

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

**PRACE NAUKOWE
INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

Zeszyt 26

Gliwice 2022

Rada Redakcyjna

**Anna Gancarczyk, Aleksandra Janusz-Cygan, Katarzyna Maresz,
Adam Rotkegel**

Redaktor

Andrzej Kołodziej

Sekretarz Redakcji

Agnieszka Gąszczak

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2022

Adres
Ul. Bałtycka 5
44-100 Gliwice

PL ISSN 1509-0760

Druk i oprawa:
Błękitne_Studio
44-100 Gliwice, ul. Chopina 6
telefon: (32) 335 05 70, 507 177 725
e-mail: blekitne@blekitne.com.pl

SPIS TREŚCI

1. Zenon Ziobrowski, Adam Rotkegel
Rola wodoru w zintegrowanym systemie energetycznym Unii Europejskiej5
2. Marek Tańczyk, Aleksandra Janusz-Cygan, Anna Pawlaczyk-Kurek, Jolanta Jaschik, Artur Wojdyła, Elżbieta Sołtys
Możliwości zastosowania procesów adsorpcyjnych i membranowych do zateżnienia metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń17
3. Mikołaj Suwak, Tadeusz Kleszcz
Metody usuwania siarkowodoru z gazów procesowych.....37
4. Elżbieta Szczyrba, Agnieszka Gąszczak, Anna Szczotka, Tetiana Pokynbroda
Mikrobiologiczna degradacja tworzyw sztucznych.....49
5. Tetiana Pokynbroda, Nataliia Koretska, Agnieszka Gąszczak, Elżbieta Szczyrba
Biodegradacja polietylenu z wykorzystaniem bakterii glebowych i ramnolipidów.....73
6. Andrzej Kołodziej, Mateusz Korpyś
Z historii techniki. Zaopatrzenie w wodę a rozwój cywilizacji.....93

CONTENTS

1. Zenon Ziobrowski, Adam Rotkegel
The role of hydrogen in the integrated energetic system of European Union5
2. Marek Tańczyk, Aleksandra Janusz-Cygan, Anna Pawlaczyk-Kurek, Jolanta Jaschik, Artur Wojdyła, Elżbieta Sołtys
Adsorption and membrane processes for the enrichment of methane in mine ventilation air17
3. Mikołaj Suwak, Tadeusz Kleszcz
Review of the hydrogen sulphide removal methods37
4. Elżbieta Szczyrba, Agnieszka Gąszczak, Anna Szczotka, Tetiana Pokynbroda
Microbiological degradation of plastics49
5. Tetiana Pokynbroda, Nataliia Koretska, Agnieszka Gąszczak, Elżbieta Szczyrba
Biodegradation of polyethylene using soil bacteria and rhamnolipids73
6. Andrzej Kołodziej, Mateusz Korpyś
Water supply and the development of civilization – short historical summary93

ZENON ZIOBROWSKI*, ADAM ROTKEGEL

ROLA WODORU W ZINTEGROWANYM SYSTEMIE ENERGETYCZNYM UNII EUROPEJSKIEJ

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Osiągnięcie przez Unię Europejską neutralności klimatycznej do 2050 roku wymaga transformacji i modyfikacji europejskiego systemu energetycznego. Wykorzystanie w tym celu wodoru ma pozwolić na dekarbonizację oraz redukcję emisji gazów cieplarnianych. Priorytetem jest otrzymanie odnawialnego wodoru (green hydrogen). W okresie przejściowym dopuszcza się także wykorzystanie wodoru niskowęglowego (blue hydrogen).

Słowa kluczowe: wodór, dekarbonizacja, CCUS

1. WPROWADZENIE

Unia Europejska postawiła sobie za cel osiągnięcie całkowitej neutralności klimatycznej do roku 2050 tj. wychwycenie i magazynowanie takiej samej ilości emitowanych gazów cieplarnianych, jaka zostanie uwolniona do atmosfery [1].

Dla osiągnięcia klimatycznej neutralności do 2050 r. Europa musi przekształcić swój system energetyczny, który odpowiada za 75% europejskiej emisji gazów cieplarnianych [2]. Transformacja energetyczna ma być realizowana w oparciu o raport Komisji Europejskiej z roku 2020 - EU Strategy for Energy System Integration [3]. Planowany zintegrowany system energetyczny ma funkcjonować jako całość łącząc różne nośniki energii, infrastrukturę i odbiorców.

Proponowana Strategia obejmuje :

- Bardziej efektywne wykorzystanie lokalnych źródeł energii (waste heat/water treatment);

* ✉ zenz@iich.gliwice.pl

- Większą elektryfikację sektorów użytkowników końcowych (sieć miliona punktów ładowania samochodów elektrycznych, większe wykorzystanie energii słonecznej i wiatrowej);
- Zastosowanie czystych paliw (clean fuels): odnawialnego wodoru, biopaliwa, biogazu.

Celem pracy jest przedstawienie rosnącej roli wodoru, jako nośnika i magazynu energii w systemie energetycznym Unii Europejskiej w nadchodzących latach.

W zintegrowanym systemie energetycznym wykorzystanie wodoru ma pozwolić na dekarbonizację przemysłu, transportu i wytwarzania energii. EU Hydrogen Strategy [4] przedstawia jak osiągnąć ten cel poprzez inwestycje, regulacje, kształtowanie rynku, badania i innowacje. Priorytetem jest otrzymywanie odnawialnego wodoru, produkowanego głównie z wiatru i energii słonecznej (green hydrogen). W okresie przejściowym dopuszcza się także wykorzystanie wodoru niskowęglowego (blue hydrogen).

Przewiduje się :

- W latach 2020-2024 instalację elektrolizerów o mocy 6 GW dla otrzymywania około 1 mln ton odnawialnego wodoru na terenie EU;
- W latach 2025-2030 40 GW dla otrzymywania około 10 mln ton odnawialnego wodoru na terenie EU;
- W latach 2030-2050 osiągnięcie dojrzałości technologicznej produkcji odnawialnego wodoru i rozmieszczenie jej w różnych sektorach gospodarki.

2. WŁAŚCIWOŚCI WODORU

Wodór jest najlżejszym gazem, jest prawie 16 razy lżejszy od tlenu. Nie posiada barwy, zapachu ani smaku [5]. W normalnych warunkach ciśnienia i temperatury gaz ten występuje w postaci dwuatomowych cząsteczek: H_2 . Jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem w przyrodzie. Stanowi podstawowy budulec słońca, gwiazd i międzygwiazdnej materii. W skorupie ziemskiej stanowi zaledwie 1% zawartości masowej. W niższych warstwach atmosfery, na wysokości 50 km wodór stanowi 3% (objętościowo), a na wysokości 100 km około 95% (objętościowo). Wchodzi w skład wody oraz związków organicznych. Pod względem fizjologicznym jest substancją obojętną, przy wysokiej koncentracji wywołuje duszności, nie jest rakotwórczy.

