. Wśród nich należy wymienić oczyszczanie powierzchni materiału głównie ze związków małowczątkowych stanowiących pozostałości procesu produkcyjnego, składników dodatkowych tworzywa migrujących do warstwy wierzchniej polimeru oraz mikrozanieczyszczeń pochodzących z otoczenia. Ponadto oddziaływanie plazmy może powodować zmiany składu chemicznego warstwy wierzchniej membrany polimerowej przede wszystkim na skutek utlenienia tej warstwy, mające na celu powstawanie grup polarnych (np.: OH, COOH, COO, C=O) oraz zmiany struktury geometrycznej powierzchni materiału, sprzyjające poprawie właściwości adhezyjnych oraz zmianie zwilżalności powierzchni. Oddziaływanie plazmą ułatwia również szczepienie na powierzchni materiału różnych prekursorów umożliwiających nanoszenie innych substancji.

Zupełnie innowacyjnym podejściem jest obróbka w środowisku plazmy metaliczno-gazowej i wytwarzanie na powierzchni polimerowych membran filtracyjnych powłok metalicznych, które w postaci wyjściowej lub dalej

¹² M. Bryjak, I. Gancarz, K. Smolińska, Plasma nanostructuring of porous polymer membranes, *Advances in Colloid and Interface Science* 161 (2010), 2–9.

¹³ C.M. Chan, T.M. Ko, H. Hiraoka, Polymer surface modification by plasmas and photons, *Surface Science Reports* 24 (1996), 1–54.

¹⁴ D.S. Wavhal, E. R. Fisher, Modification of polysulfone ultrafiltration membranes by CO₂ plasma treatment, *Desalination* 172 (2005), 189–205.

¹⁵ M. Żenkiewicz, P. Rytlewski, R. Malinowski, Metody i urządzenia stosowane w modyfikowaniu tworzyw polimerowych plazmą niskotemperaturową, *Polimery* 56 (2011), 185–195.

chemicznie zmodyfikowanej mogą zostać wzbogacone o nowe właściwości aplikacyjne. Dzięki bardzo dużym możliwościom plazmowych technologii inżynierii powierzchni w zakresie kształtowania składu chemicznego powłok, ich mikrostruktury, grubości, jak również dużej różnorodności metod ich osadzania, możliwe jest wytwarzanie powłok o zróżnicowanych właściwościach funkcjonalnych. W literaturze można spotkać wiele opisów rozwiązań w postaci powłok, charakteryzujących się różnymi właściwościami funkcjonalnymi, w tym m.in.: bakteriobójczymi¹⁶, antyrefleksyjnymi¹⁷, superhydrofobowymi^{18,19}, przeciwzuzyciowymi^{20,21}. Spośród obecnie stosowanych rozwiązań materiałowych warstwy wierzchniej wykorzystywanych w celu nadawania właściwości istotnych w procesie filtracji membranowej ścieków mleczarskich, tj.: właściwości hydrofilowych, samooczyszczających, bakteriobójczych oraz odporności na biofouling, najczęściej stosuje się powłoki na bazie tlenków metali takich jak np. TiO_2 . Powłoka ta charakteryzuje się dobrymi właściwościami hydrofilowymi, samooczyszczającymi oraz fotokatalitycznymi. Należy jednak pamiętać, że powłoka TiO_2 wykazuje stosunkowo niską aktywność bakteriobójczą oraz jest izolatorem elektrycznym. W odniesieniu do powłok TiO_2 analiza literaturowa wykazała, że jej domieszkowanie różnymi tlenkami metali (CuO, ZnO) oraz pierwiastkami, takimi jak np. Ag, Cr, sprzyja poprawie właściwości funkcjonalnych. Badania dotyczące powłok CuO- TiO_2 i ZnO- TiO_2 wykazały, iż dodatek CuO oraz ZnO do TiO_2 spowodował znaczną poprawę właściwości bakteriobójczych zarówno w stosunku do bakterii gram dodatnich (G+), jak i gram ujemnych (G-). Natomiast domieszkowanie powłoki TiO_2 srebrem oraz chromem powoduje m.in. poprawę właściwości fotokatalitycznych oraz elektrycznych. Tak szerokie możliwości w kształtowaniu właściwości funkcjonalnych powierzchni sprawiają, że plazmowe technologie osadzania cienkich powłok wydają się być obiecującą metodą kształtowania właściwości funkcjonalnych również polimerowych membran filtracyjnych.

Techniki modyfikacji

Przeprowadzona została analiza możliwości wykorzystania różnych technik inżynierii powierzchni umożliwiających modyfikację polimerowych membran filtracyjnych. Do modyfikacji właściwości membran wykorzystano niskotemperaturową plazmę metaliczną (metaliczno-gazową) oraz plazmę niemetaliczną (gazową), otrzymane z wykorzystaniem techniki obróbki powierzchniowej z grupy metod PVD (ang. *Physical Vapor Deposition*). Plazmę gazową otrzymano techniką niskociśnieniowego wyładowania jarzeniowego, natomiast plazmę metaliczno-gazową techniką rozpylania magnetronowego. Do realizacji procesów modyfikacji membran zarówno w plazmie metalicznej, jak i niemetalicznej wykorzystano urządzenie Standard 3 (rys. 1), które zostało zaprojektowane i zbudowane w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Technologii Eksploatacji (dawniej Instytut Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu). Dodatkowo urządzenie to zostało zmodyfikowane tak, aby

¹⁶ R. Wang, X. He, Y. Gao, X. Zhang, X. Yao, B. Tang, Antimicrobial property, cytocompatibility and corrosion resistance of Zn-doped ZrO_2/TiO_2 coatings on Ti6Al4V implants, *Materials Science and Engineering C 75* (2017), 7–15.

¹⁷ J. Višniakov, A. Janulevičius, A. Maneikis, L. Matulaitienė, A. Selskis, S. Stanionytė, A. Suchodolskis, Antireflection TiO_2 coatings on textured surface grown by HiPIMS, *Thin Solid Films* 628 (2017), 190–195.

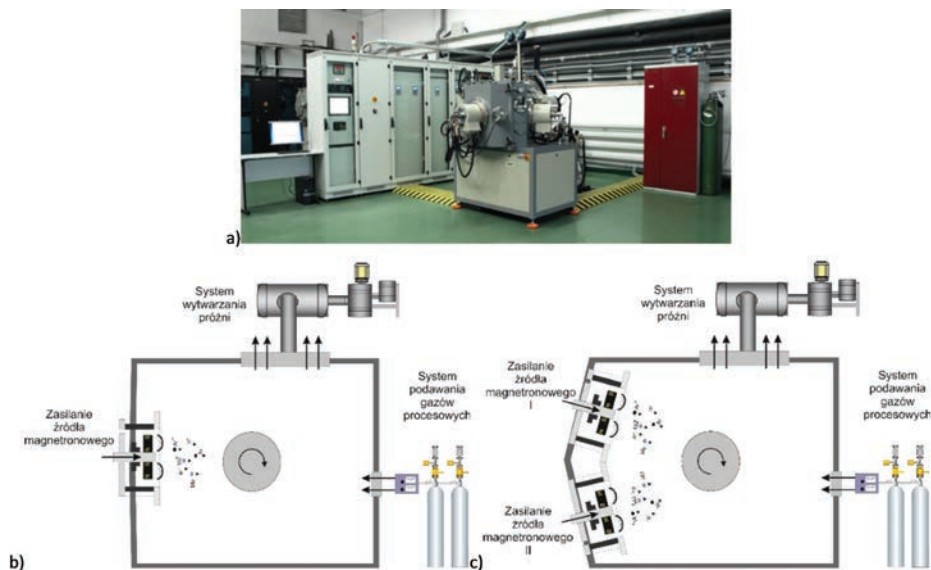
¹⁸ J. Kacprzyńska-Gołacka, M. Rydzewski, E. Osuch-Słomka, P. Wieciński, J. Skowroński, P. Rajewska, J. Smolik, A. Mazurkiewicz, The impact of working gas atmosphere on phase composition and microstructure of TiO_2 coating prepared by reactive magnetron sputtering, „METAL 2017 Conference Proceedings” 2017, ISBN 978-80-87294-79-6.

¹⁹ N. Sharifi, M. Pugh, C. Moreau, A. Dolatabadi, Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO_2 coatings by plasma spraying, *Surface and Coatings Technology* 289 (2016), 29–36.

²⁰ C. Maurer, U. Schulz, Solid particle erosion of thick PVD coatings on CFRP, *Wear* 317 (2014), 246–253.

²¹ A. Mazurkiewicz, J. Smolik, Zaawansowane technologie inżynierii powierzchni wspomagające procesy eksploatacji i wytwarzania, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom 2015.

umożliwić realizację procesów osadzania powłok w układzie jednomagnetronowym (rys. 1b) oraz realizację procesów osadzania powłok wielokładnikowych, tworząc wspólną strefę osadzania z dwóch jednocześnie pracujących magnetronów (rys. 1c).



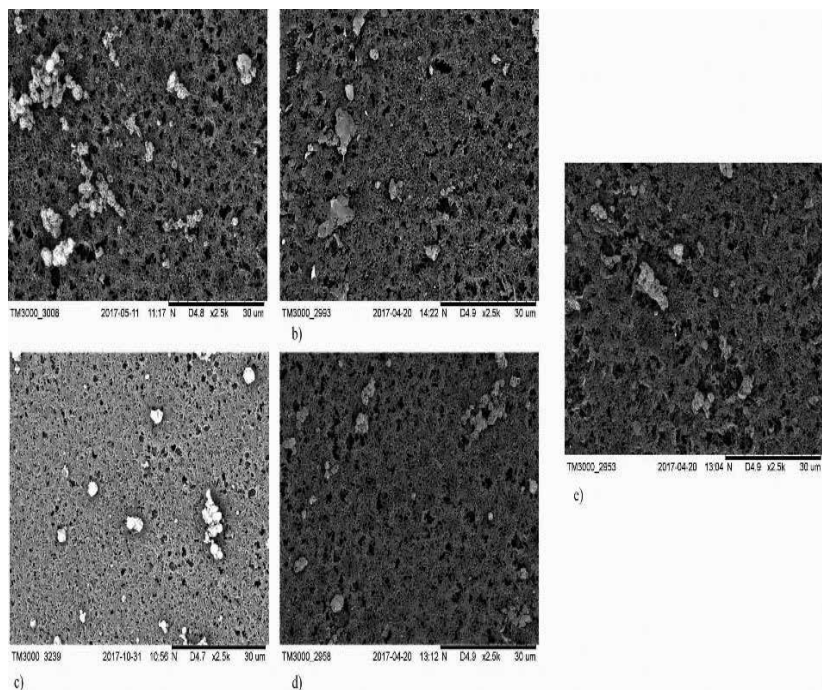
Rysunek 1. Stanowisko technologiczne Standard 3 do procesów obróbki plazmowej (a) oraz schemat konfiguracji technologicznej umożliwiającej realizację procesów rozpylania magnetronowego w układzie jednomagnetronowym (b) i w układzie dwumagnetronowym (c)

W ramach prac eksperymentalnych obejmujących aktywację membran w plazmie niemetalicznej (wyładowanie jarzeniowe) zrealizowano serię procesów aktywacji powierzchni przy wykorzystaniu różnych atmosfer roboczych: argon (100%) oraz argon+tlen (90%Ar+10%O₂, 80%Ar+20%O₂, 60%Ar+40%O₂). Aktywacja membran w plazmie metalicznej obejmowała wytworzenie na ich powierzchni cienkich monowarstw tlenków metali (CuO, AgO, TiO₂) oraz powłoki wielokładnikowe TiO₂+MeO (MeO: AgO lub CuO).

Modyfikacja membran w plazmie niemetalicznej

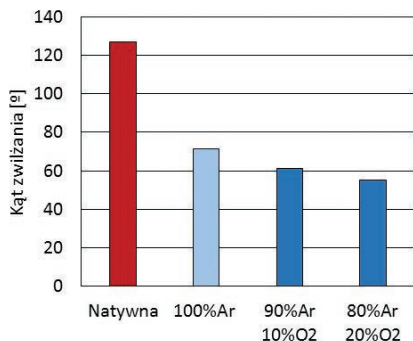
Przeprowadzone prace²² wykazały pozytywny wpływ zastosowania plazmy niemetalicznej na zagęszczenie struktury polimeru, nie powodując jednocześnie negatywnego zjawiska zamykania porów membrany, co mogłoby spowodować zaburzenia właściwości filtracyjnych. W przypadku membran polimerowych procesy obróbki plazmowej w plazmie argonowej nie spowodowały znaczących zmian w ich strukturze w porównaniu z membraną natywną (rys. 2). Natomiast procesy aktywacji w plazmie argonowo-tlenowej spowodowały znaczne zagęszczenie ich struktury (rys. 2d, c). Największe zagęszczenia struktury obserwujemy przy zastosowaniu plazmy zawierającej 20% tlenu. Zwiększanie ilości tlenu w atmosferze procesowej powodowało ograniczenie zjawiska sieciowania.

²² J. Kacprzyńska-Gołacka, A. Kowalik-Klimczak, J. Skowroński, P. Rajewska, P. Wieceński, S. Smolik, Możliwości wykorzystania plazmowych technik inżynierii powierzchni do modyfikacji membran polimerowych, *Polimery* 5 (2018), 353–361.

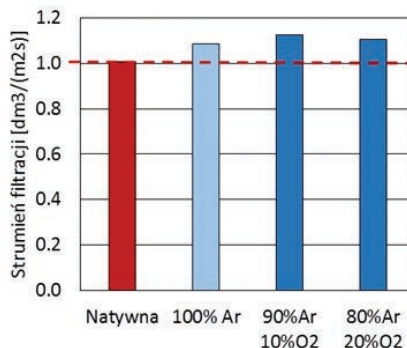


Rysunek 2. Powierzchnia membrany PA pow. 2 500x po plazmowej obróbce przy ciśnieniu roboczym wynoszącym 1 mbar w atmosferze a) natywnej, b) 100%Ar, c) 90%Ar+10% O₂, d) 80%Ar+20% O₂

Autorzy potwierdzili również pozytywny wpływ zastosowania plazmy niemetalicznej na właściwości powierzchniowe membran¹⁹. W rezultacie po 30 s aktywacji powierzchni membrany w plazmie niemetalicznej uzyskano materiał o właściwościach hydrofilowych. Zmiana składu chemicznego atmosfery roboczej w procesie plazmowej aktywacji powierzchni umożliwiła kształtowanie zwilżalności membran. W procesie, w którym udział tlenu w atmosferze roboczej wynosił 20%, otrzymano materiał o ponad dwukrotnie mniejszym kącie zwilżania w stosunku do materiału niemodyfikowanego (membrana natywna) (rys. 3). Dla wszystkich badanych parametrów atmosfery roboczej podczas modyfikacji powierzchni polimerów z wykorzystaniem plazmy niemetalicznej zaobserwowano korzystny wpływ na właściwości filtracyjne membran¹⁹. Wykazano, że już 30 s plazmowa obróbka w atmosferze argonu powoduje ok. 8% wzrost strumienia permeatu uzyskany podczas mikrofiltracji wody demineralizowanej (rys. 4). Natomiast najwyższym strumieniem permeatu podczas mikrofiltracji wody demineralizowanej charakteryzowała się membrana po plazmowej obróbce w atmosferze składającej się z mieszaniny składającej się w 90% z Ar i 10% z O₂ (rys. 4). W tym przypadku strumień permeatu był wyższy o ok. 12% od strumienia permeatu uzyskanego podczas mikrofiltracji wody demineralizowanej na membranie natywnej.

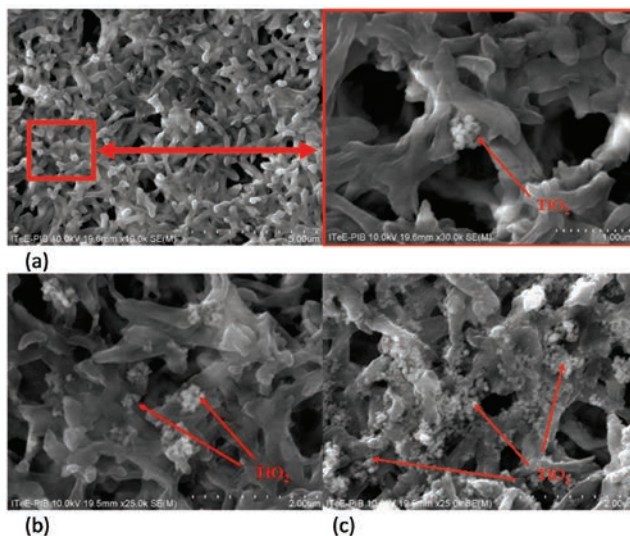


Rysunek 3. Wpływ parametrów atmosfery procesowej plazmowej obróbki membran na zmianę zwilżalności powierzchni membrany polimerowej



Rysunek 4. Wpływ parametrów atmosfery procesowej plazmowej obróbki membran na strumień permeatu podczas filtracji wody demineralizowanej

W celu oceny wpływu aktywacji w plazmie niemetalicznej na poprawę reaktywności chemicznej polimeru na powierzchni membran przed i po obróbce plazmowej zdeponowano nanocząstki (TiO_2 NPs) metodą implementacji z roztworu wodnego. W związku z niską aktywnością chemiczną polimeru mikroskopowa analiza wykazała obecność jedynie pojedynczych aglomeratów TiO_2 NPs na powierzchni membrany natywnej (rys. 5a). Natomiast na powierzchni membran poddanych aktywacji plazmowej zaobserwowano znacznie więcej skupisk nanocząstek TiO_2 NPs (rys. 5b, c) co świadczy o poprawie reaktywności poliamidu²³.



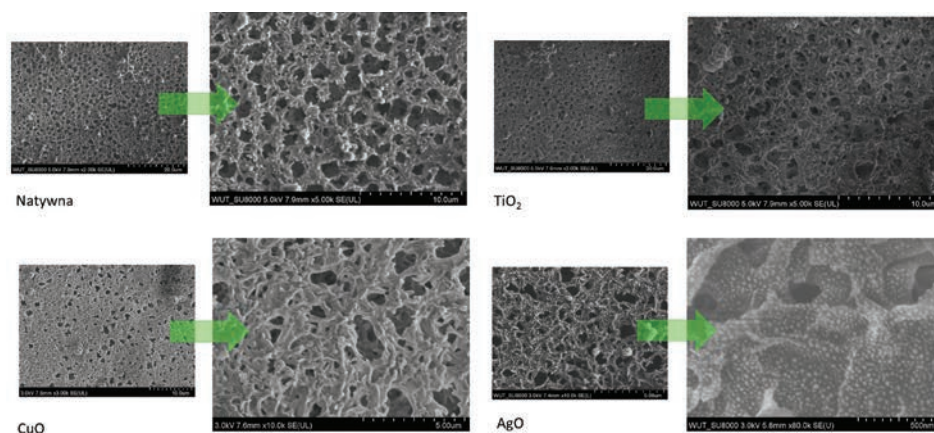
Rysunek 5. Struktura poliamidowej membrany mikrofiltracyjnej zmodyfikowanej TiO_2 NPs: natywnej (a), po plazmowej aktywacji Ar (b) oraz po plazmowej aktywacji mieszaniną Ar i O_2 (c)²⁰

²³ A. Kowalik-Klimczak, E. Stanisławek, J. Kacprzyńska-Gołacka, E. Osuch-Słomka, A. Bednarska, J. Skowroński, The polyamide membranes functionalized by nanoparticles for biofouling control, Desalination and Water Treatment 128 (2018), 243–252.

Autorzy potwierdzili, że opracowana technologia modyfikacji membran przy wykorzystaniu plazmy niemetalicznej umożliwia między innymi poprawę właściwości filtracyjnych poprzez zwiększenie hydrofilowości powierzchni membrany. Ponadto opracowana aktywacja zapewnia poprawę reaktywności chemicznej membrany, co umożliwia dalsze wprowadzenie pierwiastków i związków chemicznych na jej powierzchnię.

Modyfikacja membran w plazmie metalicznej

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość wytworzenia ultracienkich powłok metalicznych na powierzchni membran polimerowych, które nie spowodowały zaburzenia jej właściwości filtracyjnych^{24,25}. Membrany zostały zmodyfikowane poprzez osadzenie cienkich monowarstw tlenków metali (CuO, AgO, TiO₂). Obserwacje mikroskopowe membran po procesie obróbki w plazmie metalicznej (rys. 6) nie wykazały istotnych zmian w rozmiarach i rozmieszczeniu porów, które mogłyby znacznie obniżyć właściwości filtracyjne.



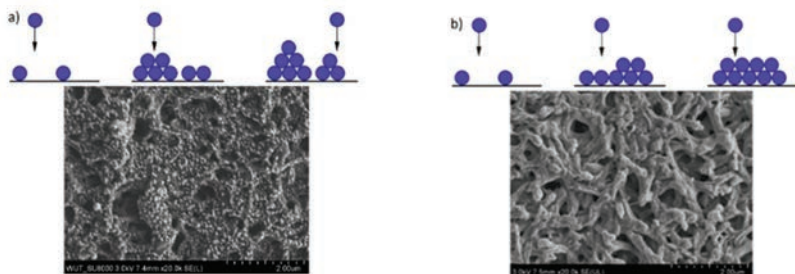
Rysunek 6. Obrazy SEM membran z powłoką AgO, TiO₂, CuO

Przeprowadzona analiza ciągłości powłok (TiO₂, CuO, AgO) na powierzchni membran wykazała, iż w zależności od rodzaju rozpylanego pierwiastka (Ti, Ag lub Cu) mamy do czynienia z różnymi mechanizmami wzrostu powłoki. Zależy on w głównej mierze od szybkości dyfuzji powierzchniowej atomów na powierzchni podłoża. W wyniku małej dyfuzji powierzchniowej atomy nie mogą zmieniać swej pozycji na powierzchni, przez co utrudniony jest wzrost ciągłej powłoki. Tworzą się oddzielne wyspy materiału na powierzchni w wyniku przypadkowo lokalnie wzrastających fragmentów powłoki. Wyspowy mechanizm wzrostu powłoki obserwowany jest w powłokach zawierających w swoim składzie Ag (np.: AgO) (rys.7a). Powłoki te zbudowane są ze sferycznych nanocząstek AgO, które wraz ze zwiększaniem mocy magnetronu lub czasu osadzania zwiększają swoją średnicę oraz łączą się ze sobą. W przypadku dużej dyfuzji powierzchniowej atomy mogą łatwo przemieszczać się po powierzchni. Dążąc do minimalizacji energii materiał

²⁴ J. Kacprzyńska-Gołacka, A. Kowalik-Klimczak, E. Woskowicz, P. Wieceński, M. Łożyńska, S. Sowa, W. Barszcz, B. Kaźmierczak, Microfiltration membranes modified with silver oxide by plasma treatment, *Membranes* 10 (2020), 133.

²⁵ A. Kowalik-Klimczak, E. Stanisławek, J. Kacprzyńska-Gołacka, B. Kazimierzczak, P. Wieceński, The polyamide membranes modified by copper oxide using PVD techniques, *Journal of Machine Construction and Maintenance* 110/3 (2018), 49–55.

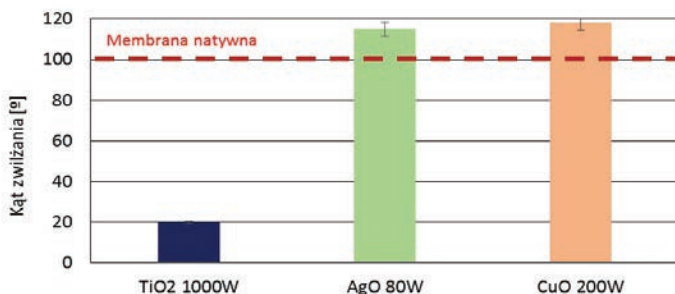
powłoki wzrasta bardziej regularnie, tworząc powłokę o większej ciągłości. W takiej sytuacji powstaje gęsta sieć zarodków na podłożu, dodatkowo zarodki łączą się ze sobą i w ten sposób następuje wzrost powłoki warstwa po warstwie. Taki mechanizm obserwowany jest w powłokach zawierających w swoim składzie Cu (np. CuO) (rys. 7b). Sprawia to, że poprzez dobór składu chemicznego oraz parametrów procesowych możemy na powierzchni membrany wytworzyć powłokę w postaci niepołączonych ze sobą nanocząstek lub w postaci ciągłej, jednorodnej powłoki. Zdaniem autorów jest to bardzo pozytywne zjawisko, które umożliwiło odpowiednie dobranie struktury powłoki funkcjonalnej do membrany tak, aby nie zaburzyć jej właściwości filtracyjno-transportowych.



Rysunek 7. Mechanizm wzrostu powłoki: a) mechanizm wyspowy, b) mechanizm warstwa po warstwie

Przeprowadzona również została kompleksowa charakterystyka właściwości funkcjonalnych membran zarówno przed, jak i po obróbce powierzchniowej, a w szczególności analiza właściwości fotokatalitycznych, hydrofilowych oraz bakteriobójczych.

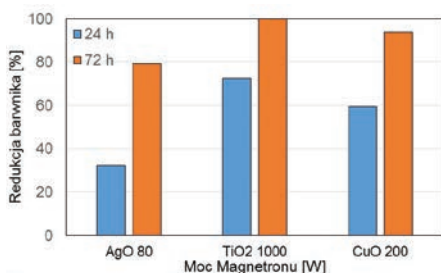
Analiza kąta zwilżania wodą demineralizowaną membran pokrytych wybranymi powłokami potwierdziła, że poprzez zmianę składu chemicznego powłok możemy kształtować ich zwilżalność. Membrany z powłokami na bazie tlenku miedzi (CuO) oraz tlenku srebra (AgO) posiadają właściwości hydrofobowe (odpowiednio 118° i 115°), natomiast membrana pokryta powłoką tlenku tytanu (TiO₂) stała się materiałem hydrofilowym o kącie zwilżania poniżej 20° (rys. 8)^{21,22,26}.



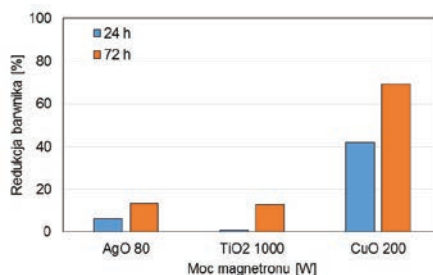
Rysunek 8. Wpływ zastosowania różnych powłok TiO₂, CuO oraz AgO na zmianę zwilżalności powierzchni membrany polimerowej

²⁶ J. Kacprzyńska-Gołacka, S. Sowa, A. Kowalik-Klimczak, P. Rajewska, E. Stanisławek, P. Wicziński, The conception and design of polymeric membranes modification technology using surface engineering techniques, 2019 IEEE 9th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP).

Autorzy potwierdzili również, że poprzez wytworzenie na powierzchni membran polimerowych cienkich powłok TiO_2 , CuO oraz AgO możliwe jest nadawanie im właściwości, w tym: fotokatalitycznych oraz bakteriobójczych. Właściwości fotokatalityczne oceniano na podstawie stopnia rozkładu błękitu metylenowego (0,1% v/v) pod wpływem promieniowania UV-A. Próbę odniesienia stanowił rozkład barwnika przez membranę natywną. Membrany pokryte powłoką CuO posiadają bardzo dobre właściwości fotokatalityczne zarówno pod wpływem UV (rys. 9), jak i w świetle widzialnym (rys. 10) w przeciwieństwie do membran pokrytych powłokami TiO_2 oraz AgO , które nie wykazują właściwości fotokatalitycznych w świetle widzialnym (ok. 10% redukcji barwnika)^{21,27}.

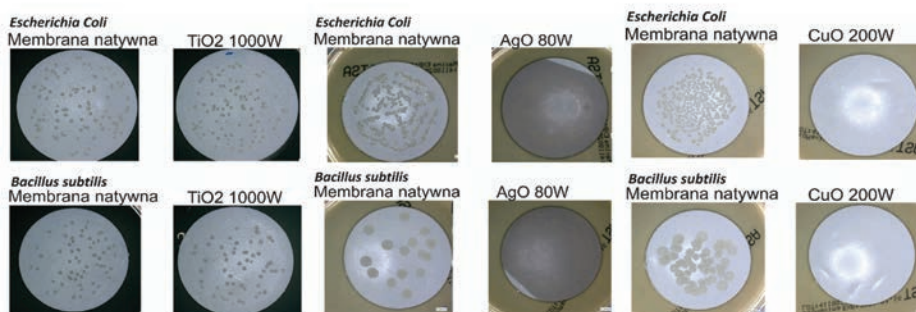


Rysunek 9. Porównanie właściwości fotokatalitycznych powłok TiO_2 , CuO oraz AgO pod wpływem światła UV



Rysunek 10. Porównanie właściwości fotokatalitycznych powłok TiO_2 , CuO oraz AgO pod wpływem światła widzialnego

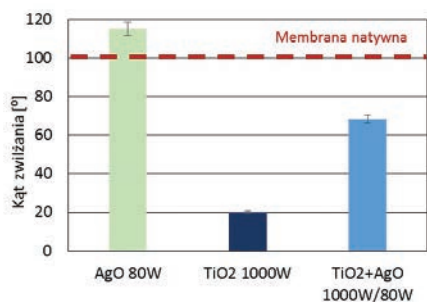
Właściwości bakteriobójcze membran z powłokami TiO_2 , CuO oraz AgO analizowano w stosunku do bakterii *Bacillus subtilis* (G+) i *Escherichia coli* (G-). Analiza stopnia redukcji liczby drobnoustrojów wykazała całkowite zahamowanie przeżywalności bakterii na powierzchni membran pokrytych powłokami CuO oraz AgO . Brak wzrostu bakterii w przeciwieństwie do membrany natywnej potwierdza bardzo dobre właściwości bakteriobójcze tych materiałów, zarówno względem bakterii z grupy Gram (+), jak i Gram (-) (Rys. 11)^{21,22}. Jedynie na powierzchni membran pokrytych powłoką TiO_2 zaobserwowano podobny wzrost i liczbę kolonii bakterii jak w przypadku membrany natywnej (rys. 11), co wskazuje na ograniczoną aktywność biobójczą powłoki TiO_2 .



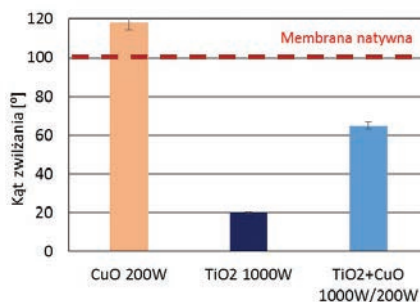
Rysunek 11. Obrazy z mikroskopu 3D membran pokrytych powłokami TiO_2 po filtracji zawiesiny bakteryjnej

²⁷ J. Kacprzyńska-Gołacka, M. Łożyńska, W. Barszcz, S. Sowa, P. Wieceński, E. Woskowicz, M. Życki, Influence of deposition parameters of TiO_2 + CuO coating on the membranes surface used in the filtration process of dairy wastewater on their functional properties, Membranes 11 (2021), 290.

Wysoka efektywność bakteriobójcza powłok AgO i CuO wytworzonych na membranach polimerowych związana jest z mechanizmem oddziaływania jonów niektórych metali na komórki bakteryjne. Cytotoksyczne działanie polega na interakcji jonów Ag i Cu z grupą sulfhydrylową oraz innymi enzymami i białkami obecnymi w komórce. Dochodzi wówczas do zaburzenia podstawowych procesów komórkowych, m.in. oddychania i naruszenia przepuszczalności błony komórkowej, prowadzących do obumierania mikroorganizmów.



Rysunek 12. Porównanie kąta zwilżania powłok TiO₂, AgO oraz TiO₂+AgO

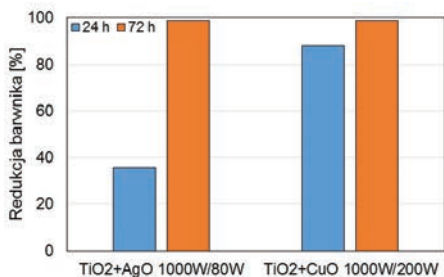


Rysunek 13. Porównanie kąta zwilżania powłok TiO₂, CuO oraz TiO₂+CuO

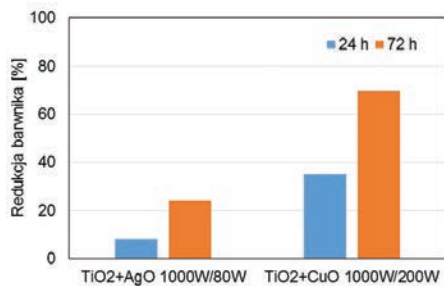
Autorzy potwierdzili możliwość modyfikacji właściwości powierzchniowych membran polimerowych poprzez zastosowanie technologii plazmowych. Otrzymane membrany z powłoką TiO₂ charakteryzowały się bardzo dobrą zwilżalnością powierzchni oraz właściwościami fotokatalitycznymi. Powłoki te jednak nie posiadają właściwości bakteriobójczych. Membrany pokryte natomiast powłokami CuO oraz AgO charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami bakteriobójczymi, ale jednocześnie charakteryzują się bardzo wysokim kątem zwilżania, co będzie niekorzystnie wpływać na efektywność procesu filtracji. Zdaniem autorów, w celu poprawy kilku właściwości membran polimerowych jednocześnie należy zastosować wieloskładnikową powłokę składającą się z TiO₂, która zapewni dobre właściwości hydrofilowe, oraz AgO lub CuO nadającego odpowiednie właściwości bakteriobójcze i fotokatalityczne. Uzyskane wyniki zwilżalności potwierdziły, że domieszkowanie hydrofobowych powłok CuO oraz AgO hydrofilowym TiO₂ spowoduje obniżenie kąta zwilżania membran poniżej 90°, a tym samym nadanie właściwości hydrofilowych pokrytym membranom (rys. 12–13)^{24,28}.

Przeprowadzona analiza właściwości fotokatalitycznych membran z powłokami wieloskładnikowymi TiO₂+AgO oraz TiO₂+CuO, podobnie jak w przypadku membran z monowarstwami (TiO₂, CuO oraz AgO), wykazała bardzo silne właściwości fotokatalityczne pod wpływem promieniowania UV²⁴. W przypadku powłok na bazie tlenku miedzi (TiO₂+CuO) obserwujemy 90% redukcję barwnika już po upływie 24 h naświetlania UV (rys. 14). W przypadku powłok na bazie tlenku srebra (TiO₂+AgO) 90% redukcję barwnika uzyskano po 72 godzinach naświetlania (rys. 14).

²⁸ J. Kacprzyńska-Gotacka, M. Łożyńska, W. Barszcz, S. Sowa, P. Wiedziński, E. Woskowicz, Microfiltration membranes modified with composition of titanium oxide and silver oxide by magnetron sputtering, *Polymers* 13 (2021), 141.

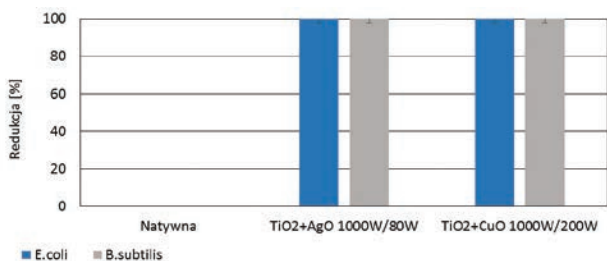


Rysunek 14. Porównanie właściwości fotokatalitycznych powłok wieloskładnikowych TiO₂+AgO i TiO₂+CuO pod wpływem światła UV

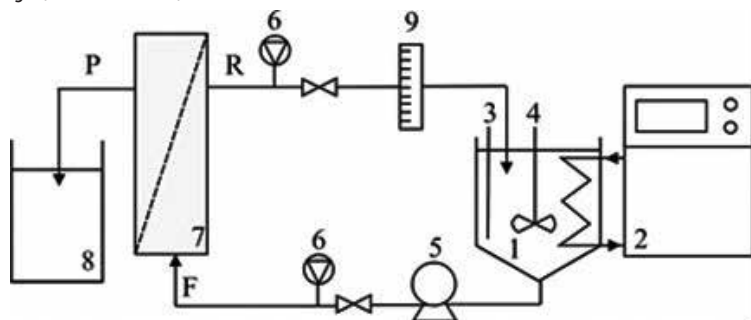


Rysunek 15. Porównanie właściwości fotokatalitycznych powłok wieloskładnikowych TiO₂+AgO i TiO₂+CuO pod wpływem światła dziennego

Analiza redukcji barwnika w zakresie światła widzialnego (rys. 15) membran pokrytych powłokami wieloskładnikowymi TiO₂+AgO oraz TiO₂+CuO wykazała poprawę właściwości fotokatalitycznych w porównaniu z membranami pokrytymi monowarstwami tlenków metali (TiO₂, CuO, AgO)²⁵. Wcześniej zaobserwowano, że powłoki TiO₂ oraz AgO nie wykazują właściwości fotokatalitycznych w świetle widzialnym (jedynie ok. 10% redukcji barwnika). Połączenie tlenku tytanu z tlenkiem srebra (TiO₂+AgO) spowodowało wzrost stopnia rozkładu barwnika pod wpływem światła widzialnego po upływie 72 h (rys. 15). W przypadku membran pokrytych powłokami TiO₂+CuO również obserwujemy niewielki wzrost redukcji barwnika.



Rysunek 16. Redukcja przeżywalności bakterii na membranie natywnej i membranach pokrytych powłokami TiO₂+CuO i TiO₂+AgO (*E.coli* i *B. subtilis*)

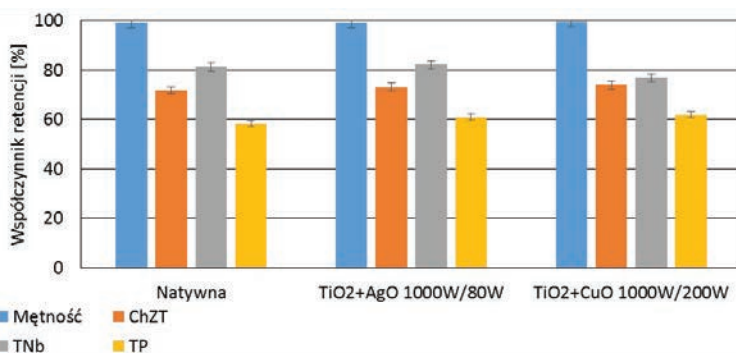


Rysunek 17. Schemat laboratoryjnej instalacji membranowej: 1 – zbiornik nadawy/retentatu, 2 – termostat, 3 – termometr, 4 – mieszadło, 5 – pompa, 6 – manometr, 7 – moduł membranowy, 8 – zbiornik permeatu, 9 – rotametr, P – permeat, F – nadawa, R – retentat

Właściwości bakteriobójcze membran pokrytych powłokami wieloskładnikowymi TiO_2+MeO (AgO lub CuO) zbadano, stosując taką samą metodykę jak w przypadku powłok MeO. Wyniki badań wykazały, iż membrany pokryte powłoką wieloskładnikową wytworzoną na bazie TiO_2 i AgO oraz TiO_2 i CuO charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami bakteriobójczymi^{24,25}. Na każdej z membran obserwowano całkowitą redukcję liczby kolonii bakteryjnych zarówno z grupy G(-), jak i G(+). (rys. 16). Analiza rezultatów wskazała również, iż komórki bakteryjne zatrzymują się na membranie i nie zanieczyszczają cieczy pofiltryacyjnej.

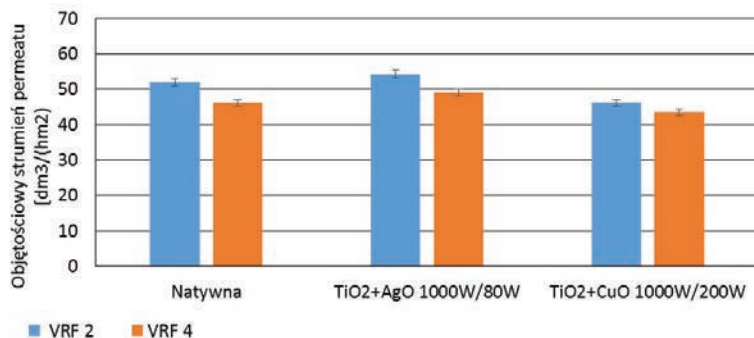
Weryfikacyjne badania właściwości filtracyjno-separacyjnych membran przed i po modyfikacji plazmowej przeprowadzono za pomocą laboratoryjnej instalacji membranowej (rys. 17)²⁷. Właściwości separacyjne oceniano podczas testów z wykorzystaniem modelowych roztworów ścieków mleczarskich. Miarę tych właściwości stanowił współczynnik retencji (R) obliczony na podstawie zawartości badanego składnika w modelowym roztworze ścieków mleczarskich i w cieczy oczyszczonej. Natomiast właściwości filtracyjne oceniano na podstawie wartości objętościowego strumienia permeatu (J_p), wyznaczanego przez pomiar czasu potrzebnego do dwukrotnej i czterokrotnej redukcji objętości nadawy w trakcie procesu filtracji. Zastosowany moduł membranowy do badania właściwości filtracyjno-separacyjnych w przepływie krzyżowym (*cross-flow*) odzwierciedla rzeczywiste warunki ich eksploatacji. Proces filtracji prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym wynoszącym 0,05 MPa, utrzymując natężenie przepływu retentatu równe 4 L/min. Temperatura nadawy była stała i wynosiła $25 \pm 1^\circ C$. Proces prowadzono w trybie okresowym z odbiorem permeatu do osobnego zbiornika i zawracaniem retentatu do zbiornika nadawy do momentu uzyskania dwukrotnej i czterokrotnej początkowej objętości ścieków mleczarskich ($VRF = 2$ i $VRF = 4$). W ściekach mleczarskich oraz w próbkach permeatu i retentatu po mikrofiltracji oznaczono mętność, chemiczne zapotrzebowanie tlenu, całkowity azot związany oraz fosfor ogólny (rys. 18).

Wartości współczynników retencji uzyskanych po 4-krotnej redukcji objętości nadawy ($VRF=4$) (rys.18) w procesie filtracji modelowych ścieków mleczarskich wykazały, że osadzanie powłok wieloskładnikowych TiO_2+MeO na membranach polimerowych nie wpływa znacząco na właściwości separacyjne tych powłok. Dla wszystkich membran z powłokami wieloskładnikowymi TiO_2+MeO właściwości separacyjne nie uległy znaczącej zmianie.



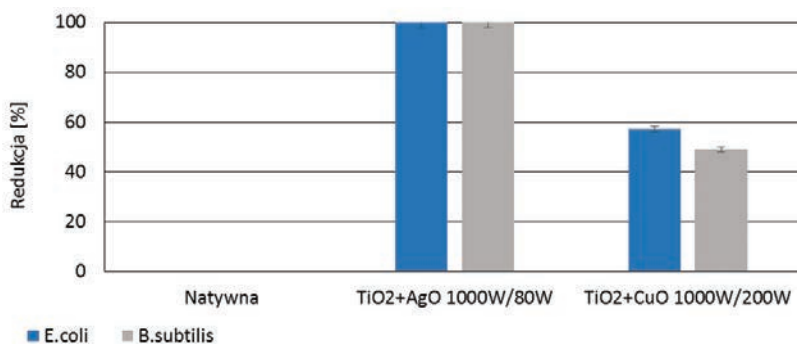
Rysunek 18. Współczynniki retencji poszczególnych parametrów modelowych ścieków mleczarskich uzyskane po 4-krotnej redukcji objętości nadawy w procesie filtracji przy użyciu membrany natywnej i membran z osadzonymi powłokami wieloskładnikowymi: TiO_2+AgO i TiO_2+CuO

Na podstawie wyznaczonych wartości objętościowego strumienia permeatu dla procesu filtracji modelowych ścieków mleczarskich, który jest miarą właściwości filtracyjnych membran, zaobserwowano, że modyfikowanie plazmowe powierzchni membran powłokami TiO_2+AgO ma korzystny wpływ na te właściwości (rys. 19). Zauważono 10% wzrost wartości strumienia permeatu dla $\text{VRF}=4$ w porównaniu do procesu filtracji na membranie natywnej. W przypadku membran z osadzoną powłoką TiO_2+CuO nie zaobserwowano znaczących różnic w wartościach strumieni permeatu, a tym samym zmian we właściwościach filtracyjnych membran modyfikowanych w porównaniu z membraną natywną (rys. 19).



Rysunek 19. Objętościowy strumień permeatu wyznaczony dla procesu filtracji modelowych ścieków mleczarskich przy użyciu membrany natywnej i membran z osadzonymi powłokami wieloskładnikowymi: TiO_2+AgO i TiO_2+CuO

Membrany po przeprowadzonych procesach filtracji poddano badaniom właściwości bakteriobójczych w celu sprawdzenia trwałości osadzanych powłok. Właściwości bakteriobójcze powłok wieloskładnikowych wykonano wobec reprezentatywnych bakterii należących do grupy bakterii G (-) oraz G (+) (rys. 20).



Rysunek 20. Właściwości antybakteryjne membran polimerowych pokrytych powłokami wieloskładnikowymi: TiO_2+AgO i TiO_2+CuO , po filtracji membranowej modelowych ścieków mleczarskich

Porównując uzyskane wyniki badań bakteriobójczych przed (rys. 16) i po (rys. 20) procesie filtracji membranowej modelowych ścieków mleczarskich można stwierdzić, że w obydwu przypadkach powłoka wieloskładnikowa TiO_2+AgO charakteryzuje się wysokimi właściwościami bakteriobójczymi, co świadczy o jej dużej trwałości w warunkach eksploatacyjnych. Natomiast membrana polimerowa pokryta powłoką

wieloskładnikową TiO_2+CuO wykazała spadek właściwości bakteriobójczych w porównaniu do rezultatów uzyskanych dla tej samej powłoki przed filtracją membranową modelowych ścieków mleczarskich (rys. 16). Uzyskane wyniki świadczą, że powłoka TiO_2+CuO charakteryzuje się mniejszą trwałością w warunkach eksploatacyjnych w porównaniu z powłoką wieloskładnikową TiO_2+AgO .

Przeprowadzone przez autorów prace potwierdziły możliwość nadawania właściwości funkcjonalnych membranom polimerowym poprzez nałożenie cienkiej wieloskładnikowej powłoki (TiO_2+MeO), która z jednej strony nie powoduje zablokowania porowatej struktury membrany, a tym samym nie zmienia jej właściwości filtracyjnych, a z drugiej strony umożliwia nadanie właściwości fotokatalitycznych, hydrofiliowych i przede wszystkim bakteriobójczych. Rezultatem zrealizowanych prac jest rozwiązanie materiałowo-technologiczne z obszaru inżynierii powierzchni, zapewniające poprawę efektywności membran polimerowych stosowanych w procesach filtracji ścieków mleczarskich.

Możliwości technologiczne wytwarzania powłok na powierzchni membran polimerowych w skali przemysłowej

Aktualnym problemem, istotnym dla rozszerzenia obszaru aplikacyjnego inżynierii powierzchni jest obróbka wyrobów płaskich o dużych wymiarach, takich jak: blachy, płyty, taśmy oraz elementów w postaci drutów. Realizacja tego typu procesów w skali przemysłowej wymaga wykorzystania zaawansowanych urządzeń technologicznych. Jednym z rozwiązań konstrukcyjnych umożliwiających realizację obróbki powierzchniowej elementów płaskich w skali przemysłowej jest wykorzystanie specjalnych linii produkcyjnych wyposażonych w źródła magnetronowe. Linie te posiadają wielkogabarytowe komory procesowe, które wymagają stosowania magnetronów liniowych o bardzo dużych wymiarach. Głównymi ograniczeniami tego typu procesów są oczywiście wymiary komory technologicznej. Ponadto stosowanie źródeł magnetronowych o dużych rozmiarach wymaga stosowania dużych targetów, co ma wpływ na ekonomiczność tych procesów. Znacznie lepszym rozwiązaniem umożliwiającym pokrywanie elementów płaskich w postaci wstęgowej oraz elementów w postaci drutów jest realizacja procesów osadzania w systemie pracy ciągłej, w trakcie ich przewijania *roll-to-roll*. Realizacja procesów osadzania w systemie *roll-to-roll* wymaga jednak zastosowania specjalnych rozwiązań konstrukcyjnych oraz technologicznych.

W Łukasiewicz – Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu podjęto działania techniczne w celu przeniesienia doświadczeń z badań podstawowych do aplikacji przemysłowych. Głównym problemem technicznym umożliwiającym przeniesienie uzyskanych rezultatów do praktyki przemysłowej było zapewnienie możliwości technicznych wytwarzania wymienionych materiałów na powierzchni wstęgi membrany polimerowej o szerokości 900 – 1000 mm i długości do kilkudziesięciu metrów. Wymagało to zaprojektowania i zbudowania linii technologicznej umożliwiającej realizację procesów PVD na powierzchni materiałów wstęgowych w trakcie ich przewijania z roli na rolę. Wyzwanie zrealizowano w ramach projektu inwestycyjnego RPMA.01.01.00-14-8249/17 pt. Ośrodek Inteligentnych Specjalizacji w Zakresie Innowacyjnych Technologii Przemysłowych oraz Bezpieczeństwa Technicznego i Środowiskowego, w którym zaprojektowano, zbudowano i uruchomiono urządzenie FLEXline (rys. 21)²⁹, stanowiące oryginalne rozwiązanie konstrukcyjne i technologiczne. Urządzenie to samodzielny, trzykomorowy ciąg technologiczny umożliwiający osadzanie nanopowłok oraz nanocząstek na powierzchni taśmy o szerokości do 1200 mm w systemie ciągłego jej przesuwu.

²⁹ J. Smolik, T. Samborski, J. Kacprzyńska-Gołacka, Innowacyjne powłoki w Łukasiewcu – nowe możliwości technologiczne radomskiego Instytutu, *Inżynieria Powierzchni 2* (2021), 35–45.



Rysunek 21. Urządzenie technologiczne FLEXline wytworzone w Łukasiewicz – Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu: a) model 3D, b) widok ogólny, c) nowoczesny system przewijania taśmy f-my REXROTH, d) komputerowy system sterowania, programowania i kontroli parametrów procesowych, e) system przewijania i naciągu taśmy polimerowej pokrywanej powłoką, f) laserowy system kontroli przewijania taśmy polimerowej

Komora I (rys. 21 a, b) pełni funkcję komory załadowniczej, w której umieszczamy taśmę przeznaczoną do obróbki. Komora II to komora procesowa z wydzielonymi sekcjami trawienia jonowego oraz osadzania powłok metodą rozpylania magnetronego. W komorze III następuje ponowne zwijanie taśmy, po etapie nakładania powłoki PVD. Proces obróbki powierzchniowej realizowany jest metodą wysokoenergetycznego

rozpylania magnetronowego w systemie HiPIMS (*High Power Impuls Magnetron Sputtering*). Do jego realizacji wykorzystano nowoczesne rozwiązania techniczne w zakresie źródeł plazmy firmy Kurt J. Lesker Company (magnetrony kołowe Torus TM4, działa jonowe: EHL 400-3 ION) oraz systemów pompowych firmy Leybold (pompy turbomolekularne TURBOVAC MAG 2201 iPL). Przesuw taśmy realizowany jest z wykorzystaniem nowoczesnych systemów napędowych firmy REXROTH (rys. 21c) oraz precyzyjnie zaprojektowanego układu rolowego na całej długości systemu technologicznego (rys. 21e). Urządzenie FLEXline wyposażone jest również w nowoczesny system sterowania (Rys. 21d), wykorzystujący laserową kontrolę położenia i prędkości przesuwu taśmy (rys. 21f), który zapewnia możliwość sterowania przesuwem taśmy w zależności od potrzeb technologicznych, w zakresie prędkości od 0,01 m/min do 5,0 m/min. Zaprojektowany w Łukasiewicz – Instytucie Technologii Eksploatacji ciąg technologiczny FLEXline został również wyposażony w system automatycznego otwierania i zamykania oraz rozsuwania poszczególnych komór technologicznych pomiędzy sobą, co zapewnia możliwość mechanicznego załadunku i rozładunku urządzenia. Ze względu na duże gabaryty urządzenia dużą masę elementów ruchomych, specyficzne parametry procesowe, takie jak: praca przy obniżonym ciśnieniu (10–6 mbar), wartości napięcia i prądu elektrycznego ($U = 1000 \text{ V}$, $I = 10 \text{ A}$), a także konieczność stosowania różnych gazów procesowych, w tym tlenu, urządzenie zostało wyposażone w specjalny system zabezpieczeń, wspomagający operatora.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania podstawowe wykazały możliwość poprawy właściwości filtracyjnych membran poprzez zwiększenie hydrofilowości ich powierzchni oraz zagęszczenie struktury polimeru, nie powodując jednocześnie negatywnego zjawiska zamykania porów. Ponadto opracowana aktywacja zapewnia poprawę reaktywności chemicznej membrany, co umożliwia dalsze wprowadzenie pierwiastków i związków chemicznych na jej powierzchnię. Drugim z opracowanych rozwiązań jest nadanie właściwości funkcjonalnych membranie polimerowej poprzez nałożenie cienkiej powłoki metalicznej typu (MeO lub $\text{TiO}_2 + \text{MeO}$) na bazie tlenku tytanu tlenku miedzi oraz tlenku srebra, która z jednej strony nie powoduje zablokowania porowatej struktury membrany, a tym samym nie zmienia jej właściwości filtracyjnych, a z drugiej strony umożliwiła nadanie różnych właściwości funkcjonalnych takich jak właściwości fotokatalityczne, hydrofilowe i przede wszystkim bakteriobójcze. Rezultatem zrealizowanych prac badawczych jest rozwiązanie materiałowo-technologiczne z obszaru inżynierii powierzchni, zapewniające poprawę funkcjonalności oraz efektywności membran polimerowych stosowanych w procesach filtracji. Uzyskane rozwiązania materiałowo-technologiczne mają duże znaczenie ekonomiczne dla przedsiębiorstw wykorzystujących procesy filtracji membranowej. Opracowana metoda kształtowania właściwości funkcjonalnych daje możliwości wytwarzania membran o zaplanowanych, innowacyjnych właściwościach powierzchniowych i stanowi pomost do istotnego postępu w procesach rozdziału cieczy i gazów. Zastosowanie obróbki plazmowej powierzchni membran polimerowych umożliwia ich funkcjonalizację, która prowadzi do poprawy ich właściwości filtracyjnych, a szczególnie umożliwia ograniczenie lub wyeliminowanie problemu foulingu organicznego.

Zapewnienie możliwości efektywnego wykorzystania osiągnięć inżynierii powierzchni w praktyce gospodarczej wymagało również prowadzenia odpowiednio zaplanowanych, interdyscyplinarnych działań w obszarze projektowania nowych urządzeń i podzespołów technologicznych umożliwiających realizację nowych, zaawansowanych procesów obróbki powierzchniowej. Dzięki działaniom prowadzonym

w Łukasiewicz – Instytucie Technologii Eksploatacji w zakresie rozbudowy infrastruktury technologicznej z obszaru technologii plazmowych zapewniono potencjał techniczny do realizacji obróbki plazmowej powierzchni membran polimerowych w skali przemysłowej.

Prezentowane w niniejszej pracy wyniki zostały uzyskane w ramach realizacji następujących projektów badawczych:

1. Projektu LIDER VII „Multifunkcjonalne membrany polimerowe modyfikowane z wykorzystaniem hybrydowych technologii inżynierii powierzchni” finansowanego ze środków NCBR (nr projektu LIDER/31/0092/L-7/15/NCBR/2016),
2. Projektu „Utworzenie Ośrodka Inteligentnych Specjalizacji w Zakresie Innowacyjnych Technologii Przemysłowych oraz Bezpieczeństwa Technicznego i Środowiskowego” realizowanego w ramach RPO-WM 2014-2020,
3. Prac własnych Łukasiewicz – Instytutu Technologii Eksploatacji finansowanych ze środków MNiSW realizowanych w latach 2015–2023,
 - ▶ Analiza wpływu środowiska plazmy wyładowania jarzeniowego na charakterystykę powierzchni i właściwości funkcjonalne membran polimerowych (2015–2016),
 - ▶ Opracowanie modelowych procesów wytwarzania powłok tlenków metali MeO z wykorzystaniem techniki wysokoenergetycznego impulsowego rozpylania magnetronowego (HIPIMS) (2020),
 - ▶ Opracowanie modelowych parametrów procesowych wytwarzania powłok PVD metodą rozpylania magnetronowego z wykorzystaniem urządzenia FLEXline (2022),
 - ▶ Opracowanie modelowych parametrów procesu trawienia jonowego powierzchni materiałów polimerowych z wykorzystaniem źródła jonów eH400HC (2023).

Innowacje w dziedzinie doboru materiałów i wytwarzania przyrostowego: rola systemów doradczych

Kinga Skrzek

Platforma Przemysłu Przyszłości

Wprowadzenie

W dzisiejszym dynamicznym środowisku technologicznym innowacje w dziedzinie doboru materiałów i wytwarzania przyrostowego stanowią kluczowy element postępu. Ewolucja technologii, ciągły rozwój nowoczesnych, ekologicznych materiałów oraz zmienne potrzeby przemysłowe stawiają przed naukowcami i inżynierami nowe, dynamiczne wyzwania. W kontekście tych wyzwań konieczne staje się nieustanne dostosowywanie się do najnowszych trendów i osiągnięć, co stawia przed specjalistami wymóg ciągłego doskonalenia i poszukiwania innowacyjnych rozwiązań.