Wartość opałowa wodoru wynosi 33,3 kWh/kg, co czyni go paliwem o największej masowej gęstości energetycznej. Dla porównania standardowe paliwa kopalne jak benzyna, olej napędowy, czy propan mają wartość opałową równą odpowiednio 12,3, 12,7 i 12,9 kWh/kg. Jednocześnie wodór jest też pierwiastkiem o najmniejszej gęstości, która wynosi $0,0899 \text{ kg/Nm}^3$, a w stanie

skroplonym zaledwie $70,79 \text{ kg/m}^3$. Z tego powodu objętościowa gęstość energetyczna wynosi $2,359 \text{ kWh/dm}^3$ w przypadku ciekłego wodoru i zaledwie $1,265 \text{ kWh/dm}^3$ w przypadku gazowego pod ciśnieniem 70 MPa. Wartości te dla paliw tradycyjnych są kilkukrotnie wyższe i dla benzyny, oleju napędowego i propanu wynoszą odpowiednio 9,06, 10,7 i $7,49 \text{ kWh/dm}^3$ [5].

Temperatura skraplania wodoru jest bardzo niska i wynosi -253°C , czyli jest zaledwie o 20 stopni wyższa od zera bezwzględnego. W związku z tym przechowywanie wodoru w stanie ciekłym jest nieopłacalne, ponieważ szacuje się, że koszt energetyczny samego skroplenia wodoru może wynosić około 30-40% jego energii spalania.

3. PRODUKCJA WODORU

Wodór w czystej postaci w przyrodzie występuje w niewielkich ilościach w podziemnych depozytach, w oceanach i powietrzu. Wodór występuje głównie w postaci związków chemicznych. Obok najbardziej rozpowszechnionego związku jakim jest woda istnieje wiele innych substancji zawierających wodór. Przykładami mogą być gaz ziemny (metan, CH_4) lub amoniak (NH_3) stosowany w produkcji nawozów sztucznych. Do produkcji wodoru potrzebna jest energia. Może pochodzić ze spalania paliw kopalnianych, z energii jądrowej lub ze źródeł odnawialnych: wiatru, słońca, wody.

Do najbardziej znanych procesów produkcji wodoru należą [6]:

- Reforming.

Obecnie podaje się, że 96% światowej produkcji wodoru pochodzi z paliw kopalnych, głównie w wyniku tzw. reformingu parowego gazu ziemnego [7]. Jest to najtańsza obecnie technologia produkcji wodoru. Reforming parowy to proces chemiczny, w którym para wodna o temperaturze $750 - 950^\circ\text{C}$ jest doprowadzana do metanu. Mieszanina metanu i pary reaguje następnie tworząc wodór, tlenek węgla i mniejszą ilość dwutlenku węgla. Następnie tlenek węgla reaguje z dodatkową parą wodną, tworząc wodór i dwutlenek węgla. Całkowita wydajność tego procesu wynosi około 75%. Generuje jednak dużą ilość emitowanego do atmosfery CO_2 , 9 do 12 kg CO_2 na 1 kg wyprodukowanego wodoru. Wytworzony w ten sposób wodór nazywany jest szarym. Przejściową metodą produkcji wodoru może być połączenie technologii już dziś znanych - reformingu parowego gazu ziemnego z CCS (Carbon Capture Storage). W tym wariantcie powstałe emisje CO_2 są wychwytywane za pomocą technologii CCS lub CCU (Carbon Capture Utilization), dzięki czemu wytwarzany wodór jest praktycznie bezemisyjny (emisje

są zmniejszone nawet o 95%). Wytworzony w ten sposób wodór nazywany jest wodorem niebieskim.

- Elektroliza.

W przyszłości jedynym procesem produkcyjnym otrzymywania wodoru z wody powinna być elektroliza. Obecnie najbardziej wspieraną metodą produkcji wodoru w Unii Europejskiej jest produkcja wodoru poprzez elektrolizę wody z wykorzystaniem energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii [8]. Niestety, obecnie produkcja wodoru z wykorzystaniem energii elektrycznej stanowi ok. 4% całej produkcji wodoru. Ponadto większość tego wodoru jest produktem ubocznym produkcji chloru w technologii elektrolizy solanki - tj. biały wodór (powstający jako produkt uboczny dalszych reakcji chemicznych). Jeśli wodór jest wytwarzany przez elektrolizę wody i wykorzystywana energia elektryczna pochodzi ze źródeł odnawialnych, to wodór ten nazywa się zielonym. Zielony wodór jest bezemisyjny i ma największy potencjał w zakresie redukcji emisji gazów cieplarnianych. Podczas elektrolizy wody wiązanie chemiczne między wodorem i tlenem zostaje przerwane, wodór wydziela się na elektrodzie ujemnej: katodzie, a tlen na dodatniej: anodzie. W celu utrzymania gazów w osobnych zasobnikach, stosuje się jonowy separator. Dla zwiększenia przewodności elektrycznej elektrolitu, do wody dodaje się 25% roztworu wodorotlenku potasu.

Obecnie ogólna wydajność tej metody produkcji wynosi około 50-60%. Do wyprodukowania 1 kg wodoru potrzeba około 9 l wody i około 50 kWh energii elektrycznej. Wodór produkowany tą metodą jest najdroższy, a produkcja ma sens tylko w przypadku państw posiadających nadmiar taniej energii elektrycznej, głównie ze źródeł odnawialnych, np. w Egipcie, Islandii i Norwegii. Pomimo tych trudności, to właśnie zielony wodór otrzymywany w drodze elektrolizy wody jest w strategii energetycznej Unii Europejskiej traktowany jako przyszły główny nośnik i magazyn energii.

- Gazyfikacja węgla lub koksu.

Technologia ta jest opłacalna w państwach zasobnych w węgiel takich, jak Chiny, Afryka Płd. Do wielkoprzemysłowej produkcji wodoru używa się parowych generatorów gazu (reformerów), zazwyczaj o wydajności 100 tys. m³/h [9].

- Technologia plazmowa.

Nowoczesne procesy technologiczne, oparte na energii elektrycznej umożliwiają produkcję H₂ praktycznie bez wydzielania CO₂. Na przykład w Norwegii i USA rozwija się technologię opartą na plazmie [10], umożliwiającą rozdzielanie węglowodorów na wodór i czysty węgiel w temperaturze około 2000°C, z wydajnością 80 - 90% H₂. Technologia plazmowa umożliwia budowanie

urządzeń bardziej kompaktowych i lżejszych od tradycyjnych. Wadą jest to, iż wymaga dużej ilości energii elektrycznej.

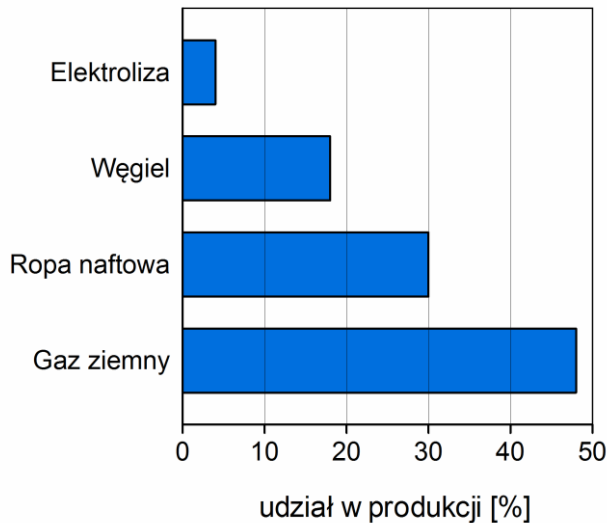
- Fotelektroliza.

Ogniwo fotelektryczne w połączeniu z katalizatorem działa jak elektrolizer, rozdzielając wodór i tlen bezpośrednio na powierzchni ogniwa. Jest obiecującym rozwiązaniem pod względem komercyjnym [11]. Zaletą jest brak kosztów związanych z elektrolizerem. Na dzień dzisiejszy ogniwa te mają niską wydajność i żywotność.

- Gazyfikacja biomasy.

Wodór można także produkować z biomasy. W porównaniu z gazem naturalnym, który zawiera prawie 25% (wagowo) wodoru, w biogazie jest go mniej około 10 – 15% pochodzącego głównie z metanu, zawartego w biogazie. Proces jest podobny do reformingu węglowodorów; pod wpływem wysokiej temperatury z biomasy otrzymuje się gaz, który następnie w obecności pary wodnej ulega rozkładowi [12].

Udział surowców wykorzystywanych do produkcji wodoru przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Udział surowców naturalnych wykorzystywanych w globalnej produkcji wodoru [13].

Fig. 1. Share of natural resources used in global hydrogen production [13].

4. WYKORZYSTANIE WODORU

Odnawialny wodór może zostać zastosowany jako surowiec, paliwo lub nośnik energii z wieloma zastosowaniami w przemyśle, transporcie i energetyce. Ponieważ w procesie spalania przereagowuje do pary wodnej i nie emituje żadnych zanieczyszczeń, może być rozwiązaniem problemu dekarbonizacji procesów przemysłowych i tych sektorów, które wymagają redukcji emisji CO₂ i w których trudno jest obecnie tą redukcję osiągnąć.

To sprawia, że odnawialny wodór staje się podstawą dla osiągnięcia neutralności węglowej do roku 2050 i wdrożenia traktatów Paryskich (2015, ograniczenie globalnego ocieplenia poniżej 2°C).

Do roku 2050 inwestycje w odnawialny wodór w EU mają wynieść 180-470 mld EUR [14]. By zapłacić za to Bruksela sugeruje wprowadzenie podatku, systemu przetargu na kontrakty węglowe - tendering system for carbon contracts for difference (CCfD).

Uważa się, że tylko wodór produkowany na bazie odnawialnych źródeł energii (zielony wodór) ma uzasadnienie w perspektywie długoterminowej. EU jest otwarta na produkcję niebieskiego wodoru z gazu naturalnego w połączeniu z CCS. Osiągnięcie neutralności klimatycznej powinno obejmować wodór odnawialny (zielony) i niskowęglowy (niebieski). Ten ostatni jest konieczny do osiągnięcia celów przemysłowych przynajmniej w krótkoterminowym okresie. Konsekwentne podejście wymaga uwzględnienia całego śladu węglowego (lifecyle emissions) w produktach wodorowych i promowanie zielonego wodoru.

Wodór jest przechowywany stacjonarnie w postaci gazowej w stalowych zbiornikach ciśnieniowych o dużej objętości. Do sprężenia wodoru do 350 barów potrzeba około 15 - 20% energii zawartej w paliwie.

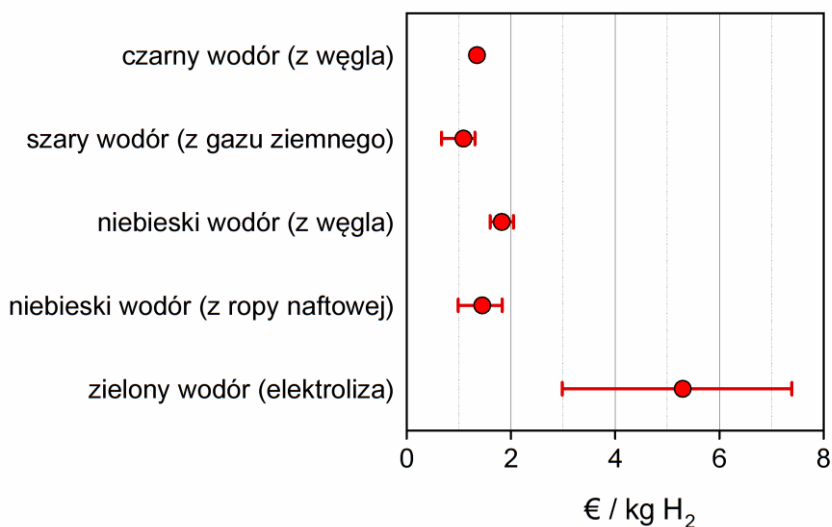
Drugą opcją jest przekształcenie wodoru w stan ciekły. Wadą tego procesu jest jednak konieczność utrzymywania wodoru w tej postaci w temperaturze -253 °C w kriogenicznych zbiornikach magazynowych, a samo skroplenie wodoru pochłania około 30-40% całkowitej energii zawartej w wodorze.

Przy hipotetycznym przechowywaniu 4,2 kg sprężonego wodoru pod ciśnieniem 700 barów potrzebujemy w samochodzie zbiornika o masie około 135 kg. Zbiornik taki jest wykonany z warstwy aluminium, warstwy z włóknami węglowymi helikalnie skręconymi oraz warstwy z włóknami węglowymi w kształcie obręczy. W porównaniu do pojazdu spalającego benzynę, zbiornik wodoru ma 4-5 razy większą objętość i 10 razy większą masę.

Alternatywą dla wodoru sprężonego jest skroplony wodór, jednakże to rozwiązanie jest wyjątkowo nieefektywne energetycznie. Ciekły wodór należy utrzymywać w temperaturze -253 °C, a jeśli te warunki nie zostaną spełnione, wodór wyparuje.