Aktualne postępy w dziedzinie wytwarzania przyrostowego, zwłaszcza w gospodarce obiegu zamkniętego, otwierają przed przemysłem i badaczami nowe perspektywy, zarówno w sferze projektowania, jak i procesów produkcyjnych. Nowoczesne technologie umożliwiają precyzyjne tworzenie trójwymiarowych obiektów, co nie tylko przyczynia się do poprawy jakości produktów, ale także zmienia paradygmat projektowania, umożliwiając bardziej złożone, innowacyjne i ekologiczne konstrukcje.

Wraz z pojawieniem się nowych możliwości wytwarzania przyrostowego pojawiają się równocześnie nowe wyzwania. Wybór odpowiednich materiałów staje się kluczowy dla osiągnięcia optymalnych rezultatów pod względem trwałości, wytrzymałości, ekologii i innych istotnych właściwości. Ponadto dostosowanie procesów produkcyjnych do specyfiki technologii druku 3D oraz zagadnienia związane z kontrolą jakości i trwałością wytworzonych komponentów stawiają przed specjalistami kolejne istotne zadania.

W kontekście tych wyzwań inżynierowie i badacze muszą być elastyczni i gotowi na ciągłe doskonalenie swoich umiejętności. Stała edukacja, śledzenie najnowszych osiągnięć naukowych oraz bieżąca analiza trendów rynkowych stają się nieodłącznymi elementami pracy w dziedzinie doboru materiałów i wytwarzania przyrostowego. Wszystko to wskazuje na nieustanną potrzebę adaptacji do zmieniającego się środowiska technologicznego, aby skutecznie sprostać wymaganiom przemysłowym i osiągnąć innowacyjne rozwiązania w dziedzinie wytwarzania i projektowania komponentów.

Celem pracy było zbadanie i zrozumienie współczesnych innowacji w obszarze doboru ekologicznych materiałów oraz procesów wytwarzania przyrostowego ze szczególnym uwzględnieniem roli systemów doradczych. Pragniemy skoncentrować się na identyfikacji najnowszych trendów, technologii i materiałów, które kształtują dziedzinę inżynierii materiałowej i produkcji.

Wytwarzanie przyrostowe

Wytwarzanie przyrostowe, popularnie znane również jako druk 3D, stanowi rewolucyjną technologię produkcji, która umożliwia innowacyjne podejście do tworzenia trójwymiarowych obiektów¹. W odróżnieniu od tradycyjnych metod produkcyjnych, charakteryzujących się odlewaniem lub obróbką materiałów w for-

¹ J. Smith, Advancements in additive manufacturing: a comprehensive review. International Journal of Advanced Manufacturing Technology 74/5-8 (2021), 123–145.

mie, wytwarzanie przyrostowe opiera się na warstwowym tworzeniu obiektów na podstawie wcześniej przygotowanego modelu komputerowego².

Główną cechą wytwarzania przyrostowego jest możliwość precyzyjnego nanoszenia warstw materiału na siebie, co umożliwia tworzenie skomplikowanych konstrukcji o złożonych kształtach. Proces ten nie tylko eliminuje potrzebę korzystania z form czy matryc, ale również umożliwia produkcję niestandardowych, jednostkowych projektów bez konieczności wprowadzania kosztownych zmian w narzędziach produkcyjnych³.

Kluczowym elementem wytwarzania przyrostowego jest bezpośrednie odwzorowanie cyfrowego modelu trójwymiarowego. Technologia ta obejmuje szereg różnorodnych metod, w tym Fused Deposition Modeling (FDM), Stereolithography (SLA), Selective Laser Sintering (SLS) czy Electron Beam Melting (EBM)⁴. Każda z tych technik ma swoje unikalne zastosowania i oferuje specyficzne korzyści w zależności od wymagań projektowych.

Zastosowanie wytwarzania przyrostowego rozciąga się na wiele dziedzin, takich jak przemysł lotniczy, medyczny, motoryzacyjny czy architektoniczny. Producenci korzystają z tej technologii do szybkiego prototypowania, tworzenia niestandardowych komponentów oraz optymalizacji struktur. Druk 3D nie tylko przyspiesza proces produkcyjny, ale także otwiera drzwi do nowatorskich projektów, wspomagając postęp w gospodarce obiegu zamkniętego.

Dobór materiałów to istotny proces, który odgrywa kluczową rolę w sukcesie projektów, szczególnie w kontekście wytwarzania przyrostowego. Jest to procedura polegająca na starannym wyborze substancji, które najlepiej spełniają określone wymagania projektowe. W przypadku technologii druku 3D czy wytwarzania przyrostowego, właściwy wybór materiałów staje się fundamentalnym elementem, wpływającym na ostateczną jakość, trwałość i ekologię wytworów⁵.

Wytwarzanie przyrostowe otwiera drzwi do zastosowania różnorodnych materiałów, zarówno tradycyjnych, jak i innowacyjnych (np. biodegradowalnych filamentu). W kontekście ekologii rośnie znaczenie poszukiwania substancji przyjaznych dla środowiska⁶. Materiały ekologiczne, zwane również zrównoważonymi, charakteryzują się minimalnym wpływem na środowisko naturalne w trakcie swojego cyklu życia – od produkcji, przez użytkowanie, aż po utylizację.

W doborze materiałów ekologicznych do wytwarzania przyrostowego kluczową rolę odgrywają:

1. Materiały, które mogą ulec naturalnemu rozkładowi pod wpływem mikroorganizmów, są coraz bardziej pożądane, zwłaszcza w kontekście jednorazowych lub krótkoterminowych produktów.
2. Surowce, które można efektywnie poddawać procesom recyklingu, umożliwiając wielokrotne wykorzystanie materiałów i redukując ilość odpadów.
3. Materiały produkowane z mniejszym zużyciem energii lub o niskiej emisji dwutlenku węgla stanowią bardziej ekologiczną alternatywę.
4. Materiały pozyskiwane ze źródeł, które są zarządzane z poszanowaniem dla środowiska, zapewniają, że cały proces produkcji jest bardziej zrównoważony.

² A. Johnson, R. Brown, Materials selection in additive manufacturing: challenges and opportunities, *Materials Today* 18/4 (2019), 132–145.

³ Q. Li, I. Gibson, A review of in-situ process monitoring and in-situ metrology for metal additive manufacturing, *Additive Manufacturing* 18 (2017), 135–148.

⁴ Y. Wang, D. Gu, Smart materials in 3D printing technology: a review, *Journal of Manufacturing Processes* 48 (2020), 234–245.

⁵ E. García-Tuñón, Biofabrication: a new dimension in tissue engineering and regenerative medicine, *Applied Sciences* 8/2 (2018), 235.

⁶ L. Zhang, Recent Advances in Nanomaterial-Enabled Printability in 3D Printing, *Materials Today Nano* 8 (2019), 100051.

Dobór materiałów ekologicznych w procesie wytwarzania przyrostowego nie tylko przyczynia się do ochrony środowiska, ale także stanowi element odpowiedzialnej praktyki przemysłowej⁷. W miarę postępu technologicznego rozwijają się nowe, bardziej ekologiczne rozwiązania, pozwalając na tworzenie innowacyjnych, trwałych produktów z minimalnym wpływem na planetę⁸.

Doradcze systemy ekspertowe

Doradcze systemy ekspertowe w kontekście doboru materiałów stanowią zaawansowane narzędzie, które rewolucjonizuje podejście do analizy właściwości materiałów i podejmowania decyzji projektowych⁹. Wykorzystują sztuczną inteligencję do skutecznej analizy ogromnych zbiorów danych dotyczących różnorodnych materiałów, umożliwiając precyzyjne rekomendacje oparte na algorytmach uczenia maszynowego. Poniżej przedstawiono kluczowe aspekty inteligentnych systemów doradczych w tej dziedzinie:

1. Inteligentne systemy doradcze przetwarzają ogromne ilości danych na temat właściwości materiałów, biorąc pod uwagę ich ekologiczne, mechaniczne, termiczne, chemiczne i inne charakterystyki. Algorytmy analizy danych umożliwiają identyfikację wzorców, zależności i korelacji, co przyczynia się do lepszego zrozumienia potencjału każdego materiału.
2. Wdrożenie algorytmów uczenia maszynowego pozwala systemom doradczym na adaptacyjne doskonalenie swoich rekomendacji w miarę zdobywania nowych danych. To znacząco przyspiesza procesy decyzyjne i eliminuje bariery związane z tradycyjnymi metodami analizy.
3. Doradcze systemy ekspertowe są w stanie dostarczać personalizowane rekomendacje w oparciu o konkretne wymagania projektowe. Zdolność do dostosowywania się do unikalnych kryteriów i parametrów projektu pozwala na optymalizację procesu doboru materiałów.
4. Dzięki analizie danych dotyczących właściwości materiałów w kontekście różnych procesów produkcyjnych systemy doradcze mogą wskazywać, które materiały są najbardziej odpowiednie dla konkretnych technologii, co przyczynia się do efektywniejszej produkcji.
5. Inteligentne systemy doradcze mogą być z powodzeniem zintegrowane z innymi zaawansowanymi technologiami, takimi jak analiza elementów skojarzonych (*associative analysis*) czy przetwarzanie języka naturalnego, co poszerza zakres ich zastosowań i umożliwia jeszcze bardziej zaawansowane rekomendacje.

Rola systemów doradczych

Systemy doradcze w inżynierii materiałowej pełnią kluczową funkcję, wprowadzając rewolucyjne zmiany w procesie doboru materiałów oraz optymalizacji procesów produkcyjnych. Te zaawansowane narzędzia oparte na sztucznej inteligencji stanowią fundament dla bardziej precyzyjnych i efektywnych decyzji inżynierskich, znacznie przekraczając tradycyjne metody analizy danych¹⁰.

Definicja systemów doradczych obejmuje ich zdolność do analizy obszernych zbiorów danych związanych z właściwościami różnych materiałów. Dzięki tej zdolności są w stanie generować rekomendacje dotyczące najlepiej dopasowanych, ekologicznych materiałów do konkretnych wymagań projektowych. To podejście

⁷ P. Brown, T. Miller, Machine learning applications in materials science: a comprehensive review, *Materials Science and Engineering: Reports* 150 (2022), 72–109.

⁸ C. Davis, M. Martinez, Artificial intelligence in additive manufacturing: a comprehensive review, *Additive Manufacturing* 30 (2019), 100876.

⁹ S. Lee, B. Kim, Optimization of additive manufacturing processes: a review, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* 4/1 (2017), 141–149.

¹⁰ ASTM International. (2018). "Standard Guide for Additive Manufacturing – File Format and Guidelines for Data." ASTM F2915-16.

umożliwia inżynierom korzystanie z najnowszych osiągnięć w dziedzinie materiałoznawstwa, dostosowując wybór materiałów do indywidualnych potrzeb każdego projektu.

W obszarze wytwarzania przyrostowego systemu doradcze odgrywają kluczową rolę w analizie parametrów technologicznych procesów¹¹. Elementy takie jak temperatura czy prędkość drukowania są precyzyjnie analizowane, a systemy te dostarczają optymalnych ustawień. Dzięki temu nie tylko poprawia się wydajność, ale także minimalizuje błędy produkcyjne i optymalizuje efektywność energetyczną¹².

Należy podkreślić, że rola systemów doradczych wykracza poza dostarczanie jedynie rekomendacji dotyczących materiałów czy parametrów technologicznych¹³. Te zaawansowane narzędzia odgrywają kluczową rolę w personalizacji wyboru materiałów, co umożliwia jeszcze lepsze dopasowanie do konkretnych warunków i zastosowań¹⁴. Systemy doradcze przyczyniają się także do zrównoważonej praktyki produkcyjnej, wspierając optymalne wykorzystanie zasobów i minimalizację wpływu na środowisko. W efekcie systemy doradcze stają się nieodzownym elementem nowoczesnej inżynierii materiałowej, przyspieszając innowacje, podnosząc efektywność procesów produkcyjnych i umożliwiając bardziej zrównoważone podejście do projektowania i wytwarzania¹⁵.

Procedura wnioskowania

Procedura wnioskowania systemu doradczego jest kompleksowym procesem, który obejmuje kilka istotnych etapów¹⁶. Pierwszym krokiem jest zbieranie danych, gdzie system gromadzi informacje z różnych źródeł, takich jak bazy danych, doświadczenia przeszłych przypadków czy dane użytkownika. Następnie po zebraniu danych system przetwarza je, eliminując zbędne informacje, normalizując je i przygotowując do dalszej analizy¹⁷.

Kolejny etap to tworzenie reguł wnioskowania. Na podstawie zgromadzonych danych powstają logiczne warunki i akcje, które system wykorzystuje do formułowania wniosków. Te reguły opisują zależności między danymi wejściowymi a przewidywanymi rezultatami. Następnie system korzysta z silnika inferencyjnego, który wykonuje proces wnioskowania, stosując logikę rozmytą lub inne techniki uwzględniające niepewność i nieliniowe zależności¹⁸.

W trakcie tego procesu system może aktywnie zbierać dodatkowe informacje od użytkownika, co pozwala dostosować rekomendacje do bieżącej sytuacji lub preferencji użytkownika. W rezultacie generuje on wnioski lub rekomendacje, które są prezentowane użytkownikowi w zrozumiałym sposób, czy to w formie tekstowej odpowiedzi, grafiki czy interaktywnej prezentacji.

W niektórych systemach doradczych proces wnioskowania jest wzbogacany o uczenie maszynowe. System dostosowuje swoje reguły wnioskowania na podstawie nowych doświadczeń, co przyczynia się do jego ciągłego doskonalenia. Cała procedura wnioskowania systemu doradczego jest dynamicznym procesem,

¹¹ P. Jackson, *Introduction to Expert Systems*. Addison-Wesley 1985.

¹² J. Giarratano, G. Riley, *Expert Systems: Principles and Programming*. PWS Publishing 1989.

¹³ B. Hayes-Roth, B., *Building Expert Systems*. Addison-Wesley 1983.

¹⁴ S. Russell, P. Norvig, *Artificial Intelligence: A Modern Approach*. Prentice Hall 2010.

¹⁵ R.O. Duda, *Pattern Classification*, Wiley 2001.

¹⁶ B.G. Buchanan, E.H. Shortliffe, *Rule-Based Expert Systems: The MYCIN Experiments of the Stanford Heuristic Programming Project*. Addison-Wesley 1984.

¹⁷ S.Y. Nof, *Handbook of Industrial Robotics*. Wiley 1999.

¹⁸ G.Q. Huang, *Integration of feature-based design and process planning in an intelligent environment*. *Journal of Materials Processing Technology* 138/1-3 (2003), 592–596.

który umożliwia adaptację do zmieniających się warunków i potrzeb użytkownika. Dzięki temu systemy doradcze stają się elastycznymi narzędziami, skutecznie analizującymi dane i dostarczającymi rekomendacji na wysokim poziomie.

Przewycięzanie obaw przedsiębiorców w MŚP w kontekście wdrożenia technologii przyrostowych za pomocą systemów doradczych

Współczesne MŚP, chociaż zainteresowane potencjałem technologii przyrostowych, często zmagają się z obawami związanymi z ich wdrożeniem¹⁹. Badania rynku wskazują na główne punkty niepewności, obejmujące koszty inwestycji, brak wiedzy technicznej oraz opór przed zmianą sprawdzonych procesów²⁰. Systemy doradcze wykorzystują sztuczną inteligencję jako potężne narzędzie w pokonywaniu barier przed wdrożeniem technologii przyrostowych w MŚP.

Koszty inwestycji są często największym zmartwieniem przedsiębiorców. W tym kontekście systemy doradcze mogą precyzyjnie analizować koszty, uwzględniając długoterminowe oszczędności wynikające z efektywniejszych procesów. Propozycje alternatywnych źródeł finansowania dodatkowo mogą zniwelować obawy związane z dostępnymi środkami²¹.

Obawy związane z brakiem wiedzy technicznej mogą być rozwiązane poprzez rolę edukacyjną systemów doradczych. Dostarczanie informacji, wskazówek oraz propozycji planów szkoleniowych dla pracowników staje się kluczowym elementem eliminującym ten problem.

Opór przed zmianą jest zrozumiałą barierą. System doradczy może dostosować swoje rekomendacje do indywidualnych potrzeb, eliminując obawy przed zakłóceniem sprawdzonych procesów. Personalizacja rozwiązań przekonuje przedsiębiorców, że nowoczesne technologie mogą być zintegrowane harmonijnie²².

Studia przypadku

W kontekście projektowania wspornika do półki (rys. 1) inżynierowie postawili sobie zadanie stworzenia komponentu, który nie tylko charakteryzowałby się lekkością, ale również zapewniał wysoką wytrzymałość oraz wykonany zostanie z ekologicznego materiału. W celu osiągnięcia tego celu zdecydowano się skorzystać z technologii druku 3D, a do wsparcia procesu podejmowania decyzji wykorzystano system ekspertowy²³.

Działanie systemu ekspertowego rozpoczęło się od analizy precyzyjnych wymagań dotyczących wytrzymałości, wagi, biodegradowalności materiału oraz kosztów produkcji wspornika. System ten posiadał zdolność do przetwarzania tych danych i konsultowania się z szeroką bazą wiedzy obejmującą różne technologie przyrostowe, takie jak FDM, SLA czy SLS, oraz różnorodne materiały dostępne w kontekście druku 3D, takie jak PLA, ABS czy nylon²⁴.

Na bazie przeprowadzonej analizy system ekspertowy zasugerował optymalne rozwiązanie dla wspornika do półki. Jako najlepszy wybór wskazał wydruk wspornika z wytrzymałego PLA (ang. *polylactic acid*), korzystając

¹⁹ N.J. Nilsson, *Principles of Artificial Intelligence*. Springer 1986.

²⁰ J. Breuker, W. Van de Velde, *CommonKADS Library for Expertise Modelling*. IOS Press 1994.

²¹ P. Vasant, *Expert Systems in Production Engineering*. Springer 2012.

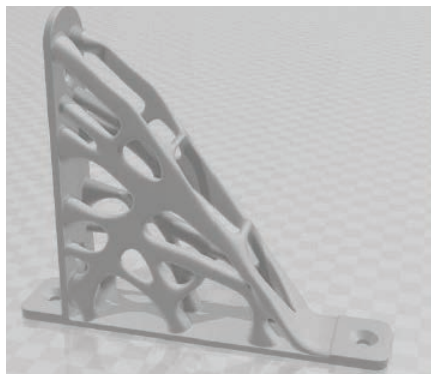
²² G.F. Luger, *Artificial Intelligence: Structures and Strategies for Complex Problem Solving*. Pearson 2005.

²³ D.A. Waterman, *A Guide to Expert Systems*. Addison-Wesley 1986.

²⁴ M.A. Gonzalez-Perez, F. Triguero, *Building Intelligent Systems: A Guide to Machine Learning Engineering*. Apress 2013.

przy tym z technologii FDM/FFF (*Fused Deposition Modelling /Fused Filament Fabrication*). To konkretne rozwiązanie pozwoliło osiągnąć wymaganą wytrzymałość przy minimalnej masie komponentu, co przyczyniło się do efektywnej minimalizacji kosztów produkcji.

W rezultacie inżynierowie uzyskali optymalne połączenie lekkości, wytrzymałości, ekologii i efektywności kosztowej, co było kluczowe dla projektu wspornika do półki. Działanie systemu ekspertowego w procesie projektowania przyczyniło się do skrócenia czasu podejmowania decyzji oraz zagwarantowania, że ostateczne rozwiązanie spełnia wszystkie istotne kryteria projektowe²⁵.



Rysunek 1. Model komputerowy wspornika do półki

Wnioski

Niniejsza praca stanowi obszerną analizę innowacji w dziedzinie doboru materiałów i wytwarzania przyrostowego ze szczególnym uwzględnieniem roli systemów doradczych. Główne wnioski płynące z przeprowadzonych badań oraz analizy przypadków wskazują na kilka istotnych punktów. Pierwszym zauważalnym trendem jest dynamiczny postęp w technologii druku 3D, który wyznacza nowe standardy w produkcji komponentów o złożonych kształtach i wysokich wymaganiach. Ten rozwój staje się kluczowym czynnikiem transformującym procesy produkcyjne, otwierając przed nimi szereg nowych możliwości. Kolejnym istotnym obszarem są zaawansowane materiały, takie jak drukowane metale, nanomateriały czy biogodne substancje. Ich wykorzystanie znacząco poszerza możliwości projektowe i produkcyjne, dając inżynierom i projektantom nowe narzędzia do kreatywnego podejścia do swojej pracy.

Systemy doradcze stają się istotnym składnikiem optymalizacji wyboru materiałów i procesów produkcyjnych. Skutecznie redukują czas projektowania, podnoszą efektywność decyzji inżynierskich i pełnią funkcję wsparcia dla twórców, umożliwiając im podejmowanie bardziej świadomych decyzji.

W kontekście zrównoważonego rozwoju nowoczesne technologie i systemy doradcze mają potencjał wpływania pozytywnie na minimalizację strat materiałowych, efektywne wykorzystanie surowców oraz ograniczenie wpływu na środowisko. To nie tylko kwestia efektywności, ale również zgodności z zasadami zrównoważonego rozwoju.

Wreszcie dalszy rozwój technologii wytwarzania przyrostowego i systemów doradczych powinien koncentrować się na ich integracji z zaawansowanymi technologiami, szczególnie sztuczną inteligencją. Ta synergia ma potencjał jeszcze bardziej zautomatyzować i zoptymalizować procesy produkcyjne, kierując dziedzinę ku kolejnym etapom innowacji.

Podsumowując, wprowadzenie technologii przyrostowych do sektora MŚP kształtuje obiecującą przyszłość, a wyzwania związane z kosztami, brakiem wiedzy czy oporem przed zmianą są efektywnie adresowane przez systemy doradcze. Dlatego inwestycje w rozwój tych zaawansowanych narzędzi wydają się kluczowe dla przyszłego postępu w dziedzinie innowacji produkcyjnych. Praca stanowi fundament w zrozumieniu tych procesów i wskazuje kierunki, w których warto kontynuować badania oraz rozwijanie technologii.

²⁵ P. Kulakowski, P., *Expert Systems for Engineering Design*. Academic Press 2003.

Nowe materiały filtracyjne w gospodarce o obiegu zamkniętym

Paulina Rajewska^{1,2}, Jolanta Janiszewska¹, Sylwia Sowa¹

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji

²Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Wprowadzenie

Osiągnięcie neutralności klimatycznej i surowcowej do 2050 roku, czyli realizacja założeń Nowego Zielonego Ładu, wymaga przekształcenia całego systemu produkcji i konsumpcji w taki sposób, by wyeliminować z niego pojęcie odpadu. Nowa idea rozwoju gospodarczego opracowana przez Komisję Europejską zakłada zerwanie zależności pomiędzy wzrostem gospodarczym a wykorzystywaniem zasobów naturalnych oraz negatywnym oddziaływaniem na środowisko. Realizacja tych założeń wymaga maksymalizowania wartości surowców, w tym wody, i wytwarzanych produktów, zgodnie z zasadami modelu gospodarczego 7xR, tj. z ang. *rethink, reduce, reuse, repair, refurbish, recycle, recover*, czyli przemysł (m.in. swoje nawyki konsumenckie, potrzebę zakupu, użycia surowca), redukuj (np. zużycie energii i surowców, w tym wody), używaj ponownie, naprawiaj, odnawiaj, segreguj i poddawaj recyklingowi, a także odzyskuj (np. wodę ze ścieków)¹.

Opracowanie i wdrożenie strategii cyrkularnego rozwoju stało się również koniecznością w obszarze gospodarki wodno-ściekowej. Światowe zasoby wody słodkiej, będącej źródłem wody pitnej, są krytycznie małe. Polska, zgodnie z normami ONZ i najnowszymi danymi GUS, jest jednym z wielu krajów zagrożonych niedoborem wody słodkiej, które najbardziej eksploatowane są przez przemysł (68% rocznego zużycia)². Opracowywanie oraz wdrażanie rozwiązań technologicznych mających na celu oczyszczanie, wielokrotne wykorzystywanie i wprowadzanie w obieg zamknięty wody w przemyśle jest więc niezbędne dla zachowania jej zasobów dla przyszłych pokoleń. Wysokosprawne techniki separacyjne nie tylko umożliwiają realizację tych założeń, lecz także posiadają inne zalety znaczące dla wdrażania modelu GOZ w przemyśle, tj. niskie zużycie energii, brak zanieczyszczeń wtórnych, możliwość stosunkowo łatwego skalowania opracowanych rozwiązań.

Technologie filtracji membranowej należą do grupy technik rozdziłu mieszanin, które aktualnie z powodzeniem są wykorzystywane w technologiach produkcyjnych (m.in. w młeczarstwie i produkcji soków) i środowiskowych, w tym także w technologiach zamykania obiegu wód³. Dynamiczny rozwój nowych materiałów półprzepuszczalnych i konstrukcji modułów membranowych rozszerza możliwości praktycznego wykorzystania procesów filtracji w ekstremalnych warunkach eksploatacji, takich jak np. wysoka temperatura, kwasowość i zasadowość ścieków, obecność materiału ściernego czy znaczne obciążenie substancjami organicznymi. Jest to niezwykle ważne ze względu na konieczność uzyskania przepływu,

¹ P. Morseletto, C.E. Mooren, Z. Munaretto, Circular economy of water: definition, strategies and challenges, *Circular Economy and Sustainability* 2 (2022), 1463–1477

² W. Domańska (red.): *Analizy statystyczne GUS, Ochrona Środowiska 2022*. Warszawa 2022.

³ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016D0902>

zapewniającego największą efektywność filtracji ścieku oraz wysokiego poziomu odzysku wody. Zaletą filtracji membranowej jest również możliwość uzyskania dużych powierzchni wymiany masy przy stosunkowo niewielkich gabarytach instalacji, co ma szczególne znaczenie przy integracji instalacji filtracji z istniejącymi instalacjami technologicznymi. Dodatkową zaletą technik membranowych jest łatwość ich adaptacji i wykorzystania w zintegrowanych technologiach regeneracji wód poprodukcyjnych obejmujących, oprócz filtracji membranowej, także fizyczne, fizykochemiczne oraz biotechnologiczne operacje ich podczyszczania, oczyszczania lub doczyszczania. Zwiększona w ten sposób efektywność wykorzystania zasobów wodnych umożliwia rozszerzenie technologii zamykania obiegów wód na obszary i gałęzie przemysłu dotychczas nadmiernie zużywające wodę, a niestosujące zamkniętych obiegów wody. Jednak najważniejszą korzyścią zastosowania filtracji membranowej do oczyszczania ścieków jest możliwość odzysku wody z wysoką efektywnością i skierowanie jej do ponownego wykorzystania w pierwotnym procesie.

W ciśnieniowych technikach membranowych, gdzie siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, istotną rolę odgrywają membrany polimerowe o strukturze porowatej, zwłaszcza te o asymetrycznej budowie⁴. Membrana tego rodzaju składa się z dwóch warstw: bardzo cienkiej warstwy o grubości 0,1–0,5 μm, znanej jako warstwa naskórkowa, oraz warstwy nośnej o grubości rzędu 50–200 μm. Kluczowe właściwości membrany, takie jak selektywność i wydajność, są głównie determinowane przez warstwę naskórkową. Jej minimalna grubość umożliwia osiągnięcie wysokiej przepuszczalności hydraulicznej. Membrany asymetryczne, w przeciwieństwie do symetrycznych, cechują się stabilną prędkością transportu, a warstwa przymembranowa, zawierająca zwiększone stężenie przefiltrowanych cząstek, może być efektywnie usuwana, na przykład poprzez odmywanie membrany^{5,6,7}. Tabela 1 przedstawia podstawowe metody wykorzystywane do produkcji materiałów półprzepuszczalnych, które mogą być stosowane w procesach oczyszczania wód przemysłowych w zamkniętym obiegu⁸.

Tabela 1. Wybrane sposoby otrzymywania membran półprzepuszczalnych⁹

Metoda formowania	Charakterystyka
Spiekanie (membrany symetryczne)	Aby uzyskać membrany spiekane, stosuje się proces prasowania proszku z materiału polimerowego oraz termoplastycznego polimeru w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia polimeru. Otrzymane membrany cechują się mikroporowatą strukturą i znacznym zróżnicowaniem wielkości porów. Ta metoda głównie służy do formowania specjalnych mikroporowatych membran ceramicznych lub metalicznych.

⁴ Y. Ma, F. Shi, J. Ma, M. Wu, J. Zhang, C. Gao, Effect of PG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes, *Desalination* 272 (2010), 51–58.

⁵ S. Zhao, W. Yan, M. Shi, Z. Wang, J. Wang, S. Wang, Improving permeability and antifouling performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO-DMF dispersion containing nano-ZnO and polyvinylpyrrolidone, *Journal of Membrane Science* 478 (2015), 105–116.