Cena wodoru bardzo silnie zależy od metody produkcji. Ponadto w przypadku produkcji zielonego wodoru konieczne jest uwzględnienie różnych cen w różnych częściach świata, w zależności od tego, ile kosztuje produkcja energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii. Koszty produkcji wodoru przedstawiono na Rys.2 (raport IEA 2020).

Obecnie nie jest możliwe skalkulowanie rynkowej ceny wodoru dla napędu samochodów. Jednak dobrym przykładem są doświadczenia z rynku niemieckiego. Udostępniane są tam auta dla potrzeb testów, gdzie pokazywany jest koszt paliwa wodorowego.



Rys. 2. Koszty produkcji wodoru.

Fig. 2 Hydrogen production costs

W przypadku klientów detalicznych na stacjach Clean Energy Partnership cena 1 kg wodoru to ok. 9,50 EUR/kg. Duże floty pojazdów mogą liczyć na znacznie lepsze ceny wodoru. Jednym z przykładów jest zakład autobusowy w Hurch, który kupuje wodór za 3,80 EUR/kg. W porównaniu z paliwami konwencjonalnymi, samochód napędzany wodorem jest obecnie droższy w eksploatacji. Napłnienie pełnego zbiornika Hyundai Nexa (6,3 kg) z podawanym dojazdem 666 km kosztowałoby dziś około 60 EUR.

5. WYKORZYSTANIE TECHNOLOGII CCUS W PRODUKCJI WODORU

Technologia CCUS (Carbon Capture Utilization and Storage) rozumiana jako szeroko pojęte usuwanie CO₂, jego wykorzystanie i magazynowanie może ułatwić produkcję niskowęglowego wodoru z naturalnego gazu lub węgla, które są obecnie praktycznie jedynym źródłem produkcji wodoru.

Raport Międzynarodowej Agencji Energetycznej (IEA) - Energy Technology Perspectives 2020 [15] podkreśla centralną rolę, jaką CCUS ma pełnić jako jeden z 4 filarów globalnej transformacji energetycznej razem z elektryfikacją opartą na źródłach odnawialnych, bioenergią i wodorem.

Technologie usuwania węgla będą w przyszłości potrzebne ze względu na praktyczne i techniczne trudności w eliminowaniu emisji w pewnych sektorach przemysłowych: stal, chemikalia, cement, lotnictwo, transport lądowy i morski.

Zaletą technologii CCS /CCUS jest to, że mogą być łatwo adaptowane do istniejących, a także niedawno wybudowanych instalacji i pozwolić na funkcjonowanie tych instalacji, a także związanej z nimi infrastruktury i łańcuchów dostaw w kolejnych dekadach przy znacząco zmniejszonej emisji (do 95%) [16]. Połączenie CCUS z bioenergią lub bezpośrednio usuwanie węgla z atmosfery może pomóc zbilansować niemożliwe do uniknięcia lub technicznie trudne do zwalczania emisje.

Dzisiaj koszt produkcji wodoru w oparciu o CCUS jest znacznie niższy niż w przypadku produkcji w oparciu o elektrolizę i odnawialne źródła energii. Z czasem koszt elektrolizy będzie spadał, jednak CCUS najprawdopodobniej nadal będzie konkurencyjnym sposobem otrzymywania wodoru, szczególnie w rejonach o niskich kosztach paliw kopalnych oraz dostępnych miejscach magazynowania CO₂ [15]. CCUS oferuje dla istniejącej obecnie produkcji wodoru z gazu naturalnego i węgla ponad 800 Mt CO₂ rocznie pojemności magazynowej.

Technologie CCUS mogą stanowić najtańszą ścieżkę cenową dla produkcji niskowęglowego wodoru opartej na gazie naturalnym lub węglu w krajach o niskich cenach surowców.

CCUS może pomóc w dekarbonizacji produkcji wodoru poprzez redukcję emisji z istniejących instalacji wodoru oraz oferowanie najniższych cen dla nowej produkcji wodoru. Obecnie każdego roku do celów przemysłowych wytwarza się około 75 Mt wodoru, prawie w całości z gazu ziemnego (76%) i węgla (23%), a pozostałą część z ropy naftowej i energii elektrycznej. Wiąże się to z emisją ponad 800 Mt CO₂ (IEA, 2019). W przypadku gazu ziemnego średnia emisja jest szacowana na poziomie 9 t CO₂/t H₂ a w przypadku węgla 20 t CO₂/t H₂. Istnieje znaczny potencjał rozwoju technologii CCUS w celu zmniejszenia emisji z istniejących obiektów i umożliwienia tym obiektom kontynuowania działalności

w sposób zrównoważony. Wychwytywanie CO₂ z produkcji wodoru to stosunkowo tania aplikacja CCUS, a istniejące obiekty są często skoncentrowane w przybrzeżnych strefach przemysłowych, co umożliwia współdzielenie infrastruktury transportu i składowania CO₂ z innymi obiektami przemysłowymi. Obecnie produkcja wodoru w oparciu o CCUS jest tańsza niż w przypadku elektrolizy i odnawialnych źródeł energii. I pozostanie taka w rejonach posiadających zasoby magazynowe CO₂ i tanie paliwa kopalne.

Ogłoszono plany dla ponad 30 zintegrowanych instalacji CCUS od 2017 roku (głównie USA, Europa ale także Australia, Chiny, Korea, Bliski Wschód i Nowa Zelandia). Przewidywane inwestycje rządu 27 mld \$ są dwa razy większe niż dla projektów złożonych od 2010 roku.

WNIOSKI

- Wodór jest postrzegany jako przyszłościowe paliwo dla transportu i energetyki, jako główny nośnik i magazyn energii.
- Obecne źródła pozyskiwania wodoru oparte są głównie na technologiach przerobu paliw kopalnych (gaz ziemny, ropa naftowa, węgiel).
- Rozwój technologii pozyskiwania wodoru z wykorzystaniem źródeł odnawialnych jest bardzo intensywny i przewiduje się, że w 2050 r. uzyska się ok. 25% wodoru poprzez elektrolizę lub bezpośrednio poprzez zgazowanie biomasy.
- W dłuższej perspektywie rozwój transportu elektrycznego, w szczególności długodystansowego, oparty będzie na napędzie wodorowym z wykorzystaniem ogniw paliwowych. W zastosowaniach energetycznych wielkoskalowych barierą jest rozwój ogniw paliwowych dużej mocy.
- Cena wodoru bardzo silnie zależy od metody produkcji. Ponadto w przypadku produkcji zielonego wodoru konieczne jest uwzględnienie różnych cen w różnych częściach świata, w zależności od tego, ile kosztuje produkcja energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii.
- Obecnie koszt produkcji wodoru w oparciu o CCUS jest o znacznie niższy niż w przypadku produkcji w oparciu o elektrolizę i odnawialne źródła energii. Technologie CCUS mogą stanowić najtańszą ścieżkę cenową dla produkcji niskowęglowego wodoru opartej na gazie naturalnym lub węglu w krajach o niskich cenach surowców.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] European Environment Agency, The European Green Deal — European Environment Agency, 2019. <https://www.eea.europa.eu/policy-documents/com-2019-640-final> (accessed November 8, 2022).
- [2] GROWTH - Powering a climate-neutral economy: Commission sets out plans for the energy system of the future and clean hydrogen, <https://ec.europa.eu/newsroom/growth/items/682535> (accessed November 8, 2022).
- [3] Powering a climate-neutral economy: An EU Strategy for Energy System Integration, 2020. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=COM:2020:299:FIN> (accessed November 8, 2022).
- [4] A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe, 2020. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0301> (accessed November 8, 2022).
- [5] H. Idriss, M. Scott, V. Subramani, Introduction to hydrogen and its properties, in: V. Subramani, A. Basile, T.N. Veziroğlu (Eds.), *Compendium of Hydrogen Energy*, Woodhead Publishing, Oxford, 2015: pp. 3–19. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-361-4.00001-7>.
- [6] Canada - Electricity generation by source, IEA. <https://www.iea.org/countries/canada> (accessed November 8, 2022).
- [7] T.M. Gür, Review of electrical energy storage technologies, materials, and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2696–2767. <https://doi.org/10.1039/C8EE01419A>.
- [8] J. Moya, D. Tsiropoulos, D. Tarvydas, W. Nijs, Hydrogen use in EU decarbonisation scenarios, https://joint-research-centre.ec.europa.eu/jrc-news/hydrogen-use-eu-decarbonisation-scenarios-2019-04-17_en (accessed November 8, 2022).
- [9] H. Ishaq, I. Dincer, C. Crawford, A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities, *International Journal of Hydrogen Energy.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.149>.
- [10] J.H. Chaffin, S.M. Bobbio, H.I. Inyang, L. Kaanagbara, Hydrogen Production by Plasma Electrolysis, *Journal of Energy Engineering.* 132 (2006) 104–108. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9402\(2006\)132:3\(104\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9402(2006)132:3(104)).
- [11] M. Ahmed, I. Dincer, A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions, *International Journal of Hydrogen Energy.* 44 (2019) 2474–2507. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.037>.
- [12] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, Biomass-based hydrogen production: A review and analysis, *International Journal of Hydrogen Energy.* 34 (2009) 8799–8817. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.078>.
- [13] M. Yu, K. Wang, H. Vredenburg, Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy.* 46 (2021) 21261–21273. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.016>.

- [14] Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (EU body or agency) Now known as, Hydrogen Roadmap Europe: a sustainable pathway for the European energy transition, Publications Office of the European Union, LU, 2016. <https://data.europa.eu/doi/10.2843/341510> (accessed November 8, 2022).
- [15] IEA, Technology Roadmap - Hydrogen and Fuel Cells – Analysis, <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-hydrogen-and-fuel-cells> (accessed November 9, 2022).
- [16] Pöyry Point of View, Fully Decarbonising Europe’s Energy System by 2050, <https://informaconnect.com/fully-decarbonising-europes-energy-system-by-2050/> (accessed November 9, 2022).

ZENON ZIOBROWSKI, ADAM ROTKEGEL

THE ROLE OF HYDROGEN IN THE INTEGRATED ENERGETIC SYSTEM OF EUROPEAN UNION

The increased use of fossil fuels and growing greenhouse gas emissions leads to environmental problems. To reach climate neutrality by 2050 it is necessary to transform the EU’s energy system.

The EU Strategy for Energy System Integration [3], the report published by the EU Commission in 2020, provides the pathway for a new integrated energy system transition. In the new integrated energy system, the development of clean hydrogen (green hydrogen) using renewable energy plays a main role. However, in the transition period, hydrogen based on fossil fuels (blue hydrogen) will be also used to decrease emissions and develop a manageable market.

The EU Hydrogen Strategy [4] presents a three step plan to take advantage of hydrogen potential. Hydrogen has received worldwide attention as a clean energy solution with many applications in the industry, power, and transportation sectors. Hydrogen is a carbon free carrier and does not emit any pollution. Its role is essential for the EU’s commitment to achieve carbon neutrality by proper investments, regulations, research, and innovations. According to these plans, the constructed electrolyzers will be used for the production of renewable green hydrogen, then local hotspots will be connected for end users into a large European hydrogen infrastructure. Finally, mature clean hydrogen technologies will be utilized at a large scale.

Generally, the European investments by 2050 in renewable green hydrogen are about €180 - 470 billion, and for low carbon fossil based blue hydrogen €3 - €18 billion [14]. As predicted, clean hydrogen may meet 24% of world energy requirements by 2050.

This study presents an energy transition pathway for sustainable development by means of hydrogen energy. Detailed information on hydrogen production methods and costs, storage, and applications is provided. The new technological directions in hydrogen production, storage, and utilization are described.

The integration of hydrogen production from fossil fuels with CCS/CCUS technologies is discussed. Linking natural gas reforming with CCUS technologies is the cheapest way to decarbonize the EU energy system by 2050 in comparison with the all electric approach. 80 to 90% of CO₂ emissions can be removed using CCUS technologies [16]. Investment costs of hydrogen production by electrolysis of water are much higher than for hydrogen production from natural gas integrated with CCUS processes [15].

CCUS technologies represent strategic value in the transition process to climate neutrality. CCUS can favour hydrogen production from natural gas or coal and provide low carbon hydrogen at a lower cost in the near future. Currently, the cost of hydrogen production integrated with CCUS is much lower than hydrogen production based on electrolysis and renewable sources of energy. It is estimated that CCUS integrated with hydrogen production will be a competitive solution even with the declining costs of electrolyzers and renewable electricity.

The EU policy ultimately insists on the production and development of renewable hydrogen (green hydrogen) and hydrogen produced from fossil fuels coupled with CCUS technologies (blue hydrogen).

Keywords: hydrogen, decarbonization, CCUS

Received: 23.12.2022

Accepted: 24.01.2023

MAREK TAŃCZYK, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN*,
ANNA PAWLACZYK-KUREK, JOLANTA JASCHIK,
ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOŁTYS

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA PROCESÓW ADSORPCYJNYCH I MEMBRANOWYCH DO ZATĘŻANIA METANU POCHODZĄCEGO Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO KOPALŃ

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przeprowadzono analizę metod adsorpcyjnych i membranowych pod kątem zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym kopalń (VAM). Stwierdzono, że możliwe jest zwiększenie stężenia VAM z 0,2-0,3% obj. do co najmniej 1% obj. przy wykorzystaniu obu technik separacyjnych, co powinno ułatwić jego utylizację w reaktorach rewersyjnych lub silnikach na paliwo ubogie.