⁶ N. Nasrollahai, S. Aber, V. Vatanpour, M.N. Mahmoodi, Development of hydrophilic microporous PES ultrafiltration membrane containing CuO nanoparticles with improved antifouling and separation performance, *Materials Chemistry and Physics* 222 (2019), 338–350.

⁷ S. Lorenzen, Y. Yun, V. Chen, L.M. Christensen, Direct observation of fouling phenomena during cross-flow filtration: Influence of particle surface charge, *Journal of Membrane Science* 510 (2016), 546–558.

⁸ X.M. Tan, D. Rodrigue, A review on porous polymeric membrane preparation. Part I: Production techniques with polysulfone and poly(vinylidene fluoride), *Polymers* 11 (2019), 1160–1199.

⁹ A. Narębska (red.): *Membrany i Membranowe Techniki Rozdziału*. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 1997.

Metoda formowania	Charakterystyka
Rozciąganie (membrany symetryczne)	Membrany rozciągane są produkowane z folii polimerowej o semikrystalicznej strukturze. Podczas procesu rozciągania krystality ulegają uporządkowaniu (w kierunku równoległym do siły rozciągającej), a następnie membranę rozciąga się dodatkowo w kierunku prostopadłym. W rezultacie powstają przestrzenie o swobodnej strukturze o wymiarach porów około 1 μm . Ta technika znajduje zastosowanie w wytwarzaniu membran z trudnorozpuszczalnych polimerów.
Powlekanie (symetryczne membrany kompozytowe)	Procedura obejmuje zanurzenie porowatego nośnika w roztworze polimeru lub monomeru. Pory nośnika wypełniane są w pierwszym etapie specjalnym żelem zabezpieczającym przed penetracją polimeru do wnętrza porów. Żel jest wymywany po uformowaniu membrany. Po odparowaniu rozpuszczalnika i utwardzeniu uzyskuje się trwałą, ciekłą powłokę o właściwościach transportowo-separacyjnych.
Inwersja faz (membrany symetryczne i asymetryczne)	Najczęściej stosowana metoda wytwarzania polimerowych membran filtracyjnych. Kluczowym warunkiem otrzymania materiałów półprzepuszczalnych jest mieszanie się rozpuszczalnika polimeru z nierozpuszczalnikiem, który pełni rolę fazy strącającej. Proces ten opiera się na różnicy w mieszalności składników trójskładnikowego układu: polimeru, rozpuszczalnika i fazy strącającej.

Jedną z podstawowych metod wytwarzania membran jest proces inwersji faz^{10,11,12,13}. Surowcami wykorzystywanymi w tej technice są m.in. octan celulozy, poliamidy i polisulfony. Proces produkcji membran tą metodą oparty jest na różnicy mieszalności w trójskładnikowym układzie: polimer – rozpuszczalnik – środek strącający. Pierwszy krok obejmuje przygotowanie jednorodnego roztworu polimeru o określonej lepkości. W następnym etapie metodą odlewania na szklane lub stalowe płyty uzyskuje się cienki film roztworu membranotwórczego. Po częściowym odparowaniu rozpuszczalnika następuje zatężenie polimeru na powierzchni filmu i tworzenie warstwy aktywnej. Ostatni etap to wytrącanie membrany w tzw. kąpeli strącającej (koagulującej). Kluczowymi parametrami wpływającymi na strukturę uzyskanej membrany są skład roztworu polimeru, kinetyka strącania, temperatura oraz obecność substancji porotwórczej. Większa zawartość polimeru prowadzi do gęstszej struktury produktu, a dłuższy czas odparowywania rozpuszczalnika sprzyja powstaniu bardziej porowatej membrany. W związku z tym kluczowe jest odpowiednie dobranie zarówno rodzaju polimeru, jego stężenia, jak i rodzaju rozpuszczalnika podczas procesu wytwarzania membran.

Pomimo faktu, że metoda inwersji faz (rys. 1) jest najczęściej stosowaną metodą w badaniach laboratoryjnych nad wytwarzaniem membran planarnych (czyli płaskich arkuszy polimerowych) i uważana jest za stosunkowo łatwą, pojawiają się problemy technologiczne, które w opracowaniach naukowych często są pomijane¹⁴.

¹⁰ J.M. Arsuaga, A. Sotto, G. del Rosario, A. Martinez, S. Molina, S.B. Teli, J. de Abajo, Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 428 (2013), 131–141.

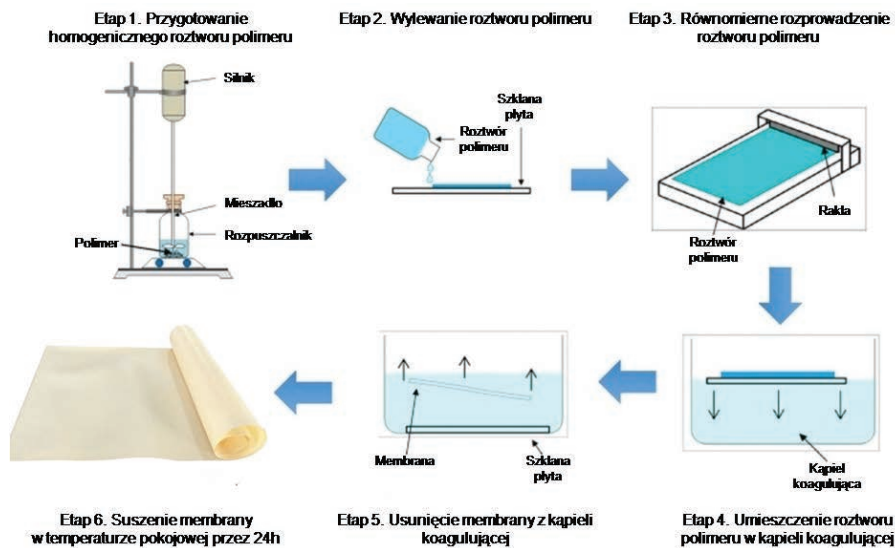
¹¹ B. Pellegrin, F. Mezzari, Y. Hanafi, A. Szymczyk, J.C. Remigy, C. Causserand, Filtration performance and pore size distribution of hypochlorite ages PES/PVP ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 474 (2015), 175–186.

¹² M. Adamczak, G. Kamińska, J. Bohdziewicz, Preparowanie, struktura i właściwości membran nanokompozytowych wytwarzanych metodą inwersji faz, *Polimery* 3 (2019), 173–180.

¹³ L. Eykens, K. De Sitter, L. Stoops, C. Dotremont, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, Development of polyethersulfone phase-inversion membranes for membrane distillation using oleophobic coatings, *Journal of Applied Polymer Science* 134 (2017), 45516–45526.

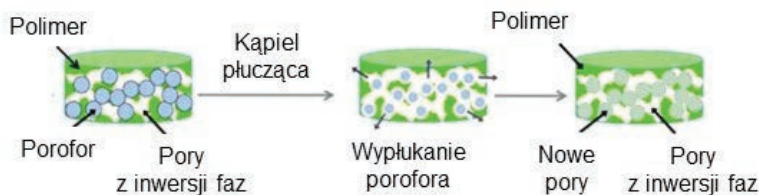
¹⁴ J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, Zeolite membranes: from the laboratory scale to technical applications, *Adsorption* 11 (2015), 215–227.

W tej technice membrany są wytwarzane poprzez zanurzenie w kąpeli koagulującej cienkiej warstwy roztworu membranotwórczego. W trakcie tego procesu tworzy się pierwotna membrana z wykształconymi warstwami naskórkowymi i zawierająca we wnętrzu fazę nie do końca skoagulowaną. Ponieważ rozpuszczalnik jest wypłukiwany w kąpeli koagulującej, konieczne jest jej stałe odnawianie. Procedura ta musi odbywać się bez zawirowań i intensywnych prądów wodnych, które mogłyby zakłócić proces koagulacji, co mogłoby skutkować niejednorodnościami w strukturze membrany. Po wstępnej koagulacji membrana jest przenoszona do wanny płuczącej, gdzie następuje usuwanie pozostałej części rozpuszczalnika. Kolejnym etapem jest suszenie membrany przy użyciu powietrza o kontrolowanej temperaturze i wilgotności.



Rysunek 1. Schemat wytwarzania polimerowych membran filtracyjnych metodą mokrej inwersji faz

Metodę tę można zmodyfikować poprzez zastosowanie dodatku tzw. czynnika porotwórczego (porofora) ułatwiającego/inicjującego tworzenie porowatej struktury (rys. 2). W tym celu stosuje się głównie inne polimery np. poliwinylpirolidon, poli(glikol propylenowy), które dodaje się do roztworu membranotwórczego, a następnie usuwa się ze struktury skoagulowanej membrany poprzez wypłukiwanie. Usunięcie czynnika porotwórczego w zależności od jego rozpuszczalności zachodzi jeszcze w kąpeli koagulującej lub dopiero w dodatkowej kąpeli płuczącej.



Rysunek 2. Etapy wytwarzania planarnych membran polimerowych metodą inwersji faz z wykorzystaniem czynnika porotwórczego

Ze względu na fakt, iż mieszanina membranotwórcza jest niezwykle wrażliwa nawet na śladowe ilości wilgoci, to w jej przygotowaniu musi być zachowany ścisły reżim technologiczny^{15,16}.

Istotnym zagadnieniem w preparatyce membran filtracyjnych jest wybór odpowiedniego materiału bazowego. Korzystne jest stosowanie polarnych materiałów polimerowych, ponieważ ułatwia to dobranie odpowiedniego układu rozpuszczalnik-substancja wytrącająca. Polimery niepolarne (np. polietylen) wymagają dobrania i użycia specjalnych układów rozpuszczalników. Jeżeli wytworzone membrany mają być porowate, o dobrej przepuszczalności i selektywności, to należy wziąć pod uwagę stopień krystaliczności polimeru oraz jego temperaturę zeszklenia – wysoka temperatura zeszklenia lub/i wysoki stopień krystaliczności zapewniają uzyskanie materiału o dużej porowatości. Do wytwarzania membran wykorzystywane są zarówno klasyczne polimery celulozowe (m.in. octan celulozy), jak i niecelulozowe (polisulfon, polieterosulfon, poliakrylonitryl, polichlorek winylu). Dużym zainteresowaniem wśród badaczy cieszą się polisulfony. Charakteryzują się one dużą odpornością, również w podwyższonej temperaturze, na działanie alkoholi, detergentów, kwasów, zasad i roztworów soli. Ponadto pęcznieją lub rozpuszczają się jedynie w polarnych rozpuszczalnikach organicznych^{15,16}. Do tej grupy tworzyw wysokotemperaturowych należy polieterosulfon (PES), który jest amorficznym termoplastem charakteryzującym się:

- ▶ bardzo dobrą odpornością chemiczną,
- ▶ bardzo dobrą odpornością na działanie promieniowania ultrafioletowego,
- ▶ bardzo wysoką odpornością na działanie promieniowania radiacyjnego,
- ▶ wysoką wytrzymałością mechaniczną w szerokim zakresie temperatur roboczych,
- ▶ dużą sztywnością,
- ▶ dużą twardością,
- ▶ dużą wrażliwością na karb,
- ▶ wysokimi temperaturami niezbędnymi do przetwórstwa tworzywa,
- ▶ podatnością na działanie różnorodnych związków aromatycznych oraz rozpuszczalników o dużej polarności,
- ▶ podatnością na działanie węglowodorów chlorowanych, estrów i ketonów.

Szerokie możliwości wykorzystania polieterosulfonu sprawiły, że firma BASF produkuje ten polimer o nazwie handlowej Ultrason E 6020 P ze specjalnym przeznaczeniem do wytwarzania membran filtracyjnych. W przeciwieństwie do membran z innych materiałów powszechnie stosowanych w membranach, takich jak np. polifluorek winylidenu (PVDF), Ultrason E cechować ma się wyjątkowym połączeniem wysokostrumieniowej filtracji z wąskim rozkładem wielkości porów. Dzięki temu możliwe jest jego wykorzystanie do wytwarzania membran zapewniających usuwanie pasożytów, bakterii, a nawet wirusów. Membrany te pozwalają na spełnienie norm dla wody pitnej bez konieczności prowadzenia po filtracji dodatkowego silnego chlorowania. Ultrason® E to materiał o wysokim stopniu czystości i o niskiej zawartości żeli i oligomerów, zapewnia więc on stabilność procesów produkcji membran. Wykazuje niską tendencję do gromadzenia zabrudzeń. Jest łatwy w czyszczeniu, gdyż charakteryzuje się wyjątkowo wysoką odpornością chemiczną na przykład na działanie kwasów, podchlorynu sodu i sody kaustycznej. Możliwe jest wielokrotne przeprowadzanie sterylizacji z użyciem przegrzanej pary (o temperaturze 134°C), tlenku etylenu lub promieni gamma bez szkody dla delikatnej

¹⁵ A.L. Ahmad, A.A. Abdulkarim, B.S. Ooi, S. Ismail, Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement, *Chemical Engineering Journal* 223 (2013), 246–267.

¹⁶ N.A. Alenazi, M.A. Hussein, K.A. Alamry, A.M. Asiri, Modified polyether-sulfone membrane: a mini review, *Designed Monomers and Polymers* 20/1 (2017), 532–546.

struktury porów. Materiał BASF można stosować w szerokim zakresie pH (0–13) bez pogorszenia jakości. Spełnia normy FDA i normy europejskie dotyczące wielokrotnego kontaktu z żywnością, dlatego można go stosować nie tylko w przypadku kontaktu z wodą, lecz także w przetwórstwie spożywczym. Na rynku oferowanych jest kilka typów produktów do szerokiego zakresu zastosowań, np. Ultrason® E 2020P, E 6020P i E 7020P¹⁷.

Metodyka badawcza

Na podstawie danych literaturowych^{18,19,20,21} oraz wyników prac badawczych realizowanych w Grupie Badawczej Biotechnologii Przemysłowych opracowano skład mieszanek membranotwórczych oraz zbadano wpływ różnych czynników, m.in. temperatury, stężenia polimeru i dodatku porotworów itp. na proces homogenizacji roztworów polimerowych.

Polimer

Na podstawie analizy danych literaturowych do procesu wytwarzania membran polimerowych metodą mokrej inwersji faz, czyli opracowania składu mieszanek membranotwórczych wytypowano polimer termoplastyczny – polieterosulfon (PES, $M_w = 58\ 000$), który charakteryzuje się wysoką odpornością chemiczną, mechaniczną oraz termiczną – Ultrason E 6020 P, produkt firmy BASF. PES charakteryzuje się dużą stabilnością termiczną, co jest częściowo wynikiem dezaktywującego oddziaływania grupy sulfonowej na pierścień aromatyczny. Obecność heteroatomu tlenu w cząsteczce nadaje PES charakter termoplastyczny i większą elastyczność. Natomiast ugrupowania utleniające ($O=S=O$) zwiększają termostabilność i odporność na degradację. PES zastosowano w zakresie stężeń od 10 do 20%.

Rozpuszczalnik

Do wytworzenia homogenicznych roztworów membranotwórczych użyto rozpuszczalników organicznych, które są dobrymi rozpuszczalnikami wytypowanego polimeru, a jednocześnie mieszają się z wodą: DMF (N,N – dimetyloformamid; Merck) oraz NMP (N- metylopirolidon; ROTH) o stężeniu 85% (v/v).

Porotwory

Jako prekursorzy porów zastosowano polimery: poliwinylpirolidon (PVP, $M_w = 30\ 000$) oraz glikol propylenowy (GP, $M = 76,1\ g/mol$) w zakresie stężeń od 1% do 5%, których zadaniem jest wnikięcie między łańcuchy polimeru i odkształcenie tam porów.

Przygotowanie roztworów membranotwórczych

Roztwory membranotwórcze przygotowano z uwzględnieniem wpływu takich czynników, jak: temperatura mieszania, prędkość mieszania, stężenie PES, rodzaj rozpuszczalnika, rodzaj i stężenie czynnika porotwórczego. Ze względu na silne właściwości higroskopijne PES przed użyciem wygrzewano go przez 24 godziny

¹⁷ file:///C:/Users/pauli/Downloads/Ultrason_PL.pdf

¹⁸ K.V. Kurada, S. De, Role of thermodynamic and kinetic interaction of poly(vinylidene fluoride) with various solvents for tuning phase inversion membranes, *Polymer Engineering and Science* 58 (2018), 1062–1073.

¹⁹ S.M. Mousavi, A. Zadhoush, Investigation of the relations between viscoelastic properties of polysulfone solutions, phase inversion proces and membrane morphology: The effect of solvent power, *Journal of Membrane Science* 532 (2017), 47–57.

²⁰ H. Susanto, M. Ulbricht, Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, *Journal of Membrane Science* 327 (2009), 125–135

²¹ A. Rahimpour, S.S. Madaeni, Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: Preparation, morphology, performance and antifouling properties, *Journal of Membrane Science* 305 (2007), 299–312.

w temperaturze 120°C. W tym celu wykorzystano piec z konwekcją naturalną firmy VWR, typ Dry-Line. Roztwory PES otrzymywano poprzez rozpuszczanie polimeru przez 24h lub 48h w rozpuszczalniku organicznym (DMF lub NMP). W trakcie procesu zapewniano ciągłe mieszanie (200 lub 300 rpm; wielostanowiskowe mieszadło magnetyczne z indywidualną regulacją temperatury i prędkości mieszania dla każdego stanowiska, WitegGermany). Substancję porotwórczą (PVP lub PG) dodawano do roztworu membranotwórczego po całkowitym rozpuszczeniu PES w rozpuszczalniku. Mieszanie kontynuowano do upływu 24 lub 48 godzin. Homogenizację roztworów membranotwórczych prowadzono w zakresie temperatur od 25°C do 80°C.

Membrany formowano z wykorzystaniem automatycznego aplikatora do wylewania folii polimerowych. Aplikator zapewnia równomierne rozprowadzenie roztworu membranotwórczego przy zastosowaniu zmiennych warunków operacyjnych takich jak szybkość rozprowadzania roztworu, temperatura metalowej płyty, grubość filmu. Roztwory membranotwórcze wylewano na metalową płytę, tworząc warstwę mieszaniny membranotwórczej o kontrolowanej stałej grubości. Następnie płyta wraz z filmem zanurzane były w kąpeli koagulującej. Na tym etapie procesu tworzyła się membrana pierwotna z wykształconymi warstwami naskórkowymi i zawierająca jeszcze fazę nie do końca skoagulowaną w swoim wnętrzu. Po wstępnej koagulacji membrana przenoszona jest do wanny płuczącej, gdzie następuje wypłukanie pozostałej części rozpuszczalnika. Kolejnym etapem jest suszenie membrany powietrzem w komorze klimatycznej, co zapewnia dalsze odparowanie rozpuszczalnika w kontrolowanych warunkach (temperatura i wilgotność).

Charakterystyka membran

Obserwację powierzchni membran wykonano przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi TM3000 przy powiększeniu x500, x1000, x2500, x5000. Odpowiednio przygotowane membrany mocowano na specjalnych podłożach za pomocą miedzianej taśmy i napyłano przez 30 sekund warstwą złota przy pomocy napyłarki Cressington Sputter Coater 108auto.

Przekroje poprzeczne uzyskano w wyniku łamania membran uprzednio wymrożonych w ciekłym azocie. Badania przekrojów poprzecznych przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z emisją polową model SU-70 firmy Hitachi, wyposażonego w działo elektronowe z emiternem termicznym typu Schottky. Badania prowadzono przy napięciu przyspieszającym 15 kV, w wysokiej próżni (ciśnienie w komorze 10^{-8} Pa). Zdjęcia SEM przekroju membran wykonano po wcześniejszym napyleniu powierzchni próbki warstwą węgla z wykorzystaniem napyłarki SCD 050 Sputter Coater firmy BAL-TEC, służącej do napyłania cienkich węglowych warstw przewodzących na powierzchnię materiałów nieprzewodzących.

Wyniki i dyskusja

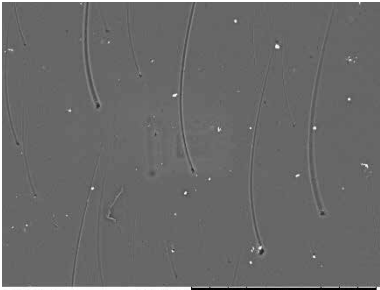
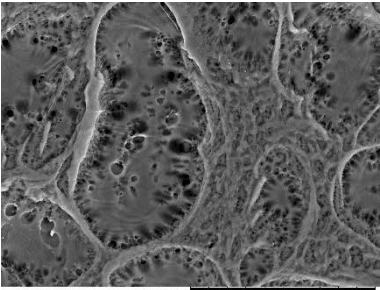
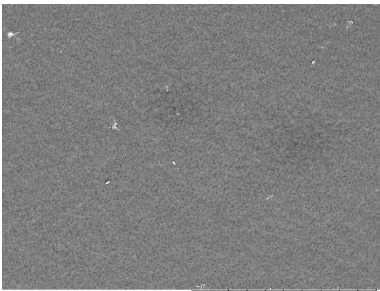
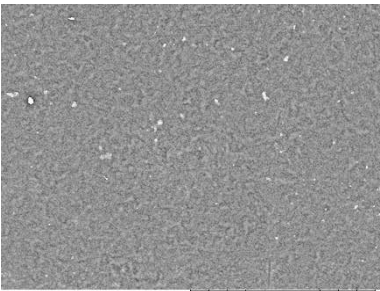
Wpływ temperatury procesu homogenizacji roztworów membranotwórczych na wytworzone membrany

W procesie inwersji faz głównym czynnikiem kontrolującym wymianę rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik oraz tworzenie porów powierzchniowych jest temperatura procesu homogenizacji polimeru z rozpuszczalnikiem²². W tabeli 2 przedstawiono obrazy SEM powierzchni membran wytworzonych w pięciu różnych temperaturach (zmienianych w zakresie 25–80°C) przy użyciu dwóch rozpuszczalników (DMF i NMP).

²² A. Fahrina, T. Maimun, S. Humaira, C.M. Rosnelly, M.R. Lubis, I. Bahrina, R. Sunarya, A. Ghufuran, N. Arahman, The morphology and filtration performances of poly(ethersulfone) membrane fabricated from different polimer solution, AASEC 197 (2018), 09001.

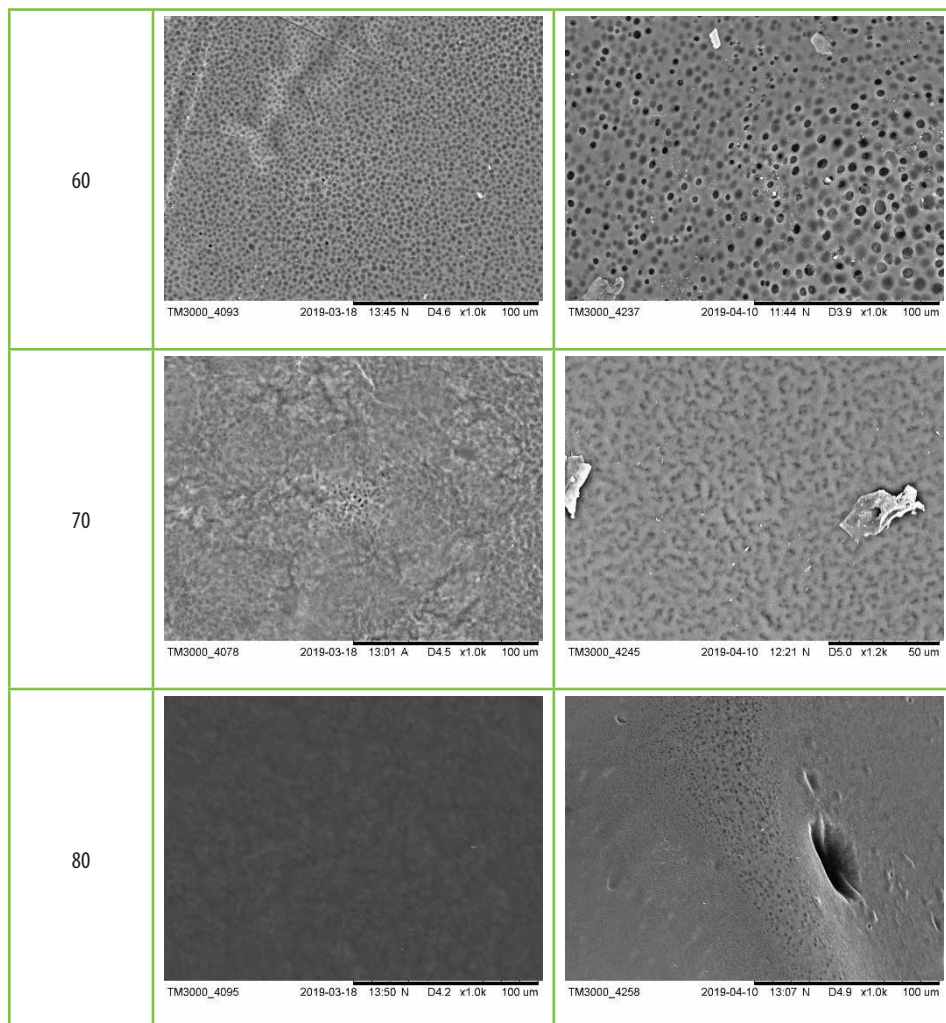
Morfologia wytworzonych membran wyraźnie zmienia się wraz ze zmianą temperatury, w której prowadzona była homogenizacja polimeru. Membrany wytworzone w temperaturze pokojowej w ogóle nie wytworzyły porów na powierzchni. Podwyższenie temperatury procesu homogenizacji do 40°C spowodowało wytworzenie porów powierzchniowych, jednak tylko w przypadku membrany przygotowanej na bazie PES rozpuszczonego w DMF. Z kolei w przypadku membrany przygotowanej z PES rozpuszczonego w NMP do wytworzenia się porów niezbędne było podniesienie temperatury do 60°C. Można również zaobserwować, że ilość i wielkość porów na powierzchni membrany wytworzonej z PES rozpuszczonego zarówno w DMF, jak i w NMP zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury powyżej 60°C. W temperaturach na poziomie 70 i 80°C szybkość parowania obu rozpuszczalników z powierzchni membran wzrasta ze względu na wzrost prężności ich par. Szybsze odparowanie rozpuszczalnika prowadzi do wyższego stężenia polimeru w pobliżu powierzchni odlewanej folii podczas zanurzenia wytworzonej membrany w kąpeli koagulującej. Zanurzenie odlanego filmu polimerowego o niskiej zawartości rozpuszczalnika i wysokiej zawartości polimeru w kąpeli koagulującej może prowadzić do dolnej wymiany faz (rozpuszczalnik–nierozpuszczalnik), a tym samym do powolnego wytrącania polimeru z nierozpuszczalnikami^{22,23,24}. W efekcie powstają błony pozbawione porów.

Tabela 2. Zdjęcia SEM powierzchni membran wytworzonych w różnych temperaturach procesu homogenizacji

Temperatura [°C]	DMF	NMP
25		
40		

²³ L. Wenfang, Z. Zhiping, S. Lei, W. Mingzhen, Formation of polyethersulfone film with regular microporous structure by water vapor induced phase separation, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 18 (2010), 529–532.

²⁴ Ć. Stropnik, V. Musil, M. Brumen, Polymeric membranę formation by wet-phase separation; turbidity and shrinkage phenomena as evidence for the elementary processes, *Polymer* 41 (2000), 9227–9237.



Biorąc pod uwagę zagęszczenie porów na powierzchniach wytworzonych z PES rozpuszczonego w obu rodzajach rozpuszczalników (tabela 2), do dalszych prac badawczych wytypowano temperaturę 60°C (tabela 2).