Słowa kluczowe: metan z powietrza wentylacyjnego kopalń, adsorpcja zmiennociśnieniowa, separacja membranowa

1. WPROWADZENIE

Metan wydzielający się z pokładów węgla jest odprowadzany na powierzchnię w procesach przewietrzania i odmetanowania. Jego usuwanie ma na celu wyeliminowanie zagrożenia eksplozją mieszanki powietrzno-metanowej. O ile metan z odmetanowania jest w polskich kopalniach wykorzystywany w różny sposób od wielu lat [1,2], o tyle konieczność zagospodarowania metanu

* ✉ ajcygan@iich.gliwice.pl

emitowanego z powietrzem wentylacyjnym, określanego w literaturze jako VAM (ventilation air methane), jest jedną z bardziej istotnych kwestii o znaczeniu ekologicznym i gospodarczym. W tym drugim przypadku metan pozostaje nadal jednym z kluczowych, wysokoenergetycznych paliw, które może być wykorzystane do produkcji energii elektrycznej i ciepłej.

W ostatnich dwóch dekadach opracowano na świecie kilka niekatalitycznych technologii do termicznej utylizacji VAM, z odzyskiem lub bez odzysku energii, które mają potencjał do wdrażania w kopalniach węgla kamiennego. W przypadku opracowanej w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN (IICCh PAN) technologii utleniania metanu z powietrza wentylacyjnego w niekatalitycznym, termicznym reaktorze rewersyjnym [3,4] wykazano, że reaktor taki może pracować autotermicznie przy stabilnym stężeniu metanu wynoszącym 0,2% obj., a wykorzystanie wydzielanego ciepła jest możliwe przy stabilnych stężeniach CH₄ wyższych od 0,4% obj. [3]. Jednak zasadnicza trudność związana z utylizacją VAM dotyczy faktu, że metan w powietrzu wentylacyjnym kopalń występuje w potężnej masie balastu w bardzo małym stężeniu, podlegającym ponadto fluktuacjom krótko- i długookresowym. W kopalniach krajowych, na przykład, z pojedynczego szybu odprowadza się od 270 000 do 1 400 000 m³/h mieszaniny powietrzno-metanowej o stężeniu metanu wynoszącym średnio, w ujęciu długookresowym, około 0,3% obj. [2,5]. Neutralizacja tego metanu, a tym bardziej wykorzystanie zawartej w nim energii, wiąże się z koniecznością stabilizacji i/lub podwyższenia jego stężenia przed procesem termicznego utlenienia.

Naturalnym sposobem zwiększenia stężenia CH₄ w powietrzu wentylacyjnym wydawać się może mieszanie go z wysokostężonym strumieniem gazu pochodzącym z odmetanowania. Jednak, jak już wspomniano wyżej, metan z odmetanowania jest już w polskich kopalniach wykorzystywany. Jest go też zbyt mało, by jego użycie wpłynęło zauważalnie na stężenie CH₄ w powietrzu wentylacyjnym [2]. Alternatywą może być mieszanie powietrza wentylacyjnego z gazem ziemnym bądź zateżanie metanu metodami separacyjnymi. W tym pierwszym, stosunkowo prostym technicznie przypadku, podniesienie stężenia metanu w powietrzu wentylacyjnym z 0,3 do 0,5% obj. wiązałoby się z rocznym zużyciem gazu ziemnego na poziomie od 4,7 do 24,5 mln m³, zależnie od szybu wentylacyjnego. Kwestia zateżania VAM w procesie separacji gazów jest już bardziej złożona technologicznie i wiąże się z doбором takiego procesu i określeniem warunków jego prowadzenia. W niniejszej pracy dokonano podsumowania wyników badań prowadzonych w tym zakresie w IICCh PAN.

2. METODY SEPARACJI MIESZANIN METANU I AZOTU

Z punktu widzenia separacji mieszanin gazowych problem zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym może być sprowadzony do rozdziału mieszaniny CH_4/N_2 . Taki rozdział, jakkolwiek trudny ze względu na podobną wielkość cząsteczek azotu ($0,41 \times 0,31 \text{ nm}$) i metanu ($0,38 \text{ nm}$), może być prowadzony metodami adsorpcyjnymi i membranowymi. Metody te są powszechnie stosowane, m.in. do oczyszczania wodoru, rozdziału i osuszania powietrza, usuwania CO_2 z gazu ziemnego i biogazu czy wychwytu lotnych związków organicznych [6–8].

Do zalet obu metod zalicza się elastyczność pod względem specyfikacji strumienia zasilającego i warunków pracy oraz niskie zużycie energii (co wynika z braku przejść międzycząsteczkowych). Procesy membranowe cechują się też zwartą zabudową modułów, łatwym powiększaniem skali procesu prowadzonego w sposób ciągły oraz brakiem konieczności stosowania dodatkowych sorbentów [8,9]. W procesach adsorpcyjnych można się spodziewać wyższej selektywności metanu względem azotu i tlenu. Z drugiej strony, materiał separacyjny, tak membrana jak i adsorbent, może być wrażliwy na wilgoć i inne obecne w powietrzu wentylacyjnym zanieczyszczenia, co wiąże się z koniecznością zastosowania dodatkowego wężła przygotowania gazu do separacji.

Metody adsorpcyjne są brane także pod uwagę w kontekście wydzielania metanu pochodzącego z odmetanowania, gdzie stężenia metanu i azotu są tego samego rzędu wielkości [10,11] oraz wychwytu ditlenku węgla ze spalin [12]. W tym drugim przypadku problem separacyjny jest zbliżony do kwestii zwiększenia stężenia CH_4 w powietrzu wentylacyjnym, tzn. zachodzi konieczność zatężenia niskostężonego składnika/zanieczyszczenia w dużym strumieniu powietrza (azotu).

Prowadzone w ICh PAN prace dotyczące adsorpcyjnych i membranowych metod podwyższania stężenia metanu w powietrzu wentylacyjnym obejmowały badania właściwości separacyjnych adsorbentów i membran pod kątem zatężania metanu w mieszaninach CH_4/N_2 , doświadczalną i obliczeniową analizę procesów rozdziału oraz określenie ich efektywności energetycznej.

3. DOBÓR MATERIAŁÓW SEPARACYJNYCH

Adsorbenty i membrany stosowane do rozdzielania mieszaniny CH_4/N_2 mogą być selektywne zarówno w odniesieniu do metanu, jak i azotu, co oznacza, że dany składnik lepiej się adsorbuje lub przenika przez membranę.

W przypadku adsorbentów selektywność może być wyrażona liczbowo jako iloraz stosunków stężeń równowagowych dwóch porównywanych składników w fazie zaadsorbowanej i gazowej:

$$\alpha_{CH_4/N_2} = \frac{q^*_{CH_4}/q^*_{N_2}}{y_{CH_4}/y_{N_2}} \quad (1)$$

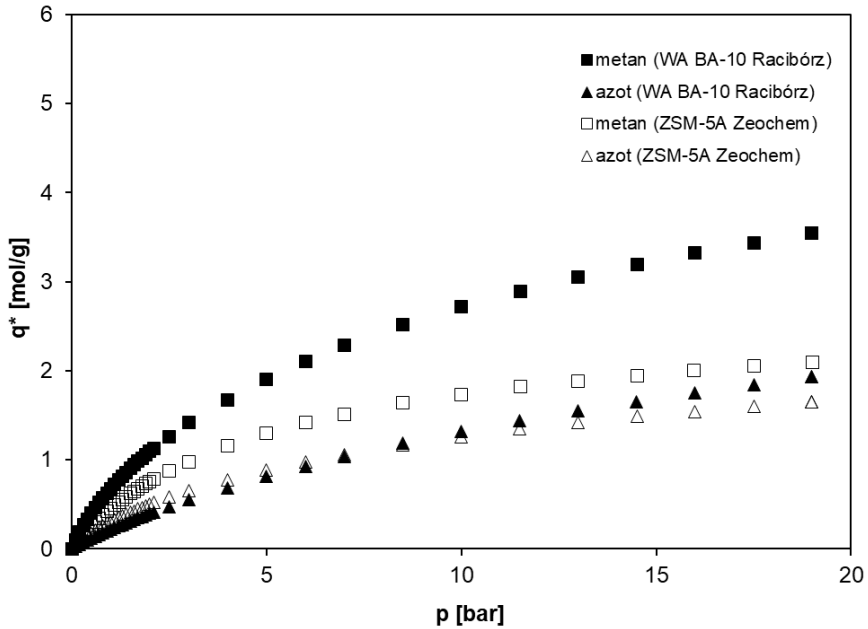
W przypadku membran jest to stosunek współczynników permeacji obu porównywanych składników:

$$\alpha_{CH_4/N_2} = \frac{Q_{CH_4}}{Q_{N_2}} \quad (2)$$

Selektywność jest jednym z parametrów decydujących o przydatności danego materiału do procesu separacji i ma ona kluczowy wpływ na stężenia składników w rozdzielanych strumieniach gazowych. Drugim takim parametrem w procesach membranowych są właśnie współczynniki permeacji, będące miarą szybkości przenikania gazu przez membranę, zatem determinujące wymaganą powierzchnię membrany. W przypadku procesów adsorpcyjnych podobne znaczenie ma pojemność adsorpcyjna, czyli równowagowe stężenie składnika w fazie zaadsorbowanej, w odniesieniu do stężenia w fazie gazowej. Ma ona kluczowy wpływ na ilość adsorbentu, a zarazem gabaryty całej instalacji. Zarówno selektywność jak i pojemność adsorpcyjna lub przepuszczalność membrany powinny być jak najwyższe. Jednak w procesach adsorpcyjnych i membranowych działania na rzecz poprawy selektywności prowadzą zwykle do obniżenia, odpowiednio pojemności adsorpcyjnej lub przepuszczalności membrany.

Pojemność adsorpcyjną azotu i metanu oraz selektywność wyznaczono dla wybranych do badań adsorbentów na podstawie zmierzonych doświadczalnie, metodą grawimetryczną, izoterm adsorpcji obu gazów. Metodyka tych pomiarów została opisana w pracy [13]. Izoterm te były wyznaczane dla adsorbentów węglowych (m.in. BA-10 Racibórz, Takeda G2X7/12) oraz sit zeolitowych 5A (Molsiv, Zeochem) w zakresie ciśnień od 0 do 18 bar oraz temperatur 10-50°C. Przykładowe izoterm w temperaturze 30°C przedstawiono na Rys. 1, natomiast w Tabeli 1 zamieszczono wartości selektywności CH₄/N₂ w temperaturze 30°C w badanych adsorbentach oraz pojemność adsorpcyjną metanu w tej temperaturze i dla ciśnienia cząstkowego 0,1 kPa. Z zestawienia tego wynika, że z punktu widzenia separacji mieszanin CH₄/N₂ węgle aktywne cechują się zarówno lepszą

selektywnością jak i lepszą pojemnością adsorpcyjną niż sита zeolitowe 5A. We wszystkich przypadkach natomiast, metan jest najlepiej adsorbującym się składnikiem.



Rys. 1. Izotermi adsorpcji metanu i azotu w temperaturze 30°C na węglu aktywnym BA-10 i sicie zeolitowym 5A Zeochem.

Fig. 1. Adsorption isotherms of methane and nitrogen at 30°C on activated carbon BA-10 and zeolite molecular sieve 5A Zeochem.

Selektywność oraz przepuszczalność materiałów membranowych w kontekście rozdziału mieszaniny CH_4/N_2 określono na podstawie studiów literaturowych oraz własnych badań eksperymentalnych, których metodyka została przedstawiona w pracy [14]. Obszerny przegląd materiałów membranowych, które mogłyby być stosowane do separacji N_2/CH_4 zamieszczono w pracy [15]. Jeden z zasadniczych wniosków wynikających z przeprowadzonych badań i studiów literaturowych jest taki, że selektywność dostępnych komercyjnie membran polimerowych do separacji N_2/CH_4 nie jest wysoka, co stanowi podstawową ich wadę. Maksymalna selektywność N_2/CH_4 wynosi 2,66 przy bardzo niskiej przepuszczalności azotu – 0,048 barrera (membrana PBI), natomiast maksymalna selektywność CH_4/N_2

wynosi 4,2 przy przepuszczalności metanu równej 20 barrerów (membrana Pebax 2533). W procesach membranowych 1 barrer jest równoważny $3,35 \cdot 10^{-16}$ mol m/(m² sPa).