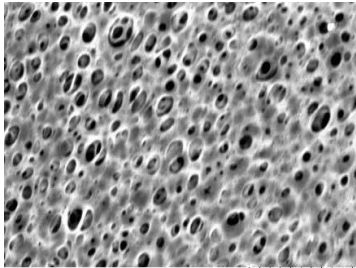
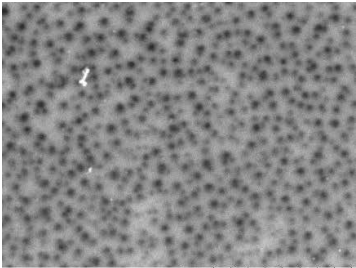
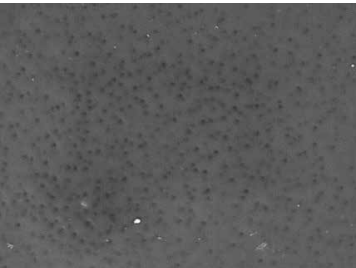

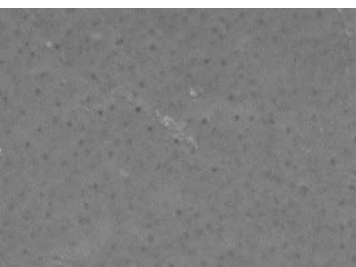

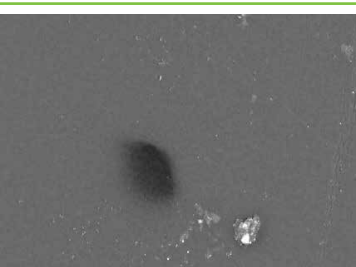

Wpływ stężenia PES oraz rodzaju i stężenia prekursorów porów

Ważnym aspektem, mającym decydujący wpływ na właściwości preparowanej membrany, jest rodzaj i stężenie polimeru membranotwórczego, a także rodzaj i stężenie dodatków o właściwościach porotwórczych^{11,25}. W związku z tym dokonano oceny wpływu stężenia dodatków porotwórczych w postaci PVP i GP na właściwości powierzchniowe membran wytworzonych na bazie PES rozpuszczonego w obu typach rozpuszczalników. W tym celu wytworzono cztery serie membran (po dwie dla każdego z rozpuszczalników),

²⁵ Y. Kourde-Hanafi, P. Loulergue, A. Szymczyk, B. Van der Bruggen, M. Nachtnebel, M. Rabiller-Baudry, J-L. Audic, P. Pölt, K. Baddari, Influence of PVO content on degradation of PES/PVP membranes: Insights from characterization of membranes with controlled composition, *Journal of Membrane Science* 533 (2017), 261–269.

zmniejszając stężenie PES wraz ze wzrostem stężenia PVP i GP. Zdjęcia SEM powierzchni wytworzonych membran zestawiono w tabelach 3 i 4.

Tabela 3. Zdjęcia SEM powierzchni membran wytworzonych z dodatkiem PVP

Skład membrany	DMF	NMP
15% PES	 <p>TM3000_4348 2019-05-21 10:03 A D4.8 x6.0k 10 um</p>	 <p>TM3000_4368 2019-05-21 12:39 A D5.3 x10k 10 um</p>
14% PES 1% PVP	 <p>TM3000_4501 2019-07-03 10:38 A D6.1 x5.0k 20 um</p>	 <p>TM3000_4359 2019-05-21 11:07 A D4.9 x5.0k 20 um</p>
13% PES 2% PVP	 <p>TM3000_4340 2019-05-21 09:30 A D5.1 x5.0k 20 um</p>	 <p>TM3000_4360 2019-05-21 11:34 A D5.0 x2.0k 30 um</p>
12% PES 3% PVP	 <p>TM3000_4497 2019-07-03 10:20 A D5.2 x2.0k 30 um</p>	 <p>TM3000_4361 2019-05-21 11:48 A D5.3 x500 200 um</p>

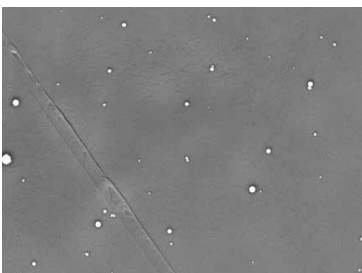
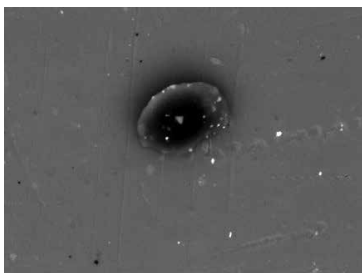
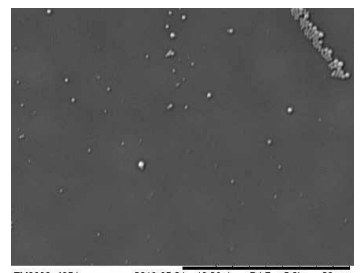
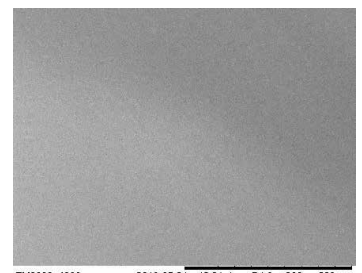
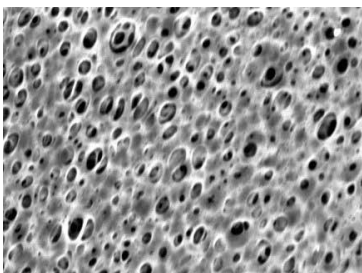
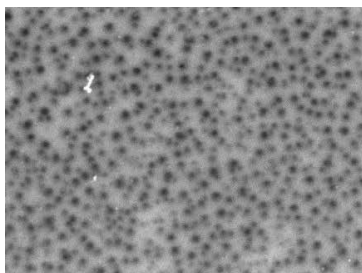
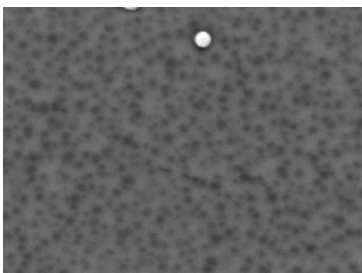
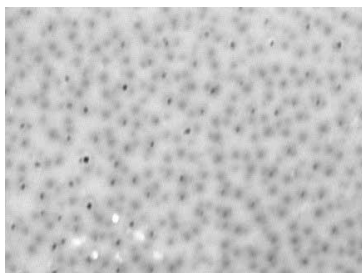
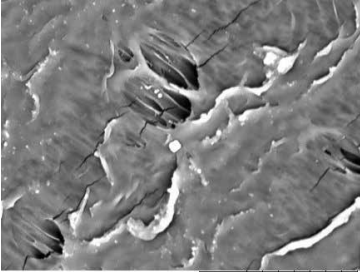
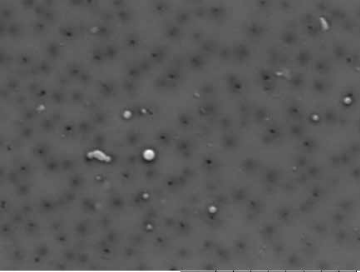
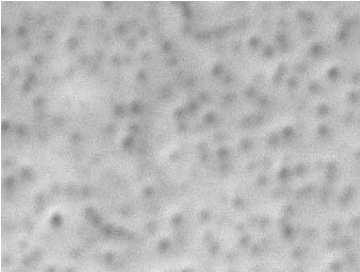
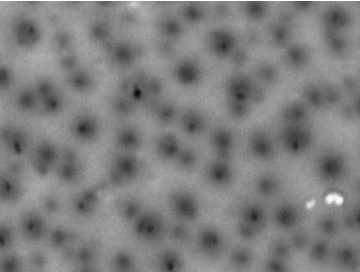
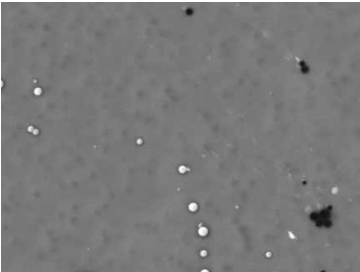
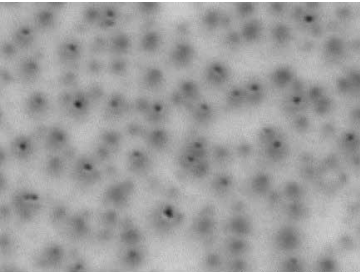
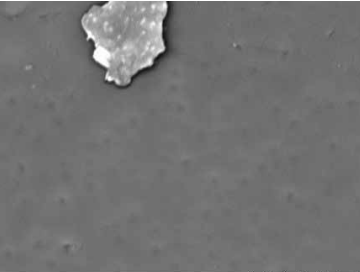
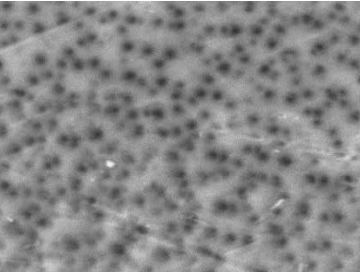
Skład membrany	DMF	NMP
11% PES 4% PVP	 TM3000_4352 2019-05-21 10:23 A D4.6 x5.0k 20 um	 TM3000_4364 2019-05-21 12:06 A D4.6 x5.0k 20 um
10% PES 5% PVP	 TM3000_4354 2019-05-21 10:38 A D4.7 x5.0k 20 um	 TM3000_4366 2019-05-21 12:21 A D4.8 x200 500 um

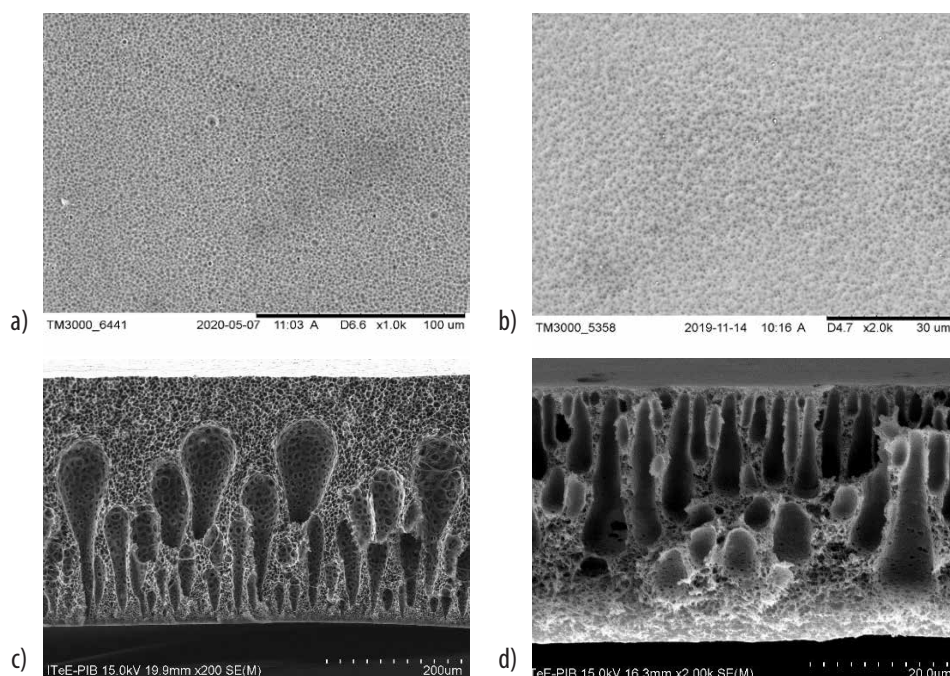
Tabela 4. Zdjęcia SEM powierzchni membran wytworzonych z dodatkiem PG

Skład membrany	DMF	NMP
15% PES	 TM3000_4348 2019-05-21 10:03 A D4.8 x8.0k 10 um	 TM3000_4368 2019-05-21 12:39 A D5.3 x10k 10 um
14% PES 1% PG	 TM3000_4374 2019-05-21 13:02 A D5.1 x10k 10 um	 TM3000_4391 2019-05-24 12:25 A D4.7 x10k 10 um

Skład membrany	DMF	NMP
13% PES 2% PG	 <p>TM3000_4371 2019-05-21 12:55 A D4.9 x3.0k 30 um</p>	 <p>TM3000_4395 2019-05-24 12:40 A D5.2 x10k 10 um</p>
12% PES 3% PG	 <p>TM3000_4375 2019-05-21 13:11 A D5.3 x10k 10 um</p>	 <p>TM3000_4396 2019-05-24 12:48 A D5.4 x20k 3.0 um</p>
11% PES 4% PG	 <p>TM3000_4376 2019-05-21 13:18 A D5.1 x7.0k 10 um</p>	 <p>TM3000_4399 2019-05-24 13:02 A D5.4 x18k 5.0 um</p>
10% PES 5% PG	 <p>TM3000_4378 2019-05-21 13:29 A D5.2 x8.0k 10 um</p>	 <p>TM3000_4402 2019-05-24 13:13 A D5.4 x10k 10 um</p>

Zastosowane podejście polegające na zmniejszeniu udziału PES w mieszaninie membranotwórczej wraz ze wzrostem stężenia PVP lub PG nie przyniosło oczekiwanego rezultatu w postaci zwiększania porowatości membrany. Zgodnie z danymi literaturowymi^{25,26,27} jest to spowodowane przez nierównowagowy rozdział faz – szybka zmiana składu podczas wymiany między wodą i rozpuszczalnikiem w kąpeli koagulacyjnej. Dodatkowo zahamowanie tworzenia się mikroporów powierzchniowych może utrudniać zawiązanie się odpowiedniej struktury porowatej wewnątrz membran²⁵.

W związku z tym wytworzono serię membran o składzie 15% PES i 5% PVP. Analiza powierzchni wytworzonych membran wykonana na podstawie zdjęć SEM wykazała porowatość wytworzonych materiałów (rys. 3 a i b). Z kolei ocena przekrojów wytworzonych membran potwierdziła asymetryczną budowę materiału, z cienką warstwą naskórkową na powierzchni, a tuż pod nią kanały zakończone porami w kształcie powiększonych kropli, przechodzące w strukturę przypominającą gąbkę (rys. 3 c i d). Dla rozpuszczalnika DMF ta gąbczasta struktura jest wyraźnie widoczna (rys. 3 c). Natomiast w przypadku rozpuszczalnika NMP struktura wewnętrzna membrany jest częściowo zakłócona przez pojawiające się makropory (rys. 3 b).



Rysunek 3. Zdjęcia powierzchni (a i b) i przekrojów poprzecznych (c i d) membran o składzie 15% PES i 5% PVP w rozpuszczalnikach: DMF (strona lewa); NMP (strona prawa)

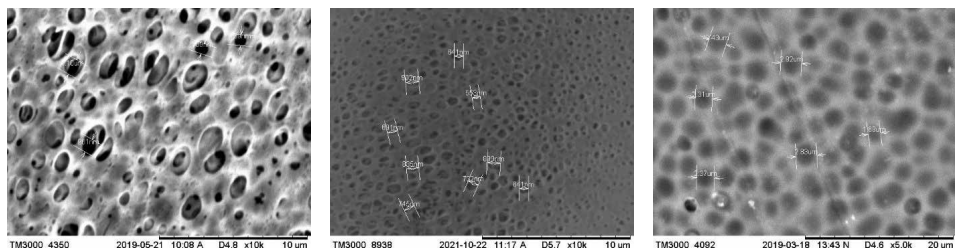
²⁶ Y. Kourde-Hanafi, P. Loulergue, A. Szymczyk, B. Van der Bruggen, M. Nachtnebel, M. Rabiller-Baudry, J.-L. Audic, P. Pölt, K. Baddari, Influence of PVO content on degradation of PES/PVP membranes: Insights from characterization of membranes with controlled composition, *Journal of Membrane Science* 533 (2017), 261–269.

²⁷ N. Nasrollahi, S. Aber, V. Vatanpour, N.M. Mahmoodi, Development of hydrophilic microporous PES ultrafiltration membrane containing CuO nanoparticles with improved antifouling and separation performance, *Materials Chemistry and Physics* 222 (2019), 338–350.

Na podstawie wyników zrealizowanych prac badawczych stwierdzono, że zastosowanie odpowiedniego stężenia PVP ogranicza tworzenie się niekorzystnych dla właściwości permeacyjnych makroporów, a sprzyja formowaniu się struktury gąbczastej (rys. 3 c i d), a także bardzo dobrze miesza się z PES i posiada wysoką rozpuszczalność w wodzie. Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych i analiz struktur wytworzonych materiałów stwierdzono, że odpowiednio porowate i asymetryczne membrany uzyskano z roztworów membranotwórczych o składzie 15%PES+5%PVP, homogenizowanych w temperaturze 60°C przez 24 godziny.

Analiza wielkości porów powierzchniowych

Podczas analizy powierzchni membran za pomocą SEM (rys. 4) dokonano pomiarów wielkości porów powierzchniowych na membranach, które zawierają 15%PES i 5% PVP oraz zostały wytworzone na bazie rozpuszczalnika DMF (temperatura mieszania roztworu membranotwórczego: 60°C; prędkość mieszania: 300 rpm; szybkość wylewania filmu polimerowego: 6 cm/s; kąpiel koagulacyjna: woda demineralizowana). Zakres wielkości porów powierzchniowych wytworzonych membran wynosi 1,68–2,83 µm. Oznacza to, że wytworzone materiały posiadają pory charakterystyczne dla membran mikrofiltracyjnych²⁸. Mogą więc być zaadoptowane do procesów oczyszczania ścieków (w tym usuwania mętności) oraz dezynfekcji oczyszczonej wody, gdyż mogą stanowić barierę dla bakterii, wirusów i pierwotniaków. Ponadto membrany mikrofiltracyjne mogą być też powszechnie stosowane w różnych procesach produkcyjnych, tj. zimna sterylizacja napojów i środków farmaceutycznych, rafinacja ropy naftowej czy klarowanie soków owocowych.



Rysunek 4. Zdjęcia SEM morfologii powierzchni membran polimerowych – pomiar porów

Podsumowanie

W ramach zrealizowanych prac opracowano koncepcję wytwarzania polimerowych materiałów filtracyjnych przeznaczonych do niskociśnieniowych procesów filtracji membranowej, tj. mikrofiltracja (MF). Na podstawie przeprowadzonej analizy literaturowej zaproponowano metodę mokrej inwersji faz oraz polietersulfon (PES) jako bazowy surowiec do wytwarzania membran. Badania nad opracowaniem koncepcji formowania półprzepuszczalnych materiałów filtracyjnych, przeznaczonych do niskociśnieniowych procesów membranowych wykazały, że przeprowadzenie PES do roztworu i jego homogenizacja wymaga zastosowania podwyższonej do 60°C temperatury oraz mieszania (300 rpm) przez 24 godziny. Otrzymanie odpowiedniej struktury membrany wymaga zastosowania substancji o właściwościach porotwórczych. W pracy stosowano polivinylopirolidon (PVP) oraz glikol propylenowy (GP). Ponadto badania wykazały, że najbardziej korzystne stężenia PES i PVP w roztworze membranotwórczym to odpowiednio 15% i 5% (w/w). Cienki film polimerowy

²⁸ M.K. Selatile, S.S. Ray, V. Ojijo, R. Sadiku, Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination, RSC Advances 8 (2018), 37915–37938.

uzyskiwano poprzez wylanie przygotowanych roztworów membranotwórczych z zastosowaniem automatycznego aplikatora. Badania morfologii i struktury wytworzonych materiałów filtracyjnych przeprowadzone z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały, że charakteryzują się one typową budową asymetryczną z wyraźną cienką warstwą naskórkową i strukturą kolumnową rozciągającą się od warstwy naskórkowej w dół przekroju poprzecznego. Średnice wytworzonych porów mieściły się w zakresie od 1,68 do 2,83 μm . Oznacza to, że wytworzone membrany mogą być stosowane w niskociśnieniowych procesach membranowych. Docelowo mogą znaleźć zastosowanie w wielu branżach przemysłowych, np. w procesach oczyszczania wody i ścieków, filtracji soków i napojów czy produkcji mleka.

Zaproponowane w pracy rozwiązania są powiązane ze strategią Unii Europejskiej dotyczącą racjonalnego wykorzystania zasobów wodnych i wdrażania wodooszczędnych technologii zgodnie z modelem gospodarki o obiegu zamkniętym.

Technologia produkcji biokomponentów zaawansowanych dla sektora paliwowego z wykorzystaniem niespożywczych materiałów celulozowych

Elżbieta Łastawiecka

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii

Wprowadzenie

Wraz z wyczerpywaniem się paliw kopalnych oraz dążeniem do neutralności klimatycznej poprzez zmniejszanie śladu węglowego i poprawy bezpieczeństwa gospodarczego przez dywersyfikację surowców energetycznych wykorzystywanych w transporcie stajemy przed potrzebą rozwoju alternatywnych źródeł energii. Pod tym względem waloryzacja alternatywnego surowca, którym jest odpadowa biomasa celulozowa oraz lignocelulozowa do cennych zaawansowanych biokomponentów dla sektora rafinerijno – petrochemicznego nabiera szczególnego znaczenia.

Przemysł biokomponentów w Polsce, jak również kierunki jego rozwoju, są kształtowane przez politykę Unii Europejskiej, a w szczególności – Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych (RED II i prognozowanych zmian w zapisach dyrektywy RED III). Dyrektywy określają cele zużycia odnawialnych źródeł energii w latach 2021–2030. Wprowadzają również wiele zmian w obszarze certyfikacji zrównoważonej produkcji biokomponentów. Producenci, wytwórcy czy dystrybutorzy paliw są zobowiązani do wprowadzania biokomponentów w oferowanych produktach.

Osiągnięcie celów wyznaczonych przez dyrektywę RED II, jakim jest udział zaawansowanych biopaliw do 2030 r. w wysokości przynajmniej 3,5% w paliwach stosowanych we wszystkich rodzajach transportu, jest w Polsce dużym wyzwaniem. W chwili obecnej udział biopaliw zaawansowanych w transporcie jest niski, a jego struktura bazuje w ok. 95 proc. na biopaliwach produkowanych z surowców rolnych. Są to bioetanol ze zbóż, głównie kukurydzy, oraz biodiesel, czyli estry metylowe wytwarzane przede wszystkim z krajowego oleju rzepakowego. W celu rozwój polskiego sektora paliw alternatywnych i dekarbonizacji transportu zgodnie z wymaganiami dyrektywy RED II niezbędny jest dalszy rozwój sektora paliw pochodzących z recyklingu, biopaliw gazowych oraz biokomponentów zaawansowanych.

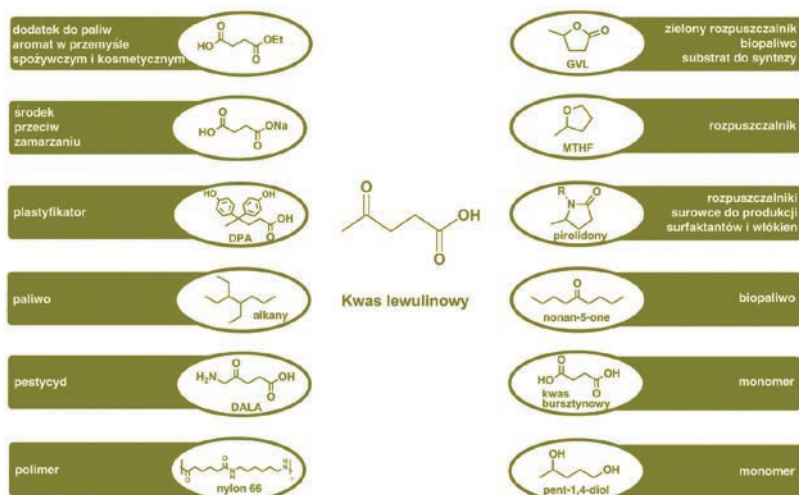
Przykładem takiego biokomponentu pozyskiwanego poprzez rozkład polisacharydów zawartych w biomacie jest kwas lewulinowy. Jest on substancją chemiczną o wielu zastosowaniach do dodatków do paliw po biochemikalia, ekologiczne rozpuszczalniki, biopolimery i bionawozy¹. Z tego względu określana jest mianem platformy chemicznej, a Departament Energii Stanów Zjednoczonych umieścił go w pierwszej dwunastce najcenniejszych produkowanych obecnie biochemikaliów².

¹ A. Morone, M. Apte, R.A. Pandey, Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015), 548.

² T.A. Werpy, J.E. Holladay, J.F. White, Top Value Added Chemicals from Biomass: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. "Pacific Northwest National Laboratory: Richland, WA, USA" 2004.

Udowodniono, że lewuliniany alkilowe mogą być z powodzeniem stosowane jako składniki mieszanek do paliw, wpływając na poprawę ich jakość przy jednoczesnym zmniejszeniu emisji zanieczyszczeń³. Jednocześnie stanowi prekursor γ -walerolaktonu, który ze względu na wykazywane atrakcyjne właściwości fizykochemiczne uważany jest również za atrakcyjny alternatywny dodatek do biopaliw i jednocześnie prekursor paliw węglowodorowych odpowiednich dla transportu lotniczego⁴.

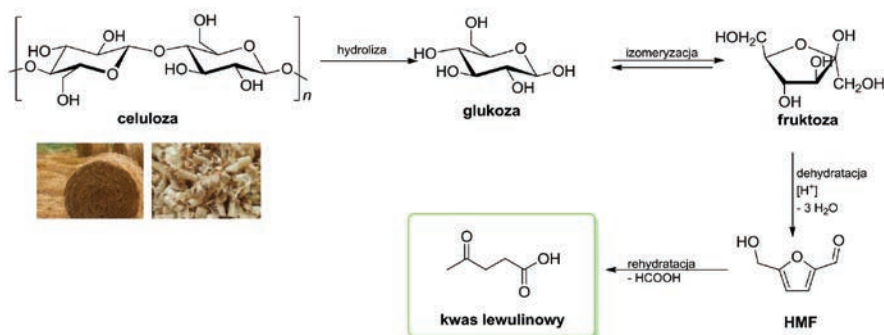
Kwas lewulinowy (LA), znany również jako kwas 4-oksowalerianowy lub kwas γ -oksowalerianowy) jest to krótkołańcuchowy kwas tłuszczowy o wzorze cząsteczkowym C₅H₈O₃. Jest on najprostszym przedstawicielem grupy γ -ketokwasów karboksylowych (rys. 1), charakteryzujący się dobrą rozpuszczalnością w: wodzie, etanolu, eterze, chloroformie i roztworach kwasów. Ma on temperaturę topnienia bliską pokojowej (33°C), temperaturę wrzenia 245–246°C oraz gęstość około 1,134 g/cm³⁵. Obserwowane w ostatnich latach coraz większe znaczenie i zastosowanie LA w przemyśle wynika z posiadania w swojej strukturze dwóch grup funkcyjnych ketonowej grupy karbonylowej (C=O) oraz grupy karboksylowej (COOH). Obecność ich umożliwia przekształcanie LA w szereg substancji chemicznych i wykorzystywanie ich w różnych gałęziach przemysłu, z czego szczególnie istotny jest jego potencjał jako półproduktu do produkcji biokomponentów paliwowych drugiej generacji⁶.



Rysunek 1. Wzór cząsteczki kwasu lewulinowego oraz przykłady jego zastosowania

- ³ (a) J.N. Appaturi, M. Selvaraj, J.R. Rajabathar, F. Khoerunnisa, S. Rigolet, T.J. Daou, P. Maireles-Torres, S.M. El-Bahy, Z.M. El-Bahy, E.P. Ng, Highly efficient non-microwave instant heating synthesis of hexyl levulinate fuel additive enhanced by sulphated nanosilica catalyst, *Microporous and mesoporous materials* 331 (2022), 111645; (b) D.A.B. Fuchineco, A.C. Heredia, S.M. Mendoza, E. Rodriguez-Castellon, Esterification of levulinic acid to methyl levulinate over Zr-MOF catalysts, *Chemical Engineering* 6 (2022), 26; (c) E. Canadell, J.H. Badia, E. Ramirez, C. Fite, M. Iborra, J. Tejero, Determination of thermodynamic properties for the esterification of levulinic acid with 1-butene, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 61 (2022), 8313.
- ⁴ (a) A. Frankiewicz, Przegląd metod otrzymania kwasu 4-oksopropanowego (lewulinowego) jako półproduktu w procesach biorafinerijnych, *Chemik* 70 (2016), 203; (b) I.T. Horváth, H. Mehdi V. Fabos, L. Boda, L.T. Mika, γ -Valerolactone-a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals, *Green Chemistry* 10 (2008), 238; (c) J. Q. Bond, D.M. Alonso, D. Wang, R.M. West, J.A. Dumesic Integrated Catalytic Conversion of γ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels, *Science* 327 (2010), 1110.
- ⁵ CRC handbook of chemistry and physics. Internet version 2005. D.R. Lide, editor, CRC Press/Taylor and Francis Group: Boca Raton, FL: CRC Press. 2005.
- ⁶ (a) D. Di Menno Di Bucchinico, Y. Wang, J. Buvat, Y. Pan, V. Casson Moreno, S. Leveueur, Catalytic esterification of levulinic acid into the biofuel n-butyl levulinate over nanosized TiO₂ particles, *Green Chemistry* 24 (2022), 614; (b) Y. Jing, Y. Guo, Q. Xia, X. Liu, Y. Wang, Catalytic production of value-added chemicals and liquid fuels from lignocellulosic biomass, *Chem* 5 (2019), 2520.

Synteza kwasu lewulinowego odbywać się może poprzez odwodnienie cukrów (monosacharydów, polisacharydów lub biomasy lignocelulozowej) w środowisku kwaśnym w podwyższonej temperaturze⁷. Spośród nich najatrakcyjniejszą i najekonomiczniejszą jest kwaśna hydroliza biomasy lignocelulozowej. Proces ten obejmuje obróbkę biomasy roztworem kwasu (tj. kwas chlorowodorowy, kwas siarkowy(VI) lub kwas ortofosforowy) w wysokiej temperaturze i ciśnieniu w celu rozbicia celulozy i hemicelulozy na składowe cukry. Powstałe heksozy są następnie dehydratowane do nietrwałego 5-hydroksymetylofurfuralu, który w warunkach reakcji rozpada się na kwas mrówkowy i kwas lewulinowy (rys. 2)^{6a}.



Rysunek 2. Schemat syntezy LA metodą hydrolizy biomasy lignocelulozowej

Komercyjna produkcja kwasu lewulinowego wykorzystująca metodę autoklawową i skrobię w roli substratu rozpoczęła się w latach 40. w Stanach Zjednoczonych⁸. Na rynku europejskim jako pierwsza komercyjną bioprodukcję kwasu lewulinowego, z zastosowaniem ciągłego procesu produkcyjnego, rozpoczęła w 2015 roku włoska firma GFBiochemicals⁹. Wartość globalnego rynku kwasu lewulinowego w 2020 r. została oszacowana na 21,3 mln USD. Co więcej, przewiduje się, że w obliczu kryzysu na rynku paliw kopalnych związanych z sytuacją klimatyczną i geopolityczną jego szacunkowa wartość do 2027 r. osiągnie 49,2 mln USD¹⁰.

Chociaż w ostatnim latach osiągnięto znaczny postęp w produkcji LA z biomasy pozwalający na osiągnięcie wydajności do 70% LA w oparciu o zawartość heksozy w zastosowanym materiale¹¹, to niestety ma ona wciąż swoje ograniczenia i wady. Zaliczyć do nich można koszt surowca, koszt sprzętu, niską wydajność LA z powodu niepożądanych reakcji ubocznych, trudności w efektywnym odzyskiwaniu produktu, koszt odzysku katalizatora, nieefektywność energetyczną i ekonomię procesu. W tym kontekście badania nad tą technologią pozwalającą na konwersję niespożywczych materiałów celulozowych do biopaliw drugiej generacji, tj. kwas lewulinowy, które zostaną zaprezentowane w monografii, są kluczowe w sprostaniu wyzwaniom transformacji energetycznej oraz mogą posłużyć do poszerzenia polskiej bazy surowcowej materiałów odnawialnych.

⁷ C. Chang, P. Cen, X. Ma, Levulinic acid production from wheat straw, *Bioresource Technology* 98 (2007), 1448.

⁸ W.W. Moyer, Preparation of levulinic acid. 1940, USA Patent US2270328A.

⁹ G. Ondrey, Commercial-scale production for bio-based levulinic acid, *Chemical Engineering* 122 (2015), 11.

¹⁰ Levulinic Acid-Global Market Trajectory & Analytics, raport 2020, Global Industry Analysts, Inc.

¹¹ (a) S.W. Fitzpatrick Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials 1995, USA Patent US5608105A; (b) W.A. Farone, J. Cuzens, Method for the production of levulinic acid and its derivatives 2000, US Patent US6054611A.

Część eksperymentalna

Analiza ilościowa i jakościowa procesu była przeprowadzona z wykorzystaniem spektrometru magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) Bruker Ascend (500 MHz). Analizę próbek przeprowadzono poprzez rejestrację widm ^1H oraz ^{13}C NMR z zastosowaniem mieszaniny $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$ w stosunku 9:1 jako rozpuszczalnika. Przesunięcia chemiczne (δ) zostały podane w ppm. W przypadku reakcji z zastosowaniem soli żelaza bezpośrednia analiza z zastosowaniem techniki NMR okazała się być niemożliwa, co wynikało z oddziaływania soli z polem magnetycznym i w konsekwencji niezadawalającą jakością uzyskanych widm. Z tego względu niezbędnym okazało się opracowanie procedury preparatyki próbki umożliwiającej usuwanie jonów żelaza z mieszaniny reakcyjnej. W naszym przypadku jony Fe^{3+} usunięte zostały efektywnie poprzez zastosowanie kwaśnej żywicy jonowymiennej Amberlite® IRC120 H. Zastosowane rozpuszczalniki i odczynniki były używane bez wcześniejszego oczyszczania. Dodatkowo wszystkie z nich były handlowo dostępne. Wszystkie reakcje hydrolizy kwaśnej zarówno glukozy, jak i biomasy lignocelulozowej były przeprowadzane w 10 ml szklanych ampułach reakcyjnych szczelnie zamkniętych aluminiową nasadką zaciskową z septą PTFE/silikon, co umożliwiło przeprowadzenie reakcji w podwyższonym ciśnieniu i pobieranie próbek do analizy w trakcie reakcji bez jej rozszczelnienia.

Ogólna procedura optymalizacja temperatury i stężenia katalizatora kwasowego: W szklanej ampule reakcyjnej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 300 mg (1,665 mmola) glukozy oraz 2,7 mL kwasu siarkowego(VI) w różnych stężeniach ($\text{C}_1=0,5 \text{ mol/dm}^3$, $\text{C}_2=1 \text{ mol/dm}^3$, $\text{C}_3=1,5 \text{ mol/dm}^3$ i $\text{C}_4=2 \text{ mol/dm}^3$). Tak przygotowana ampula reakcyjna została szczelnie zamknięta aluminiową nasadką zaciskową z septą PTFE/silikon i ogrzewana przez 24 godziny w temperaturze wynoszącej odpowiednio 120°C , 140°C lub 160°C . Określenie poziomu konwersji glukozy i wydajności LA zostało wykonane na podstawie analizy uzyskanych widm ^1H NMR.

Ogólna procedura badania wpływu dodatków na konwersję glukozy do LA przeprowadzona w obecności homogenicznych katalizatorów kwasowych: W szklanej ampule reakcyjnej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 300 mg (1,665 mmola) glukozy oraz 300 mg (100% wagowych względem substratu) dodatku soli nieorganicznej (CuSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NaCl lub FeCl_3). Do powstałej mieszaniny dodano 2,7 mL kwasu (HCl lub H_2SO_4) o stężeniu $1,5 \text{ mol/dm}^3$. Tak przygotowana ampula reakcyjna została szczelnie zamknięta aluminiową nasadką zaciskową z septą PTFE/silikon i ogrzewana przez 4 godziny w temperaturze 140°C . Określenie poziomu konwersji glukozy i wydajności LA zostało wykonane na podstawie analizy uzyskanych widm ^1H NMR.

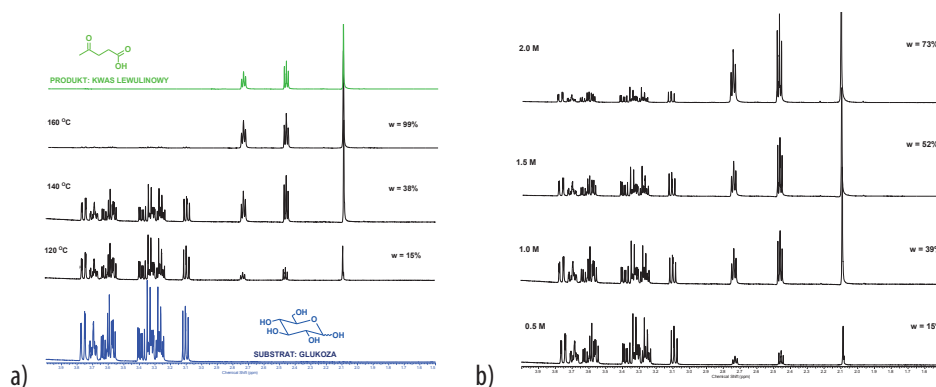
Ogólna procedura badania wpływu dodatków na konwersję glukozy do LA przeprowadzona w obecności heterogenicznego katalizatora: W szklanej ampule reakcyjnej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 300 mg (1,665 mmola) glukozy oraz 300 mg (100% wagowych względem substratu) dodatku soli nieorganicznej (CuSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NaCl lub FeCl_3). Do powstałej mieszaniny dodano 300 mg (100% wagowych względem substratu) żywicy jonowymiennej Amberlite IR-120® H oraz 2,4 ml wody destylowanej. Tak przygotowana ampula reakcyjna została szczelnie zamknięta aluminiową nasadką zaciskową z septą PTFE/silikon i ogrzewana przez 4 godziny w temperaturze 140°C . Określenie poziomu konwersji glukozy i wydajności LA zostało wykonane na podstawie analizy uzyskanych widm ^1H NMR.

Procedura hydroliza biomasy lignocelulozowej do LA: W szklanej ampule reakcyjnej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 500 mg biomasy lignocelulozowej, tj. siano lub wióry sosnowe (po rozdrobnieniu do cząstek o wielkości 0,1–0,2 mm) oraz 300 mg (100% wagowych względem substratu) soli FeCl₃. Do powstałej mieszaniny dodano katalizator: 2,7 mL kwasu siarkowego(VI) lub chlordodorowego o stężeniu 1,5 mol/dm³ lub 300 mg żywicy jonowymiennej Amberlite IR-120® H i 2,4 ml wody). Tak przygotowana ampula reakcyjna została szczelnie zamknięta aluminiową nasadką zaciskową z septą PTFE/silikon i ogrzewana przez 4 godziny w temperaturze 140°C. Określenie poziomu konwersji glukozy i wydajności LA zostało wykonane na podstawie analizy uzyskanych widm ¹H NMR.

Wyniki

Mając to na uwadze, że kwas lewulinowy jest jedną z najbardziej obiecujących organicznych bioplatform chemicznych oraz półproduktem do syntezy paliw, chemikaliów i polimerów, za cel przeprowadzanych badań postawiliśmy sobie optymalizację procesu jego pozyskiwania z biomasy lignocelulozowej. W niniejszych badaniach za zasadne uznano przeprowadzenie na wstępie optymalizacji ostatniego i jednocześnie kluczowego etapu pozyskiwania LA, którym jest dehydratacja glukozy. Optymalizacja ta obejmowała takie parametry jak warunki reakcji, rodzaj i ilość katalizatora oraz wpływ dodatków. A wśród dostępnych technik analitycznych¹² za optymalną metodę, umożliwiającą zidentyfikowanie i ilościowe określenie zawartości różnych związków chemicznych obecnych w mieszaninie reakcyjnej, uznana została technika NMR.

W pierwszym etapie w celu optymalizacji temperatury zdecydowano się na przeprowadzenie serii reakcji z zastosowaniem glukozy w roli substratu i kwasemu siarkowego(VI) o stężeniu 0,5 mol/dm³ w roli katalizatora homogenicznego w trzech temperaturach, tj. 12°C, 14°C oraz 16°C. Uzyskane wyniki zobrazowane zostały na poniższych widmach (rys. 3a).



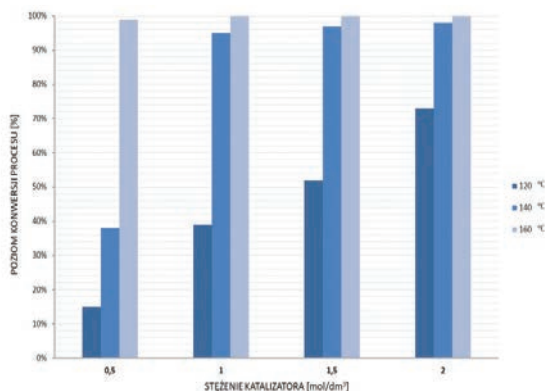
Rysunek 3. Widma ¹H NMR (zakres 1,5–4 ppm) mieszanin poreakcyjnych po upływie 24 godzin obrazujących zależność stopnia konwersji glukozy do kwasu lewulinowego od: (A) temperatury procesu; (B) stężenia kwasu siarkowego(VI)

Analiza mieszaniny reakcyjnej po 24 godzinach ogrzewania w temperaturze 140°C wykazała, że reakcja przebiegła w sposób selektywny, dając LA z wydajnością 38%. Obniżenie temperatury o 20°C spowodowało

¹² W. Hou, Q. Zhao, L. Liu, Selective conversion of chitin to levulinic acid catalyzed by ionic liquids: distinctive effect of N-acetyl groups, Green Chemistry 22 (2020), 62.

spadek wydajności do 15%. Natomiast podwyższenie temperatury do 160°C pozwoliło na otrzymanie oczekiwanego produktu w sposób ilościowy.

Na tym etapie badań zbadany został również wpływ stężenia katalizatora, którym był kwas siarkowy(VI) na przebieg dehydratacji glukozy do kwasu lewulinowego w temperaturze 120°C (rys. 3b). Uzyskane wyniki wykazały ścisłą korelację wydajności ze stężeniem użytego kwasu. W badaniach wykorzystywano kwas siarkowy(VI) w czterech stężeniach: 0,5, 1, 1,5 oraz 2 mol/dm³. Dla najniższego stężenia katalizatora wydajność wyniosła tylko 15%. Z kolei wykorzystanie kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1 mol/dm³ pozwoliło zwiększyć wydajność do 39%. Przy dwóch najwyższych stężeniach wydajność wynosiła 52% i 73%. Analogiczne reakcje prowadzone w temperaturze 140°C pozwoliły na uzyskanie znacznie lepszych wydajności kwasu lewulinowego, gdzie już przy stężeniu katalizatora 1 mol/dm³ obserwowana była wydajność wynosząca 95% (rys. 4).



Rysunek 4. Zależność wydajności LA od temperatury i stężenia katalizatora po 24 godzinach

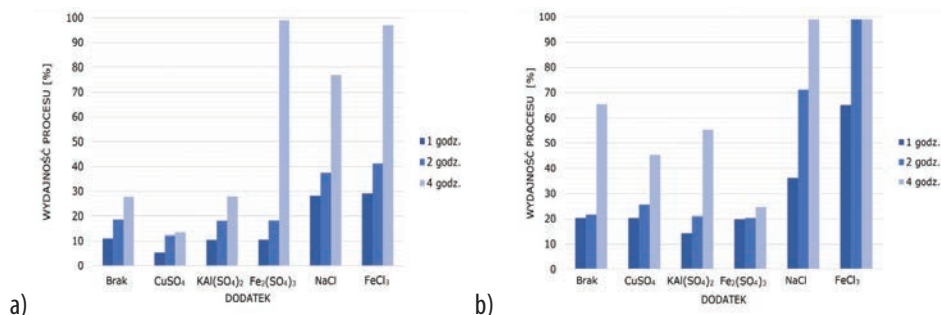
Wykorzystanie kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1,5 mol/dm³ pozwoliło na otrzymanie LA z wydajnością 97%, a zastosowanie najwyższego stężenia pozwoliło na zwiększenie wydajności o 1%. W przypadku reakcji przeprowadzonych w najwyższej temperaturze (160°C) proces pozwolił na osiągnięcie 99% wydajności już przy wykorzystaniu 0,5 mol/dm³ H₂SO₄ oraz 100% wydajności przy stężeniu wynoszącym 1 mol/dm³. Natomiast podwyższenie stężeń katalizatora do 1,5 mol/dm³ oraz 2 mol/dm³ wpływało na pojawienie się produktów ubocznych, wpływając na obniżenie wydajności docelowego produktu, którym jest LA. Obniżenie to było efektem tworzenia się większej ilości humin oraz zdolności LA do przekształcania się w α -angelica lakton w temperaturze 160°C¹³. Biorąc pod uwagę powyższe wyniki ustalono, że optymalnymi warunkami dla prowadzenia katalitycznego odwadniania glukozy do kwasu lewulinowego jest temperatura 140°C oraz stężenie katalizatora wynoszące 1,5 mol/dm³.

Jak powszechnie wiadomo, na efektywność oraz selektywność procesu konwersji węglowodanów do LA oprócz katalizatora pozytywny wpływ może mieć zastosowanie różnego typu dodatków^{12,14}. Z tego względu

¹³ J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited, *Green Chemistry* 12 (2010), 539.

¹⁴ S. Kang, J. Fu, G. Zhang, From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 94 (2018), 340.

następny etap obejmował weryfikację wpływu dodatków takich jak NaCl, CuSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oraz FeCl_3 na szybkość konwersji glukozy i wydajność LA. W tym celu do mieszaniny reakcyjnej dodawano wybrane sole w ilości równowagowej do ilości substratu, a próbki do analizy pobierano po upływie 1, 2 oraz 4 godz. od rozpoczęcia ogrzewania w temperaturze 140°C . Analizie poddano jednocześnie wpływ katalizatora poprzez przeprowadzenie serii analogicznych reakcji przy zastosowaniu w roli katalizatora 1,5 M roztwór H_2SO_4 lub HCl bądź kwaśnej żywicy jonowymienniej Amberlite® IRC120 H. Uzyskane wyniki z katalizatorami homogenicznymi zostały zebrane i przedstawione na rys. 5.



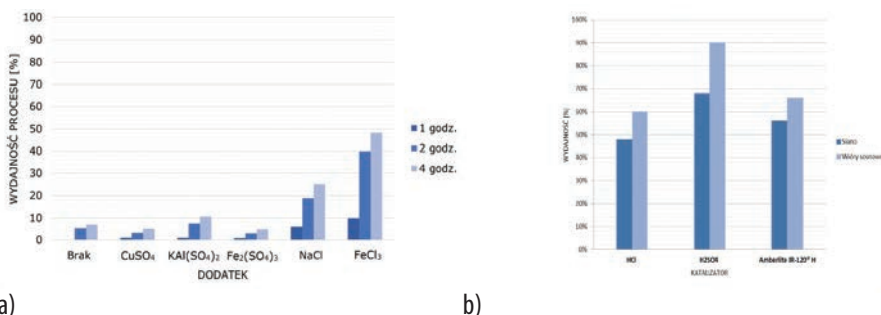
Rysunek 5. Porównanie wpływu dodatków na konwersję glukozy do LA przy zastosowaniu w roli katalizatora (a) H_2SO_4 oraz (b) HCl

Analiza uzyskanych wyników wykazała, że reakcje prowadzone z dodatkiem chlorków przebiegły najefektywniej. W stosunku do reakcji prowadzonej bez żadnych dodatków znaczny wpływ na szybkość reakcji był już widoczny po upływie 1 godz. od rozpoczęcia ogrzewania. W przypadku zastosowania kwasu siarkowego(VI) użycie NaCl pozwoliło na osiągnięcie 28% wydajności syntezy LA, podczas gdy ta reakcja prowadzona bez dodatku zachodziła z wydajnością tylko 11%. Co ciekawe, dodatek FeCl_3 dał porównywalny efekt do NaCl, osiągając 29% wydajności. Porównywalne wartości obie sole osiągnęły również po upływie 2 godz. (NaCl – 37,5%, a FeCl_3 – 41%). Natomiast większe różnice we wpływie dodatków na reakcje obserwowane były po upływie 4 godz. od rozpoczęcia ogrzewania. Dzięki dodatkowi FeCl_3 możliwe było osiągnięcie wydajności na poziomie 97%, podczas gdy w reakcji z NaCl wynosiła 77%, a bez żadnych dodatków tylko 28%. Również bardzo dobry rezultat otrzymano w reakcji z $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ przy prowadzeniu procesu przez 4 godz. Wydajność tej reakcji wyniosła 99%, co jest najwyższym wynikiem z tej serii reakcji. Ałun glinowo-potasowy był natomiast solą, której wpływ na szybkość przebiegu reakcji był nieznaczny. Z badań wynika, że wydajności tej reakcji są zbliżone do wartości obserwowanych w reakcji wzorcowej i wynoszą odpowiednio 10%, 18% i 28% (1 – 4 godz.). Jediną z analizowanych soli, której obecność wywiera negatywny wpływ na przebieg badanej reakcji, jest CuSO_4 . Po 4 godz. katalicznego odwadniania glukozy udało się otrzymać wydajność na poziomie jedynie 13%.

Kwas chlorowodorowy w reakcji dehydratacji glukozy do LA okazał się być efektywniejszym katalizatorem w porównaniu z testowanym kwasem siarkowym(VI), dając po upływie 1 godz. produkt z wydajnością 20% w porównaniu z 11% wydajnością dla H_2SO_4 , a po upływie 4 godz. 65%. Uzyskane wyniki z zastosowaniem HCl w roli katalizatora oraz dodatków nieorganicznych zostały przedstawione na rys. 5b. Analogicznie do H_2SO_4 i w tym przypadku najwyższe wydajności otrzymywano, stosując w roli dodatków chlorki

(NaCl, FeCl₃). Spośród testowanych chlorków bardziej optymalnym okazał się FeCl₃, w przypadku którego już po upływie 1 godz. od rozpoczęcia ogrzewania osiągnięta została wydajność 65%, a po 2 godz. niemalże 100%, podczas gdy reakcja prowadzona bez dodatków osiągnęła w analogicznym czasie trwania reakcji 20% i 22%. Również NaCl wywierał korzystny wpływ na szybkość reakcji, o czym świadczą otrzymane wyniki: 36%, 71% i 99% odpowiednio po 1, 2 i 4 godzinach.

Dodatkowo w celach porównawczych zostały przeprowadzone analogiczne eksperymenty z katalizatorem heterogenicznym, którym była kwaśna żywica jonowymienna Amberlite IR-120® H. Jak można zaobserwować na poniższym rysunku 6a, proces przebiega znacznie mniej wydajnie niż z zastosowaniem katalizatorów homogenicznych.



Rysunek 6. (a) Porównanie wpływu dodatków na konwersję glukozy do LA przy zastosowaniu żywicy jonowymiennej Amberlite IR-120® H w roli katalizatora; (b) wydajność syntezy LA z biomasy lignocelulozowej

Analogicznie jak w poprzednich seriach – najkorzystniejszy wpływ na efektywność procesu wywierały chlorki. W zaprezentowanym zestawieniu najkorzystniejszy wpływ na wydajność kwasu lewulinowego wykazał FeCl₃, zwiększając ją pięciokrotnie w porównaniu z reakcją wzorcową.

Po przeprowadzonej optymalizacji podjęta została próba zagospodarowanie surowców o charakterze odpadowym, które spełniają podstawę prawną dyrektywy RED II dotyczącą surowców wykorzystywanych do produkcji biopaliw do syntezy kwasu lewulinowego. Jako celowe uznane zostało wykorzystanie w tym celu frakcji biomasy odpadów nienadającej się do wykorzystania w łańcuchu żywnościowym ludzi i zwierząt. Z tego względu jako baza surowcowa do syntezy LA zostały wyselekcjonowane dwa źródła biomasy lignocelulozowej, tj. siano oraz wióry sosnowe. Przeprowadzone procesy prowadzone zostały w wyznaczonej uprzednio optymalnej temperaturze 140°C oraz z zastosowaniem dodatku FeCl₃, a uzyskane wyniki zostały przedstawione na rys. 6b. Ponieważ udział procentowy poszczególnych składników w budowie biomasy roślinnej różni się w zależności od wybranego biokomponentu, z tego względu zaprezentowany wykres przedstawia wydajności procentowe otrzymanego LA obliczone w oparciu o zawartość polisacharydów w zastosowanym materiale¹⁵.

W reakcji z zastosowaniem jako surowca siano, które zostało poddane uprzednio rozdrobieniu do cząstek o wielkości 0,1–0,2 mm, najlepszą wydajność wynoszącą 68% udało się uzyskać w przypadku

¹⁵ T. Mirowski, Wykorzystanie biomasy na cele grzewcze a ograniczenie emisji zanieczyszczeń powietrza z sektora komunalno-bytowego, Rocznik Ochrona Środowiska 18 (2016), 466.

zastosowania H_2SO_4 w roli katalizatora. Reakcje z wykorzystaniem HCl i Amberlite IR-120® H pozwoliły również na otrzymanie oczekiwanego produktu, jednakże z niższymi wydajnościami wynoszącymi odpowiednio 48% i 56%.

W drugiej serii reakcji porównany został wpływ zastosowanego katalizatora na efektywność konwersji heksoz zawartych w odpadach pochodzących z gospodarki leśnej, którymi są wióry sosnowe. W przypadku poddania ich kwaśnej hydrolizie okazały się one być substratem dającym kwas lewulinowy w sposób bardziej efektywny. Również w tym przypadku proces przeprowadzony z H_2SO_4 pozwolił na uzyskanie LA z najwyższą wydajnością dochodzącą do 90%. Natomiast najmniej wydajnie przebiegła hydroliza wiórów sosnowych przy użyciu HCl, w której LA został zsyntetyzowany z wydajnością tylko 48%. W przypadku obydwu materiałów odpadowych zaskakująco dobre wyniki uzyskane były w reakcjach z zastosowaniem żywicy Amberlite IR-120® H, która w przypadku dehydratacji wzorcowej glukozy dawała znacznie gorsze wyniki niż katalizatory homogeniczne.

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że niezależnie od zastosowanego układu katalitycznego dodatek chlorku żelaza(III) znacząco zwiększa szybkość katalitycznej dehydratacji glukozy do kwasu lewulinowego będącego cennym dodatkiem petrochemicznym oraz związkiem zaliczanym do chemikaliów o wysokiej wartości dodanej. Opracowane na etapie optymalizacji procesu konwersji glukozy do LA warunki reakcji pozwoliły na syntezę docelowego kwasu lewulinowego z biomasy lignocelulozowej, tj. siano lub wióry sosnowe z wydajnością odpowiednio 68% i 90%. Najlepsze wyniki w przypadku obydwu typów biomasy uzyskiwane były przy zastosowaniu w roli katalizatora kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $1,5 \text{ mol/dm}^3$. Zaprezentowana technologia konwersji niespożywczych materiałów celulozowych do biopaliwa drugiej generacji, którym jest kwas lewulinowy, pozwala na poprawę efektywności procesu, przekładając się na poprawę ekonomii, obniżenie kosztów sprzętu oraz zwiększenie efektywności energetycznej.

Gospodarka wodorowa o obiegu zamkniętym i jej wyzwania

Joanna Rymarczyk, Izabela Stępińska

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Tele- i Radiotechniczny

Wprowadzenie

Paliwa kopalne zdominowały światowy system energetyczny, odpowiadając za ponad 80% całkowitego zapotrzebowania na energię pierwotną i trzy czwarte globalnej emisji gazów cieplarnianych¹. Aby ograniczyć efekt globalnego ocieplenia, konieczne są nowe, strategiczne perspektywy dotyczące nowatorskich alternatyw dla ekspansji paliw kopalnych w celu osiągnięcia neutralności klimatycznej. Produkcja zielonego wodoru, czyli produkowanego w sposób neutralny dla klimatu, to obiecująca droga do szybkiej i skutecznej reakcji na zmiany klimatyczne. Zielony wodór to czyste paliwo produkowane z wykorzystaniem wody i odnawialnych źródeł energii (OZE)². Dzięki dziesięcioleciom postępu technologicznego, opartego na dotacjach, energia słoneczna i wiatrowa stała się opłacalnym źródłem energii w większości krajów świata. Kluczowe znaczenie ma również pozyskiwanie wodoru z odpadów poprzemysłowych lub komunalnych (biomasa, ścieki).

Ze względu na atrakcyjne, różnorodne zastosowania wodoru oraz konieczność redukcji emisji dwutlenku węgla (dekarbonizacji), wodór jest obszarem priorytetowym dla rozwoju czystej energii. Pod koniec 2019 roku Międzynarodowa Agencja Energii Odnawialnej (IRENA – *The International Renewable Energy Agency*) opublikowała raport, z którego wynika, że wodór jako nośnik energii odnawialnej może odgrywać kluczową rolę w przyszłym, zrównoważonym systemie energetycznym. Produkcja wodoru stanęła jednak przed wieloma poważnymi wyzwaniami związanymi z wdrażaniem gospodarki o obiegu zamkniętym, takimi jak: kwestie związane z gospodarką odpadami, ograniczeniami infrastrukturalnymi, kosztami, bezpieczeństwem i ochroną środowiska.

W celu zwiększenia możliwości ekologicznej produkcji wodoru prowadzone są wciąż prace nad wykorzystaniem innych źródeł energii (słonecznej, wiatrowej, jądrowej) czy produkcji wodoru z biomasy (biometanu) lub z innych odpadów produkcyjnych.

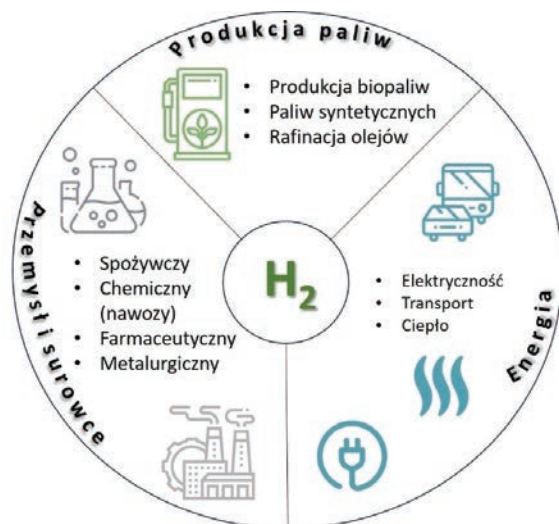
W pracy przedstawiono ścieżki produkcji wodoru, kluczowe wyzwania związane z jej wdrożeniem na dużą skalę oraz możliwości, które stoją przed produkcją wodoru w systemie gospodarki o obiegu zamkniętym.

Zastosowanie wodoru

Wodór dzięki swoim zaletom takim jak wysoka energia spalania i brak emisji szkodliwych produktów spalania stanowi podsatwę tzw. gospodarki wodorowej, która ma na celu doprowadzenie do zastosowania wodoru we wszystkich obszarach aktywności człowieka. Sektory przemysłowe, które wykorzystują wodór, przedstawiono na rys. 1.

¹ <https://kpmpg.com/us/en/articles/2023/statistical-review-world-energy-2023.html>.

² Q. Hassan, A.M. Abdulateef, S.A. Hafedh, A. Al-samari, J. Abdulateef, A.Z. Sameen, H.M. Salman, A.K. Al-Jiboory, S. Wieteska, M. Jaszczur, Renewable energy-to-green hydrogen: a review of main resources routes, processes and evaluation, *International Journal of Hydrogen Energy* 48/46 (2023), 17383–17408.



Rysunek 1. Zastosowanie wodoru

Obecnie wykorzystanie wodoru zdominowane jest głównie przez przemysł chemiczny i petrochemiczny³. W przemyśle naftowym wodor stosowany jest w takich procesach jak rafinacja ropy naftowej⁴, mająca na celu podniesienie liczby oktanowej paliwa czy hydrokraking, w wyniku którego z ciężkich frakcji ropy naftowej otrzymuje się gaz płynny, benzynę i frakcje olejowe. W przemyśle chemicznym wodor jest wykorzystywany przy produkcji amoniaku^{5,6}, który w dużej mierze używany jest do wytwarzania nawozów sztucznych, produkcji metanolu, chlorowodoru i kwasu solnego. W metalurgii coraz częściej przy produkcji stali zamiast koksu stosuje się wodor⁷. Wodor stosowany jest również jako niezbędny składnik przy produkcji metali specjalnych i półprzewodników⁸. Stosowany jest również bezpośrednio w procesach produkcyjnych, na przykład palniki wodorowo-tlenowe wykorzystywane są podczas cięcia oraz spawania metali.

Wodor znalazł również zastosowanie w przemyśle spożywczym, wykorzystywany jest do uwodornienia nienasyconych kwasów tłuszczowych w oleju roślinnym⁹, jak również do ochrony żywności przed zepsuciem (dodatek E949)¹⁰.

³ N. Rambhujun, M.S. Salman, T. Wang, C. Prathana, P. Sapkota, M. Costalin, Q. Lai, K.-F. Aguey-Zinsou, Renewable hydrogen for the chemical industry, *MRS Energy & Sustainability* 7/33 (2020), 1–16.

⁴ I. Moradpoor, S. Syri, A. Santasalo-Aarnio, Green hydrogen production for oil refining – Finnish case, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 175 (2023), 113159.

⁵ L. Wang, M. Xia, H. Wang, K. Huang, C. Qian, C.T. Maravelias, G.A. Ozin, Greening ammonia toward the solar ammonia refinery, *Joule* 2/6 (2018), 1055–1074.

⁶ A. Banerjee, B.D. Yuhas, E.A. Margulies, Y. Zhang, Y. Shim, M.R. Wasielewski, M.G. Kanatzidis, Photochemical nitrogen conversion to ammonia in ambient conditions with FeMoS-chalcogenides, *Journal of the American Chemical Society* 137/5 (2015), 2030–2034.

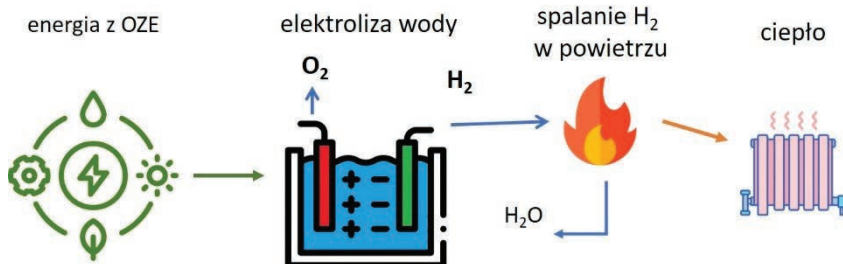
⁷ J. Tang, M.-S. Chu, F. Li, C. Feng, Z.-G. Liu, Y.-S. Zhou, Development and progress on hydrogen metallurgy, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 27 (2020), 713–723.

⁸ M. Stutzmann, J. Chevallier, *Hydrogen in Semiconductors*, Elsevier B.V., North Holland 1991.

⁹ J.W. King, R.L. Holliday, G.R. List, J.M. Snyder, Hydrogenation of vegetable oils using mixtures of supercritical carbon dioxide and hydrogen, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78/2 (2001), 107–113.

¹⁰ Y.C. Sezer, M. Bulut, G. Boran, D. Alwazeer, The effects of hydrogen incorporation in modified atmosphere packaging on the formation of biogenic amines in cold stored rainbow trout and horse mackerel, *Journal of Food Composition and Analysis* 112 (2022), 104688.

W branży motoryzacyjnej wodór może być wykorzystany na dwa sposoby jako paliwo, które ulega spalaniu w silniku lub w ogniwoch paliwowych, które zamieniają energię chemiczną na elektryczną, która z kolei napędza silnik elektryczny^{11,12}. Ogniwa wodorowe, oprócz zastosowania w autach osobowych czy transporcie zbiorowym, znajdują szerokie zastosowanie w bateriach dla urządzeń przenośnych (telefony komórkowe, laptopy, inteligentne zegarki) oraz w energetyce przy produkcji energii do generatorów¹³.



Rysunek 2. Wodór jako źródło energii elektrycznej i ciepła

Wodór może być również źródłem energii elektrycznej i ciepła w mieszkalnictwie¹⁴. Technologia wodorowa w kotłach gazowych efektywnie wykorzystuje istniejącą infrastrukturę gazu ziemnego i opiera się na sprawdzonej gazowej technice kondensacyjnej. Schemat uzyskania energii cieplnej ze spalania wodoru otrzymanego z procesu elektrolizy wody i z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii zaprezentowano na rys. 2. Największy potencjał zastosowania kotłów wodorowych występuje w budynkach wielorodzinnych i przemysłowych, zwłaszcza w gęsto zaludnionych miastach. Długoterminowe perspektywy zakładają jednak bezpośrednie wykorzystanie wodoru również w przydomowych instalacjach wodorowych.

W energetyce wodór jest jedną z wiodących opcji magazynowania energii odnawialnej, a wodór i amoniak można wykorzystać w turbinach gazowych w celu zwiększenia elastyczności systemu elektroenergetycznego.

Wodór w gospodarce o obiegu zamkniętym

Metody produkcji wodoru

Wodór można syntetyzować z różnych zasobów, od paliw kopalnych po energię jądrową, biomasę i odnawialne źródła energii. W zależności od użytych zasobów i technologii stosowanych przy produkcji wodoru stosuje się oznaczenia kolorem informujące o poziomie emisyjności CO₂ do atmosfery^{15,16}. Przegląd obecnych, globalnych ścieżek produkcji wodoru z różnych źródeł energii przedstawiono na rys. 3. W literaturze spotyka się takie określenie jak wodór szary, brązowy, niebieski, turkusowy, zielony czy różowy.

¹¹ B.C. Tashie-Lewis, S.G. Nnabuife, Hydrogen production, distribution, storage and power conversion in a hydrogen economy – a technology review, *Chemical Engineering Journal Advances* 8 (2021), 100172.

¹² M. Gurz, E. Baltacıoğlu, Y. Hames, K. Kaya, The meeting of hydrogen and automotive: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 42/36 (2017), 23334–23346.

¹³ L. Fan, Z. Tu, S.H. Chan, Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: a review, *Energy Reports* 7 (2021), 8421–844.

¹⁴ P.E. Dodds, I. Staffell, A.D. Hawkes, F. Li, P. Grunewald, W. McDowall, P. Ekins, Hydrogen and fuel cell technologies for heating: a review, *International Journal of Hydrogen Energy* 40/5 (2014), 2065–2083.

¹⁵ M. Hermesmann, T.E. Müller, Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly hydrogen production in transforming energy systems, *Progress in Energy and Combustion Science* 90 (2022), 100996.

¹⁶ C.L. Eh, A.N.T. Tiong, J. Kansedo, C.H. Lim, B.S. How, W.P.Q. Ng, Circular hydrogen economy and its challenges, *Chemical Engineering Transactions* 94 (2022), 1273–1278.



Rysunek 3. Ścieżki produkcji wodoru z różnych źródeł energii

Wodór uważany jest za czystą energię przyszłości, ale obecnie około 80% światowej produkcji wodoru wykorzystuje paliwa kopalne¹⁷. Mówimy wówczas o produkcji tzw. wodoru **szarego lub brązowego**, której towarzyszy wysoka emisja gazów cieplarnianych do atmosfery. Wodór szary otrzymywany jest z węglowodorów kopalnych, najczęściej z gazu ziemnego, węgla kamiennego (brunatnego – wodór brązowy), jak również niektórych frakcji odpadowych przerobu ropy naftowej.

Najczęściej wykorzystywanym surowcem do produkcji wodoru jest gaz ziemny, którego głównym składnikiem jest metan. Dlatego proces wytwarzania gazów syntezowych jest często nazywany parowym reformowaniem metanu (SMR – *Steam Methane Reforming*)¹⁸. Reforming parowy gazu ziemnego jest obecnie najpopularniejszą (ok. 48 % całkowitej produkcji wodoru na świecie¹⁹) i najtańszą metodą produkcji wodoru, ale jednocześnie odznacza się bardzo wysoką emisyjnością CO₂.

Proces SMR zachodzi w temperaturze 700–1100°C i pod ciśnieniem 3–35 barów. W pierwszym etapie w obecności katalizatora metalicznego para wodna reaguje z metanem, tworząc gaz syntezowy złożony z tlenku węgla i wodoru. Typowymi katalizatorami heterogenicznymi są nikiel²⁰ i stopy metali szlachetnych, takie jak Ni/Au, Ni/Al₂O₃²¹ lub Ru/ZrO₂²². Ciepło potrzebne do procesu silnie endotermicznego, dostarczane jest poprzez

¹⁷ M. Younas, S. Shafique, A. Hafeez, F. Javed, F. Rehman, An overview of hydrogen production: current status, potential, and challenges, *Fuel* 316 (2022), 123317.

¹⁸ L. Garcia, Hydrogen production by steam reforming of natural gas and other nonrenewable feedstocks, Editors: V. Subramani, A. Basile, T.N. Veziroğlu, In *Woodhead Publishing Series in Energy, Compendium of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd., 2015, 83–107.

¹⁹ P. Ferreira-Aparicio, M. J. Gonzalez, J. L. Sanz, New trends in reforming technologies: from hydrogen industrial plants to multifuel microreformers, *Catalysis Reviews* 47/4 (2005), 491–588.

²⁰ H. Wu, V. La Parola, G. Pantaleo, F. Puleo, A.M. Venezia, L.F. Liotta, Ni-based catalysts for low temperature methane steam reforming: recent results on Ni-Au and comparison with other bi-metallic systems, *Catalysts* 3/2 (2013), 563–583.

²¹ S.S. Maluf, E.M. Assaf, Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming, *Fuel* 88/9 (2009), 1547–1553.

²² J.G. Jakobsen, T.L. Jørgensen, I. Chorkendorff, J. Sehested, Steam and CO₂ reforming of methane over a Ru/ZrO₂ catalyst, *Applied Catalysis A: General* 377 (2010), 158–166.

zewewnętrzne ogrzewanie reaktora przez spalanie innej porcji gazu ziemnego. W kolejnym etapie tlenek węgla reaguje z wodą na katalizatorze i wytwarza się dwutlenek węgla i wodór. Wadą metody SMR jest to, że wytwarzany w jej wyniku wodór jest zanieczyszczony CO/CO₂. Aby wytworzyć czysty H₂, konieczny jest końcowy etap oczyszczania otrzymanego gazu, między innymi takimi metodami jak zamrażanie, płuczki gazowe, metanizacja, selektywne utlenianie katalityczne, absorpcja zmiennociśnieniowa (PSA), magazynowanie w wodorkach i dyfuzja membranowa^{23,24}. Obecnie przy produkcji wodoru dąży się do równoległego stosowania technologii wychwytywania i składowania dwutlenku węgla (*carbon capture and storage* – CCS) lub wychwytywania i utylizacji dwutlenku węgla (*carbon capture utilization* – CCU)^{25, 26}. Podejście SMR-CCS opiera się na tym samym procesie produkcyjnym i zasobach kopalnych, co produkcja szarego wodoru, z tym że większość powstającego CO₂ nie trafia do atmosfery, ale jest wychwytywana i składowana w składowiskach geologicznych. Wytworzony w ten sposób wodór często określany jest mianem **niebieskiego wodoru**, ale tylko wtedy, gdy wychwycony CO₂ jest trwale składowany²⁷. Do niedawna uważano, że to rozwiązanie pozwala ograniczyć emisyjność o 50–95%, jednak z opublikowanego w Energy Science & Engineering raportu wynika, że dwutlenek węgla powstały przy spalaniu gazu ziemnego (zapewniającego ciepło i ciśnienie niezbędne do przeprowadzenia procesu) może się ullać, zwiększając poziom emisji gazów cieplarnianych.

Mimo znaczącej roli reformingu w procesie produkcji wodoru nie spełnia on obecnych wymogów redukcji CO₂ i wciąż poszukuje się bardziej ekologicznych sposobów jego wytwarzania, takich jak na przykład elektroliza w powiązaniu z energią pochodzącą z odnawialnych źródeł energii.

Nowatorską alternatywą wytwarzania wodoru jest piroliza metanu, w wyniku której otrzymuje się tak zwany **wodór turkusowy**^{28,29,30}. Podobnie jak przy wytwarzaniu wodoru szarego i niebieskiego, głównym surowcem, z którego otrzymuje się wodór turkusowy, jest metan, ale proces ten zachodzi pod wpływem ciepła wytwarzanego z energii elektrycznej, a nie ze spalania paliw kopalnych. Podobnie jak wodór niebieski i szary, piroliza metanu wytwarza wodór i węgiel jako produkty wyjściowe, jednak w przeciwieństwie do SMR węgiel występuje w postaci stałej, a nie CO₂. W rezultacie nie jest konieczne wychwytywanie i magazynowanie dwutlenku węgla poprzez stosowanie CCS. Dodatkowo otrzymany węgiel można wykorzystać do innych zastosowań, takich jak polepszacze gleby lub produkcja niektórych towarów, takich jak opony. Metoda ta jest wciąż nowatorska i nie została jeszcze wprowadzona na dużą skalę.

²³ C. Song, Q. Liu, N. Ji, Y. Kansha, A. Tsutsumi, Optimization of steam methane reforming coupled with pressure swing adsorption hydrogen production process by heat integration, Applied Energy 154 (2015), 392–401.

²⁴ Z. Du, C. Liu, J. Zhai, X. Guo, Y. Xiong, W. Su, G. He, A review of hydrogen purification technologies for fuel cell vehicles, Catalysts 11/3 (2021), 393.

²⁵ Q. Lin, X. Zhang, T. Wang, C. Zheng, X. Gao, Technical perspective of carbon capture, utilization, and storage, Engineering 14 (2022), 27–32.

²⁶ P. Gabrielli, M. Gazzani, M. Mazzotti, The role of carbon capture and utilization, carbon capture and storage, and biomass to enable a net-zero CO₂ emissions chemical industry, Industrial & Engineering Chemistry Research 59/15 (2020), 7033–7045.

²⁷ W. Ti, D.K. Ng, V. Andiappan, Optimal integration of hydrogen production process with carbon dioxide capture, utilisation and storage, Journal of Cleaner Production 415 (2023), 137697.

²⁸ F. Pruvost, S. Cloete, C. A. del Pozo, A. Zaabout, Blue, green, and turquoise pathways for minimizing hydrogen production costs from steam methane reforming with CO₂ capture, Energy Conversion and Management 274 (2022), 116458.

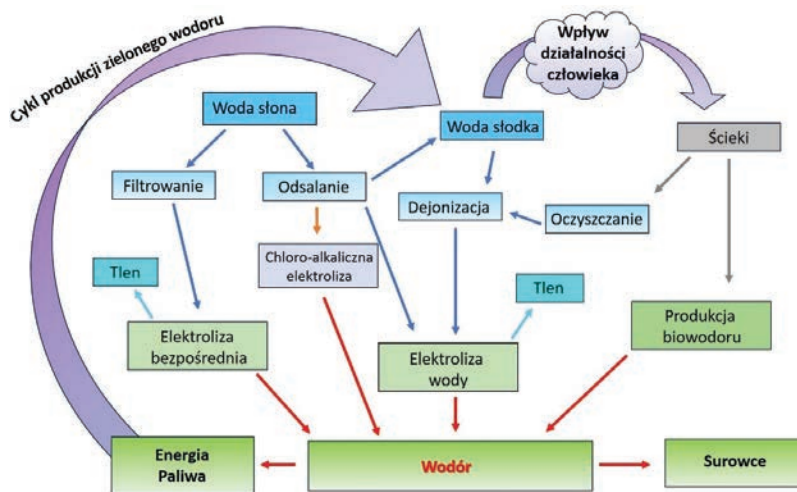
²⁹ T. Koranyi, M. Németh, A. Beck, A. Horváth, Recent advances in methane pyrolysis: turquoise hydrogen with solid carbon production, Energies 5/17 (2022), 6342.

³⁰ S. Tong, B. Miao, S. H. Chan, A numerical study on turquoise hydrogen production by catalytic decomposition of methane, Chemical Engineering and Processing – Process Intensification 186 (2023), 109323.

Z dotychczasowych badań wynika, że emisja CO₂ przy wytwarzaniu wodoru metodą pirolizy metanu jest o 88,3–90,8% niższa niż w przypadku szarego wodoru. Ponadto stosowanie odnawialnego gazu ziemnego (biometanu) o zawartości surowca wynoszącej zaledwie 8–18% prowadzi do ujemnej intensywności emisji CO₂ sięgającej od -4,09 do -10,40 kg CO₂/kgH₂ przy 100% odnawialnego gazu ziemnego³¹.

W przyszłości wodór turkusowy może być zatem ceniony jako wodór niskoemisyjny, w zależności od efektywności zastosowanego zasilania procesu termicznego energią odnawialną oraz wykorzystania uzyskiwanego węgla.

Obecnie najwięcej badań, wspieranych dużymi nakładami finansowymi, prowadzonych jest w kierunku rozwoju produkcji wodoru zielonego. **Wodór zielony** wytwarzany jest głównie w procesie elektrolizy wody z wykorzystaniem energii elektrycznej pochodzącej wyłącznie ze źródeł odnawialnych. Ze względu na wykorzystanie odnawialnych źródeł energii oraz brak emisji CO₂ wodór otrzymywany w taki sposób nazywany jest również odnawialnym lub czystym. Proces ten polega na rozkładzie wody (H₂O) na tlen (O₂) i wodór (H₂) pod wpływem prądu elektrycznego przepływającego przez elektrody w wodzie. Taka produkcja jest całkowicie zeroemisyjna, na żadnym etapie nie powstaje dwutlenek węgla, jedynym odpadem jest woda. Niewątpliwą zaletą tej metody jest wykorzystywanie energii elektrycznej pochodzącej z zasobów naturalnych, takich jak energia wiatru i energia słoneczna, o nieograniczonych zasobach^{32,33,34}. Obecnie dąży się do wykorzystania do produkcji wodoru metodą elektrolizy wody z różnych źródeł, zarówno wody słodkiej, jak i morskiej, ale także wody pochodzącej ze ścieków komunalnych, rolnych czy przemysłowych³². Możliwe cykle obiegu wody wykorzystywanej do produkcji zielonego wodoru przedstawiono na rys. 4.



Rysunek 4. Produkcja zielonego wodoru z wykorzystaniem różnych źródeł wody

³¹ J. Diab, L. Fulcheri, V. Hessel, V. Rohani, M. Frenklach, Why turquoise hydrogen will be a game changer for the energy transition, *International Journal of Hydrogen Energy* 47/61 (2022), 25831–25848.

³² G. Squadrito, G. Maggio, A. Nicita, The green hydrogen revolution, *Renewable Energy* 216 (2023), 119041.

³³ I. Dincer, Green methods for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 37/2 (2012), 1954–1971.

³⁴ S. Anwar, F. Khan, Y. Zhang, A. Djire, Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 46/63 (2021), 32284–32317.

W chwili obecnej wydajność procesów otrzymywania zielonego wodoru oscyluje między 60–72%³⁵, jednak stale prowadzone są prace nad rozwojem technologii i zwiększaniem ich efektywności. Problemem jest również stosowanie drogich i rzadkich materiałów, takich jak platyna czy iryd^{36,37} do budowy elektrolizera i powiązanej infrastruktury. Kluczowym wyzwaniem jest również pozyskiwanie i zabezpieczanie wystarczającej ilości wysokiej jakości wody. W przypadku korzystania z wody morskiej dochodzą także aspekty związane z eksploatacją instalacji odsalania.

Otrzymywanie wodoru zielonego w procesie elektrolizy wody wymaga stosowania katalizatorów na bazie metali szlachetnych (np. IrO₂, RuO₂, Pt i Pd), tańszych metali przejściowych (np. Ni, Fe, Mn, Cu, Co, Mo)^{38,39,40} lub materiałów na bazie węgla. Prowadzi to do powstawania dużej ilości odpadów takich jak odpady elektroniczne, bioodpady i ścieki zawierające te pierwiastki. Z perspektywy gospodarki o obiegu zamkniętym opracowywanie sposobu ich ponownego wykorzystania nie tylko obniży koszty przygotowania nowych produktów, ale także przyniesie korzyści systemowi gospodarki odpadami^{41,42}.

Ze względu na korzyści ekonomiczne i środowiskowe w ostatnich latach wielu naukowców prowadzi prace nad opracowaniem metody syntezy elektrokatalizatorów z odpadów^{43,44,45}. Xuepu i in.⁴⁶ do syntezy porowatego katalizatora węglowego, ze względu na właściwości samodomieszkowania azotem oraz zalety taniego i prostego procesu produkcyjnego, wykorzystali biomasę z kiełków fasoli. W oparciu o metodę karbonizacji w wysokiej temperaturze bez aktywacji fizycznej i/lub chemicznej oraz pirolizę otrzymano materiał cechujący się dużą powierzchnią właściwą i bogatą strukturą porów, dzięki czemu możliwy jest szybki transfer jonów elektrolitu. Właściwości te wskazują, że otrzymany materiał ma ogromne perspektywy zastosowania w reakcji wydzielania wodoru.

Alternatywą do zielonego wodoru jest **wodór różowy**, który powstaje również w drodze elektrolizy wody, ale zasilanej energią jądrową, zamiast ze źródeł odnawialnych^{47,48}.

³⁵ M. Pérez-Vigueras, R. Sotelo-Boyás, R. de Guadalupe González-Huerta F. Bañuelos-Ruedas, Feasibility analysis of green hydrogen production from oceanic energy, *Heliyon* 9/9 (2023), e20046.

³⁶ C. Sealy, The problem with platinum, *Materials Today* 11/12 (2008), 65–68.

³⁷ S.B. Singh, Iridium chemistry and its catalytic applications: A brief review, *Green Chemistry & Technology Letters* 2/4 (2016), 206–210.

³⁸ X. Liu, B. Li, F.A. Soto, X. Li, R. Unocic, Enhancing hydrogen evolution activity of monolayer molybdenum disulfide via a molecular proton mediator, *ACS Catalysis* 11/19 (2021), 12159–12169.

³⁹ K. Chen, Z. Wang, L. Wang, X. Wu, B. Hu, Boron nanosheet-supported Rh catalysts for hydrogen evolution: a new territory for the strong metal-support interaction effect, *Nano-Micro Letters* 13 (2021), 138.

⁴⁰ H. Ding, H. Liu, W. Chu, C. Wu, Y. Xie, Structural transformation of heterogeneous materials for electrocatalytic oxygen evolution reaction, *Chemical Reviews* 121/21 (2021), 13174–13212.

⁴¹ Z. Chen, W. Wei, H. Chen, B. Ni, Recent advances in waste-derived functional materials for wastewater remediation, *Eco-Environment & Health* 1 (2022), 86–104.

⁴² Z. Chen, W. Wei, B. Ni, H. Chen, Plastic wastes derived carbon materials for green energy and sustainable environmental applications, *Environmental Functional Materials* 1 (2022), 34–48.

⁴³ J. Lee, H.S. Kim, J. Jang, E.H. Lee, H.W. Jeong, Atomic-scale engineered Fe single-atom electrocatalyst based on waste pig blood for high-performance AEMFCs, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9/23 (2021), 7863–7872.

⁴⁴ P. Kaur, G. Verma, S. Sekhon, Biomass derived hierarchical porous carbon materials as oxygen reduction reaction electrocatalysts in fuel cells, *Progress in Materials Science* 102 (2019), 1–71.

⁴⁵ M. Graś, Ł. Kolanowski, Z. Chen, K. Lota, K. Jurak, Partial inhibition of borohydride hydrolysis using porous activated carbon as an effective method to improve the electrocatalytic activity of the DBFC anode, *Sustainable Energy & Fuels* 5 (2021), 4401–4413.

⁴⁶ C. Xuepu, Z. Li, H. Chen, C. Zhang, Y. Zhang, C. Gu, X. Xu, Q. Li, Synthesis of biomass porous carbon materials from bean sprouts for hydrogen evolution reaction electrocatalysis and supercapacitor electrode, *International Journal of Hydrogen Energy* 46/36 (2021), 18887–18897.

⁴⁷ J.M.M. Arcos, D. Santos, The hydrogen color spectrum: techno-economic analysis of the available technologies for hydrogen production, *Gases* 3/1 (2023), 25–46.

⁴⁸ R.J. Soja, M.B. Gusau, I. Usman, N.N. Garba, Comparative analysis of associated cost of nuclear hydrogen production using IAEA hydrogen cost estimation program, *International Journal of Hydrogen Energy* 48/61 (2023), 23373–23386.

Spośród wielu nowych technologii wytwarzania wodoru najbardziej obiecujące i cieszące się dużym zainteresowaniem w branży są metody fotolityczne i mikrobiologiczne. Fotoelektrochemiczny lub fotokatalityczny rozkład wody polega na zastosowaniu półprzewodnikowego fotokatalizatora lub procesów biologicznych oddziałujących ze światłem i wodą w celu rozdzielenia cząsteczek wody na gazy podstawowe, tlen i wodór. Fotobiologiczny rozkład wody polega na wykorzystaniu w tym celu mikroorganizmów wchodzących w interakcję ze światłem. Istnieją również inne drobnoustroje, które nie wymagają obecności światła słonecznego. Mikrobiologiczna konwersja biomasy (fermentacja) polega na tym, że mikroorganizmy rozkładają materię organiczną pod nieobecność światła w celu wytworzenia wodoru. Proces ten nazwano „ciemną fermentacją”. Elektroliza drobnoustrojów polega na wytwarzaniu protonów w wyniku mikrobiologicznego rozkładu materii organicznej w połączeniu z prądem elektrycznym w celu wytworzenia wodoru. Metody fermentacji wodorowej wykorzystywane są przy produkcji wodoru z biomasy.

Gospodarka wodorowa o obiegu zamkniętym

Dominująca obecnie tzw. gospodarka liniowa opiera się na jednorazowym wykorzystaniu wydobywanych zasobów, które są następnie przetwarzane, eksploatowane i wyrzucane. Powoduje to rosnący kryzys zasobów naturalnych, produkcję olbrzymiej ilości odpadów oraz globalne zmiany klimatu.

Obecnie rozwijana gospodarka o obiegu zamkniętym (*circular economy* – CE) jest rozwiązaniem bardziej przyjaznym środowisku⁴⁹ i ma na celu podwyższenie efektywności wykorzystania zasobów poprzez ponowne zastosowanie produktów ubocznych lub odpadów produkcyjnych w innych procesach.

Obecnie jedynie 7,2% światowej gospodarki ma charakter zamknięty⁵⁰. Podobnie wygląda sytuacja z produkcją wodoru. Pomimo rosnącego wykorzystania systemów energetycznych zintegrowanych z wodorem potencjał wykorzystania produktów ubocznych powstających przy jego produkcji w zakładach przemysłowych pozostaje w dużej mierze niewykorzystany. Problemem jest również wykorzystywanie wciąż do produkcji wodoru paliw kopalnych. Aby to zmienić, w ostatnich latach intensywnie prowadzone są badania nad opracowaniem efektywnej metody produkcji wodoru z odpadów przemysłowych czy rolnych, z których pozyskuje się biomasę.

Biomasa

Pojęcie biomasy oznacza wszystkie odpady lub pozostałości pochodzenia biologicznego, które podlegają procesowi biodegradacji i można je przetworzyć w energię^{51,52}. Zalicza się do nich zarówno poprodukcyjne odpady roślinne, jak i rośliny uprawiane specjalnie w tym celu. To także produkty pochodzenia zwierzęcego i odpady związane z hodowlą, odpady przemysłowe czy komunalne^{53,54,55}.

⁴⁹ V. Khaligh, A. Ghezalbash, M. S. Akhtar, M. Zarei, J. Liu, W. Won, Optimal integration of a low-carbon energy system – a circular hydrogen economy perspective, *Energy Conversion and Management* 292 (2023), 117354.

⁵⁰ M. Fraser, L. Haigh, A. Conde Soria, The circularity gap report 2023, *Circle Economy* 2023, 1–64.

⁵¹ T. Lepage, M. Kammoun, Q. Schmetz, A. Richel, Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment, *Biomass and Bioenergy* 144 (2020), 105920.

⁵² A. Greinert, M. Mrówczyńska, W. Szefner, The use of waste biomass from the wood industry and municipal sources for energy production, *Sustainability* 11 (2019), 3083.

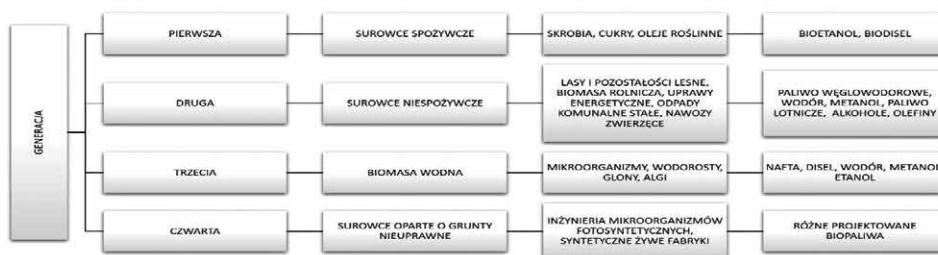
⁵³ E. Houshfar, T. Lövås, Ø. Skreiberg, Experimental Investigation on NO_x reduction by primary measures in biomass combustion: straw, peat, sewage sludge, forest residues and wood pellets, *Energies* 5 (2012), 270–290.

⁵⁴ M. Wzorek, Characterisation of the properties of alternative fuels containing sewage sludge, *Fuel Processing Technology* 104 (2012), 80–89.

⁵⁵ M. Saleem, Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source, *Heliyon* 8/2 (2022), e08905.

W obrębie gospodarki rolnej głównymi źródłami biomasy są: ziarna zbóż i rzepaku, słoma tradycyjnych roślin uprawnych (zboża, rośliny oleiste, rośliny strączkowe), sucha masa roślin „energetycznych” (np. topinambur, miskant), odpady z produkcji roślinnej, odchody zwierząt gospodarskich oraz produkty uboczne i odpadowe z przemysłu rolno-spożywczego^{56,57,58,59}. Koszt surowców biomasy zależy od ich dostępności, kosztów transportu i przechowywania. W związku ze wzrostem liczby ludności na świecie liczba odpadów i pozostałości z przemysłu rolno-spożywczego jest wciąż coraz większa. Dlatego ekonomicznie uzasadnione jest wzrost ilości budowanych instalacji do produkcji biowodoru, w szczególności w pobliżu zakładów przetwórstwa rolno-spożywczego⁶⁰.

Biopaliwa można klasyfikować według ich składników i istniejących form, na przykład biopaliwa stałe, ciekłe i gazowe. Biopaliwa stałe zwykle odnoszą się do paliw z surowej biomasy, biomasy poddanej obróbce i pozostałości po konwersji biomasy⁶¹. Zarówno biopaliwa ciekłe, jak i gazowe są produktami konwersji biomasy i nazywane są odpowiednio bio-olejem i gazem syntezowym⁶². Bardziej rozpoznawalna kategoria opiera się na rodzajach wykorzystywanych surowców, co dzieli biopaliwa na różne generacje⁶³. Podział uzyskiwanych biopaliw w zależności od zastosowanych surowców na generacje przedstawiono na rys. 5.



Rysunek 5. Podział biopaliw w zależności od zastosowanych surowców

Biopaliwa pierwszej generacji powstają bezpośrednio z roślin spożywczych, np. kukurydzy, pszenicy, trzciny cukrowej itp. Zalicza się do nich biodiesel i bioetanol. Biopaliwa drugiej generacji⁶⁴ produkowane są z roślin niespożywczych. Typowe surowce drugiej generacji obejmują trawy, rośliny nasienne, odpadowy olej roślinny i stałe

⁵⁶ M. Ioelovich, Recent findings and the energetic potential of plant biomass as a renewable source of biofuels – a review, *BioResources* 10/1 (2015), 1879–1914.

⁵⁷ M. Szostek, A. Ilek, Short-term effect of fly ash from biomass combustion on spring rape plants growth, nutrient, and trace elements accumulation, and soil properties, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 20/1 (2023), 455.

⁵⁸ S. Abdelhady, D. Borello, A. Shaban, F. Rispoli, Viability study of biomass power plant fired with rice straw in Egypt, *Energy Procedia* 61 (2013), 211–215.

⁵⁹ E. Kopania, J. Wietecha, D. Ciechańska, Studies on isolation of cellulose fibres from waste plant biomass, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 96/6 (2012), 167–172.

⁶⁰ Z. Wyszynski, B. Michalska-Klimczak, K. Pągowski, S. Kamińska, Biomass as the main source of renewable energy in Poland, *Renewable Energy and Energy Efficiency* 2012, 91–96.

⁶¹ M.S. Alam, M.S. Tanveer, Conversion of biomass into biofuel: a cutting-edge technology, in: *Bioreactors: Sustainable Design and Industrial Applications in Mitigation of GHG Emissions 2020*, L. Singh, A. Yousuf, and D. M. Mahapatra (eds.), Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 55–74.

⁶² M. Cortazar, J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, J. Bilbao, M. Olazar, Syngas production by bio-oil steam gasification in a fountain confined conical spouted bed reactor, *Fuel* 345 (2023), 128228.

⁶³ E.M. Aro, From first generation biofuels to advanced solar biofuels, *Ambio* 45 (2016), 24–31.

⁶⁴ X. Zhang, Essential scientific mapping of the value chain of thermochemical converted second-generation bio-fuels, *Green Chem.* 18 (2016) 5086–5117.

odpady komunalne. Rośliny spożywcze pełnią funkcję biopaliw drugiej generacji tylko wtedy, gdy spełniły już swój cel spożywczy, na przykład odpady żywnościowe lub oleje roślinne. Należy zaznaczyć, że sam składnik biopaliwa nie zmienia się wraz z generacją, a jedynie biomasa, z której produkowane jest biopaliwo, zmienia się i determinuje wytwarzanie biopaliwa. Oprócz biopaliw pierwszej i drugiej generacji możemy wyróżnić biopaliwo otrzymywane z alg, które uznawane jest za biopaliwo trzeciej generacji⁶⁵. Uprawa alg wykorzystuje grunty nieuprawne i charakteryzuje się krótkim okresem uprawy, ponadto glony, w porównaniu z innymi rodzajami biomasy, mogą zapewnić najszerszą gamę biopaliw, od olejów roślinnych po paliwo do silników odrzutowych⁶⁶. Uprawa glonów wymaga jednak stosowania dużych ilości nawozów, takich jak azot i fosfor, co w konsekwencji powoduje większą emisję gazów cieplarnianych ze względu na ekstensywną produkcję nawozów oraz zwiększa koszty biopaliw trzeciej generacji. Podobnie jak biopaliwa trzeciej generacji, niedawno powstałe biopaliwa czwartej generacji również są produkowane z surowca z gruntów nieornych, ale w oparciu o nową technologię zwaną „biologią syntetyczną”⁶⁷. Oczekuje się, że biopaliwa czwartej generacji – fotobiologiczne paliwa słoneczne i elektropaliwa – przyniosą fundamentalny przełom w dziedzinie biopaliw. Technologia produkcji takich biopaliw słonecznych jest dziedziną wschodzącą i opierającą się na bezpośredniej konwersji energii słonecznej na paliwo przy wykorzystaniu surowców, które są niewyczerpalne, tanie i powszechnie dostępne.

Jednym z problemów z wykorzystaniem biomasy do produkcji wodoru jest rodzaj związków chemicznych oraz ich współistnienie w pozyskanych surowcach. Obecnie głównym źródłem biomasy są odpady roślinne bogate w lignocelulozę: drewno, produkty uboczne gospodarki leśnej, pozostałości rolne i uprawy energetyczne – hodowlane rośliny energetyczne (np. wierzba energetyczna, wiciowa, ostroliśna, topola hybridowa, rdest sachaliński)^{68,69}. Odpady te są bogate w składniki energetyczne takie jak: lignina, celuloza i hemiceluloza będące wielocząsteczkowymi biopolimerami^{70,71}. Lignina jest wykorzystywana do produkcji paliwa w przemyśle energetycznym albo jako dodatek do nawozów⁷². Celuloza i hemiceluloza będące polisacharydami mogą zostać użyte w biotechnologii jako na przykład źródło energii mikroorganizmów. O efektywności procesu pozyskiwania biomasy z danej rośliny decydują takie jej cechy jak rodzaj cyklu fotosyntetycznego rośliny (ilość węgla, jaką zgromadzi roślina w procesach fotosyntezy), zawartość wilgoci, popiołu, metali alkalicznych i pierwiastków śladowych, ciepła spalania oraz proporcji zawartości węgla do części lotnych⁷³.

⁶⁵ A. Alaswad, M. Dassisti, T. Prescott, A. Olabi, Technologies and developments of third generation biofuel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015), 1446–1460.

⁶⁶ R. Sachin Powar, A. Singh Yadav, C. Siva Ramakrishna, S. Patel, M. Mohan, S.G. Sakharwade, M. Choubey, A. Kumar Ansu, A. Sharma, Algae: A potential feedstock for third generation biofuel, *Materials Today: Proceedings* 63 (2022), A27–A33.

⁶⁷ D. Cameron, C. Bashor, J. Collins, A brief history of synthetic biology, *Nature Reviews Microbiology* 12 (2014), 381–390.

⁶⁸ M. Wróbel, K. Mudryk, M. Jewiarz, S. Głowacki, W. Tulej, Characterization of selected plant species in terms of energetic use, in: “Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation” 2018, K. Mudryk, S. Werle (eds.), Springer Proceedings in Energy. Springer, Cham., 671–683.

⁶⁹ E. Masarovičová, K. Kráľová, M. Peško, Energetic plants - cost and benefit, *Ecological chemistry and engineering* 16/3 (2009), 263–276.

⁷⁰ M. Garedew, F. Lin, T. M. DeWinter, B. Song, C. M. Saffron, J. E. Jackson, C. Ho Lam, P. Anastas, Greener routes to biomass waste valorization: lignin transformation through electrocatalysis for renewable chemicals and fuels production, *ChemSusChem* 13/17 (2020), 1–47.

⁷¹ N.D. Mallete, E.M. Pankrantz, S. Busse, G.A. Strobel, R.P. Carlson, B. Peyton, Evaluation of cellulose as a substrate for hydrocarbon fuel production by *Ascomycota* saccaroides, *Journal of Sustainable Bioenergy Systems* 4 (2014), 33–49.

⁷² A.T. Hoang, X.P. Nguyen, X.Q. Duong, Ü. Ağbulut, C. Len, P.P. Nguyen, M. Kchaou, W. Chen, Steam explosion as sustainable biomass pretreatment technique for biofuel production: characteristics and challenges, *Bioresour Technol* 385 (2023), 129398.

⁷³ A. Smoliński, N. Howaniec, Możliwości produkcji wodoru w procesie zgazowania biomasy, *Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko/Główny Instytut Górnictwa* 3 (2008), 67–78.

Większość odpadów z przemysłu rolnego i spożywczego zawiera cukry proste takie jak glukoza, sacharoza czy laktoza, które są łatwo biodegradowalne i dlatego stanowią doskonały substrat do produkcji wodoru^{74,75}. Wiele jednak odpadów poprodukcyjnych takich jak serwatka serowa, ścieki z tłoczni oliwek czy odpady z przemysłu cukierniczego zawiera również skrobię i/lub celulozę, które są bogate w węglowodany i ubogie w azot, który inhibuje enzymy bakteryjne odpowiedzialne za produkcję wodoru. Złożony charakter tych odpadów może niekorzystnie wpływać na ich biodegradowalność, dlatego przed procesem produkcji wodoru wymagają obróbki wstępnej. Poddaje się je hydrolizie kwaśnej lub enzymatycznej, po której następuje konwersja węglowodanów do kwasów organicznych, a następnie do wodoru.

Metody pozyskiwania wodoru z biomasy

Wybór sposobu przeróbki biomasy na energię zależy od rodzaju wymaganej formy energii, rodzaju używanej biomasy, wymogów ekologicznych i ekonomicznych. Metody konwersji biomasy stosowane przy produkcji wodoru przedstawiono na rysunku 6. Do otrzymywania wodoru z biomasy stosuje się konwersję termochemiczną i biochemiczną^{76,77,78}.

Wśród **konwersji termochemicznej** wykorzystywanej do wytwarzania wodoru możemy wyróżnić następujące procesy:

- ▶ Spalanie – spalanie biomasy zachodzi w obecności utleniacza w temperaturze powyżej 800 C. Spalanie łączy w sobie proces suszenia (odparowanie wilgoci), rozkład termochemiczny (wydzielanie i spalanie części lotnych) oraz dopalanie pozostałego paliwa w popioł. Do spalania biomasy najczęściej stosuje się piec z paleniskami rusztowymi lub komorami fluidalnymi. Paliwo w formie stałej wraz z popiołem, powietrzem i spalinami spalane jest w postaci zawieszony, w płynącym do góry strumieniu gazu. Powstające podczas spalania spaliny są przepuszczane przez filtr, a otrzymany pył kierowany jest do spalanej warstwy⁷⁹.
- ▶ Piroliza – to rozkład termiczny biomasy w temperaturze 200–900°C bez udziału tlenu do postaci mieszaniny gazów, biooleju (frakcji płynnej) i węgla drzewnego^{80,81}.
- ▶ Zgazowanie – przetworzenie materiałów węglowych powstałych na bazie biomasy w gaz syntezowy⁸². Paliwa stałe oraz ciekłe o dużej zawartości węgla poddawane są procesom endotermicznym

⁷⁴ M. Aslan, M. Gümüş, H. Türkmenler, The effect of organic loading, protein and carbohydrate on biohydrogen production from soft shell of red pistachio, sugar beet pulp, and olive pulp cake, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 45/4 (2023), 9629–9641.

⁷⁵ D. Talapko, J. Talapko, I. Eric, I. Skrlec, Biological hydrogen production from biowaste using dark fermentation, storage and transportation, *Energies* 16/8 (2023), 3321.

⁷⁶ B. Dou, H. Zhang, Y. Song, L. Zhao, B. Jiang, M. He, Y. Xu, Hydrogen production from thermochemical conversion of biomass: issues and challenges, *Sustainable Energy & Fuels* 3 (2019), 314–342.

⁷⁷ G. Kumar, A. P. Eswari, S. Kavitha, Thermochemical conversion routes of hydrogen production from organic biomass: processes, challenges and limitations, *Biomass Conversion and Biorefinery* 13 (2023), 8509–8534.

⁷⁸ A. Arregi, M. Amutio, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: a review, *Energy Conversion and Management* 165 (2018), 696–719.

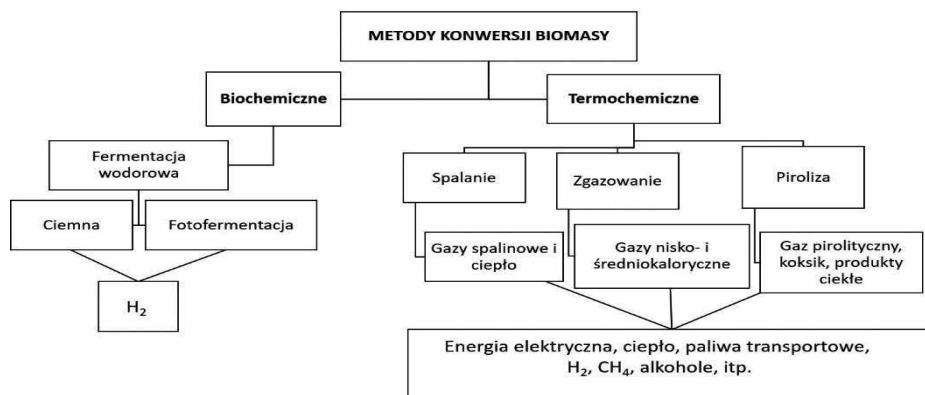
⁷⁹ O. Awogbemi, D.V. Kallon, E.I. Onuh, V.S. Aigbodion, An overview of the classification, production and utilization of biofuels for internal combustion engine applications, *Energies* 14/18 (2023), 5687.

⁸⁰ P. Prasertcharoensuk, S.J. Bull, A.N. Phan, Gasification of waste biomass for hydrogen production: effects of pyrolysis parameters, *Renewable Energy* 143 (2019), 112–120.

⁸¹ S. Guangan, N.W. Mohd Zulkiffi, H.C. Ong, S. Ibrahim, Q. Bu, R. Zhu, pyrolysis of oil palm wastes for bioenergy in malaysia: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 164 (2022), 112554.

⁸² H. Yang, H. Chen, Biomass gasification for synthetic liquid fuel production, in "Gasification for Synthetic Fuel Production" Eds: R. Luque, J.G. Speight, Elsevier Ltd, 2014, 241–275.

w temperaturze powyżej 750°C bez spalania. Proces przebiega z wykorzystaniem czynnika zgazowującego, takiego jak powietrze, tlen lub para wodna⁷³. Produktami tego etapu jest gaz syntezowy, składający się głównie z H₂, CO, CO₂, CH₄ oraz różnego rodzaju zanieczyszczeń (smoły, cząstki węgla, popioły)⁸³. Energię można uzyskać w wyniku późniejszego spalania powstałego gazu.



Rysunek 6. Metody konwersji biomasy stosowane przy produkcji wodoru

Biochemiczne metody wytwarzania wodoru z biomasy wykorzystują zaś naturalne zdolności mikroorganizmów do wytwarzania wodoru jako jednego z produktów przemiany materii^{84,85}. Istnieją dwa sposoby konwersji biomasy: fermentacja z wykorzystaniem mikroorganizmów fotosyntetycznych, często określana jako fotofermentacja oraz fermentacja z zastosowaniem mikroorganizmów beztlenowych i wówczas mówimy o tak zwanej ciemnej fermentacji^{86,87,88,89}. Mikroorganizmy fotosyntetyczne wykorzystują dwutlenek węgla i wodę do produkcji gazowego wodoru pod wpływem energii ze światła słonecznego⁹⁰. Jednym z takich mikroorganizmów może być glon *Chlamydomonas reinhardtii*⁹¹, który w efekcie działania enzymu usuwa siarczany z pożywki i zaczyna wytwarzać wodór.

⁸³ J. Delgado, M. Aznar, J. Corella, Biomass gasification with steam in fluidized bed: effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for hot raw gas cleaning, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36/5 (1997), 1535–1543.

⁸⁴ K. Srirangan, M.E. Pyne, C. Perry Chou, Biochemical and genetic engineering strategies to enhance hydrogen production in photosynthetic algae and cyanobacteria, *Bioresource Technology* 102/18 (2011), 8589–8604.

⁸⁵ J. Baeyens, H. Zhang, J. Nie, L. Appels, R. Dewil, R. Ansart, Y. Deng, Reviewing the potential of bio-hydrogen production by fermentation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 131 (2020), 110023.

⁸⁶ J. Cai, Y. Zhao, J. Fan, F. Li, C. Feng, Y. Guan, R. Wang, N. Tang, Photosynthetic bacteria improved hydrogen yield of combined dark- and photo-fermentation, *Journal of Biotechnology* 302 (2019), 18–25.

⁸⁷ M. Rodionova, R. Poudyal, I. Tiwari, R. Voloshin, S. Zharmukhamedov, H. Nam, B. Zayadan, B. Bruce, H. Hou, S. Allakhverdiev, Biofuel production: challenges and opportunities, *International Journal of Hydrogen Energy* 42/12 (2017), 8450–8461.

⁸⁸ P.K. Sarangi, S. Nanda, Biohydrogen production through dark fermentation, *Chemical Engineering & Technology* 43/4 (2020), 601–612.

⁸⁹ S. Dahiya, S. Chatterjee, O. Sarkar, S. Venkata Mohan, Renewable hydrogen production by dark-fermentation: current status, challenges and perspectives, *Bioresource Technology* 321 (2020), 124354.

⁹⁰ C.Y. Chen, C. Lee, J.S. Chang, Feasibility study on bioreactor strategies for enhanced photohydrogen production from *Rhodospseudomonas palustris* WP3-5 using optical-fiber-assisted illumination systems, *International Journal of Hydrogen Energy* 31/15 (2006), 2345–2355.

⁹¹ N. Fakhimi, A. Dubini, O. Tavakoli, D. González-Ballester, Acetic acid is key for synergetic hydrogen production in *Chlamydomonas*-bacteria co-cultures, *Bioresource Technology* 289 (2019), 121648.

Mikroorganizmy fototroficzne do produkcji wodoru i dwutlenku węgla wykorzystują węglowodany lub kwasy organiczne, a energię czerpią z samej biomasy^{92,93}. Przykładem beztlenowców są bakterie *Clostridium*, które w drodze fermentacji produkują biobutanol^{94,95}. Osad pofermentacyjny stanowi zaś surowiec do produkcji wysokoenergetycznego biogazu w procesie fermentacji metanowej.

Obecnie realizowanych jest wiele projektów skupionych na integracji wykorzystania biomasy i odnawialnego wodoru w celu taniego i efektywnego wytwarzania ciepła i energii. Przykładem jest projekt Bio-FlexGen⁹⁶, realizowany z funduszy Unii Europejskiej. Konsorcjum projektowe zaproponowało kombinację zastosowania biomasy i zielonego wodoru dla elektrociepłowni ze źródłami odnawialnymi. W rozwiązaniu tym biomasa nie-spożywcza jest zgazowywana powietrzem pod wysokim ciśnieniem w opatentowanym hybrydowym gazyfikatorze ze złożem fluidalnym. Dzięki wysokiej sprawności z biomasy można wygenerować trzykrotnie więcej mocy przy tym samym obciążeniu cieplnym, a instalacja może szybko osiągnąć pełne obciążenie uruchamiając i pracując na 100% zielonym wodorze.

Inny projekt, HiperH2, prowadzony przez polskich naukowców z Politechniki Warszawskiej i Uniwersytetu Warszawskiego ma na celu stworzenie „wysokowydajnego układu przepływowego do fotokatalitycznej produkcji wodoru z biomasy”. Proponowane rozwiązanie wykorzystuje innowacyjne połączenie nanofotokatalizatora w postaci TiO_2 dekorowanego nanocząstkami Ru i Cu, które mają poprawiać aktywność fotokatalityczną TiO_2 . Źródłem biomasy mogą być między innymi wodne roztwory metanolu, glicerolu czy glukozy.

Z kolei w ramach projektu zespół mPower Green Tech⁹⁷ opracował proces konwersji brudnego gazu syntezowego z termicznego przetwarzania biomasy w czysty zielony gaz syntezowy, zdolny do ekstrakcji i produkcji zielonego wodoru.

Ciekawym rozwiązaniem gospodarki o obiegu zamkniętym jest również produkcja wodoru z odpadów z tworzyw sztucznych. Polski startup Handerek Technologies przy pomocy katalitycznego procesu termicznego przekształca odpady z tworzyw sztucznych w ciekłe węglowodory. Innowacją jest niskociśnieniowość procesu, który według Handerek Technologies jest dzięki temu bardziej ekonomiczny. Tak powstały produkt służy jako istotny składnik produkcji paliw.

W pracy⁹⁸ zaproponowano zaś system ekstrakowania wodoru ze ścieków przydomowych w oparciu o proces fermentacji z suplementacją azotem oraz z zastosowaniem membrany palladowo-srebrzej. Aby zapobiec

⁹² D.A. Lozano, C. Niño-Navarro, I. Chairez, E. Salgado-Manjarrez, E.I. García-Peña, Intensification of hydrogen production by a co-culture of *Syntrophomonas wolfei* and *Rhodospseudomonas palustris* employing high concentrations of butyrate as a substrate, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 195 (2023), 1800–1822.

⁹³ K. Bolatkhan, B.D. Kossalbayev, B.K. Zayadan, T. Tomo, T.N. Veziroglu, S.I. Allakhvediev, hydrogen production from phototrophic microorganisms: reality and perspectives, *International Journal of Hydrogen Energy* 44/12 (2019), 5799–5811.

⁹⁴ C. Xue, J. Zhao, L. Chen, S. Yang, F. Bai, Recent advances and state-of-the-art strategies in strain and process engineering for biobutanol production by *Clostridium acetobutylicum*, *Biotechnology Advances* 35/2 (2017), 310–322.

⁹⁵ Y.S. Jang, A. Malaviya, J. Lee, J.A. Im, S.Y. Lee, J. Lee, M.H. Eom, J.H. Cho, D.Y. Seung, Metabolic engineering of *Clostridium acetobutylicum* for the enhanced production of isopropanol-butanol-ethanol fuel mixture, *Biotechnology Progress* 29/4 (2013), 1083–8.

⁹⁶ <https://bioflexgen.eu/>.

⁹⁷ <https://mpowergreentech.com/>.

⁹⁸ A.T. Nielsen, H. Amandusson, H. Bjorklund, H. Dannetun, J. Ejlertsson, L.G. Ekedahl, B.H. Svensson, Hydrogen production from organic waste, *International Journal of Hydrogen Energy* 26/6 (2001), 547–550.

zanieczyszczeniu membrany substancjami zawierającymi siarkę (np. siarkowodorem), strumień gazu z bio-reaktora przechodzi przez pułapkę siarczkową z ZnO, a następnie przez ogrzewany reaktor membranowy palladowo-srebrowy, który dzięki właściwościom katalitycznym oddziela wodór od strumienia gazu.

Podsumowanie

Identyfikacja i budowa zrównoważonego systemu energetycznego opartego na gospodarce o obiegu zamkniętym to najważniejsze kwestie dla każdego współczesnego społeczeństwa. Idealnie byłoby, gdyby obecny system energetyczny, oparty głównie na paliwach kopalnych, których podaż jest ograniczona i ma znacznie negatywny wpływ na środowisko, zostałby zastąpiony systemem opartym na paliwie odnawialnym. Wodór, jako nośnik energii pochodzący głównie z wody, może rozwiązać problemy zrównoważonego rozwoju, emisji do środowiska i bezpieczeństwa energetycznego.

Wodór jest najobficiej występującym pierwiastkiem we wszechświecie, spala się czysto, wytwarzając jedynie wodę i ma najwyższą gęstość energii na jednostkę masy. Z tego powodu wodór uważa się za najbardziej odpowiedni do zastąpienia paliw kopalnych jako podstawowego materiału energetycznego w przemyśle mobilnym. Wodór nie jest jednak źródłem energii, a jedynie nośnikiem energii i nie jest swobodnie dostępny w przyrodzie i należy go wytwarzać z wody lub innych związków. Jeśli jest wytwarzany z wody, jego wytworzenie kosztuje więcej energii, niż można byłoby odzyskać podczas jej spalania. Właśnie dlatego w idealnym przypadku cykl wodorowy obejmowałby wodór wytwarzany przez rozszczepianie wody na drodze elektrolizy za pomocą energii z odnawialnych źródeł i magazynowany odwracalnie w postaci stałej. Istnieją jednak znaczne trudności związane z efektywną produkcją, magazynowaniem i wykorzystaniem wodoru w ogniwach paliwowych.

Aby wodór stał się opłacalnym nośnikiem energii, należy pokonać pewne przeszkody związane z:

- ▶ Produkcją – konieczne jest opracowanie takich metod produkcji, które będą zużywały jak najmniej energii i zapewnią możliwość wytwarzania wodoru w sposób odnawialny na dużą skalę.
- ▶ Magazynowaniem – paliwo musi być łatwo przechowywane do użytku i transportu, gdzie jednym z głównych wymagań jest jego dostępność, co wymaga nie tylko krótkich czasów ładowania/rozładowania, ale także doskonałej kontroli procesu ładowania/rozładowania w połączeniu z wystarczającą ilością energii i gęstością grawimetryczną/objętościową.
- ▶ Wytwarzaniem energii – system wytwarzania energii wykorzystujący wodór musi być zarówno wydajny, jak i – w przypadku zastosowań mobilnych – lekki.
- ▶ Bezpieczeństwem – stosowanie i przechowywanie wodoru wiąże się z pewnymi zagrożeniami (palność), które wymagają pewnych środków ostrożności i bezpieczeństwa.
- ▶ Wpływem, obiegu wodoru na środowisko, który zależy od metod jego produkcji, przechowywania i wykorzystania.

Podziękowanie: Prace były prowadzone w ramach subwencji finansowanej z Ministerstwa Edukacji i Nauki.

ISBN: 978-83-7789-734-8



Dofinansowano ze środków
**NARODOWEGO FUNDUSZU
OCHRONY ŚRODOWISKA
i GOSPODARKI WODNEJ**