Tabela 1. Właściwości separacyjne adsorbentów

Table 1. Separation properties of adsorbents

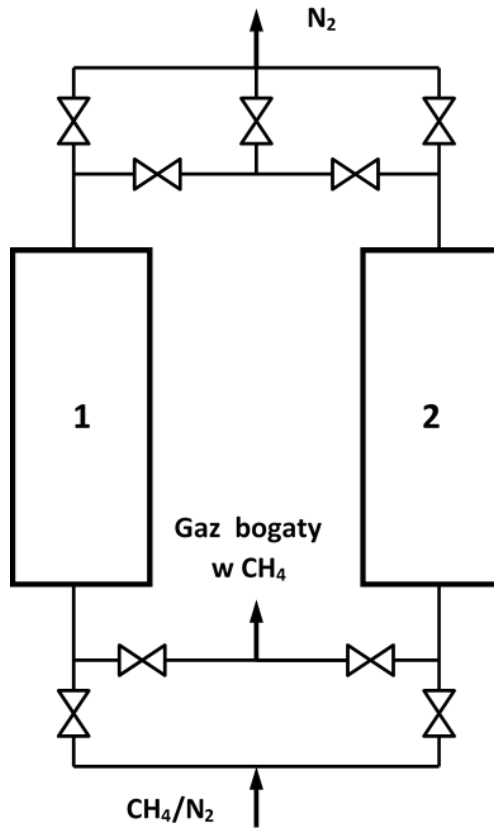
Wielkość	Jednostka miary	Adsorbent			
		BA-10 Racibórz	G2X7/12 Takeda	ZSM 5A Molsiv	ZSM 5A Zeochem
Selektywność CH ₄ /N ₂	–	3,83	4,04	1,70	1,70
Pojemność adsorpcyjna CH ₄	[mol/kg]	0,135	0,236	0,110	0,085

Według analizy dokonanej w pracy [15] nadzieję na poprawę tego stanu rzeczy przynoszą opracowywane na świecie nowe materiały kompozytowe. W przypadku kompozytowych materiałów polimerowych selektywnych dla azotu można spodziewać się selektywności N₂/CH₄ wynoszącej 4,5 przy przepuszczalności azotu 6,3 barrera (membrana PBI/Matrimid 50/50% wag.). Jeszcze lepsze właściwości rozdzielcze wykazują membrany z mieszaną matrycą (MMMs), np. Matrimid 5218/CMS, dla której selektywność N₂/CH₄ wynosi 7,7 przy przepuszczalności azotu 6,8 barrera. Membrany z MMMs to porowate materiały nieorganiczne zdyspergowane w ciągłej matrycy polimerowej. We wskazanym przykładzie kompozyt został wytworzony na bazie Matrimid, komercyjnego materiału polimerowego, oraz węglowego sita molekularnego. W przypadku materiałów z MMMs istnieje jednak konieczność opracowania technologii wytwarzania membran o grubości 1 μm lub mniejszej, by można zastosować je w praktyce wielkoprzemysłowej.

4. ZATĘŻANIE VAM W PROCESIE ADSORPCJI ZMIENNOCIŚNIENIOWEJ

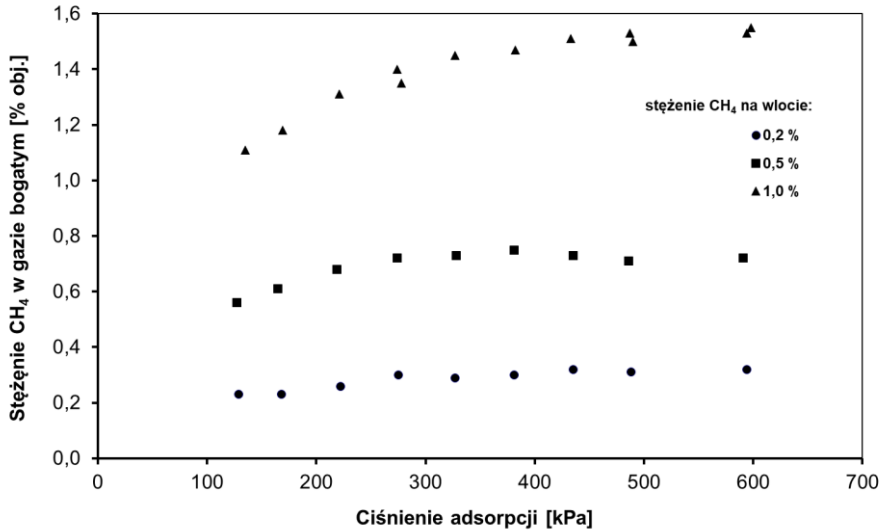
Adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA-pressure swing adsorption) zawdzięcza swoją nazwę sposobowi regeneracji złoża adsorbentu, która zachodzi poprzez obniżenie ciśnienia cząstkowego adsorbujących się składników rozdzielanego gazu. W klasycznej instalacji PSA (Rys. 2), składającej się z dwóch kolumn, w każdej kolumnie są realizowane cyklicznie następujące etapy: *sprężanie*, czyli podnoszenie ciśnienia w kolumnie do ciśnienia adsorpcji; *adsorpcja*, realizowana przez przepływ rozdzielanego gazu pod podwyższonym ciśnieniem; *rozprężanie*, czyli obniżenie ciśnienia w kolumnie do ciśnienia regeneracji oraz *plukanie* pod obniżonym ciśnieniem. W przypadku separacji CH_4/N_2 , kiedy lepiej adsorbującym się składnikiem jest metan, gaz zatężony w metan pochodzi z etapów rozprężania i płukania, natomiast w etapie adsorpcji odbierany jest gaz oczyszczony (Rys. 2).

W IIC PAN prowadzono doświadczalne i modelowe badania procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej do zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym. Wyniki badań doświadczalnych w dwukolumnowej instalacji PSA przedstawiono na Rys. 3. Kolumny o średnicy 50 mm i wysokości 120 mm wypełnione były w tym przypadku węglowym sitem molekularnym X2MH6/8 Takeda. Zawartość metanu w gazie zasilającym wynosiła: 0,2; 0,5 i 1%. Jak można zauważyć na Rys. 3, w przypadku mieszanek zasilających o zawartości metanu równej 0,5% i 1,0% obj. zwiększanie ciśnienia w kroku adsorpcji powoduje stopniowy wzrost stężenia metanu w produkcie aż do wartości maksymalnej, osiągniętej przy ciśnieniu adsorpcji równym odpowiednio 400 i 600 kPa. Dalszy wzrost ciśnienia adsorpcji prowadzi do niewielkiego spadku stężenia metanu w produkcie. Jeżeli chodzi natomiast o mieszanek zawierającą 0,2% obj. CH_4 stężenie metanu w produkcie rośnie monotonicznie w całym pomiarowym zakresie ciśnień. Najwyższe wartości stężeń metanu w produkcie dla gazu zasilającego zawierającego 0,2; 0,5 i 1% obj. metanu wynoszą odpowiednio 0,33; 0,75 i 1,55% obj. Względny wzrost stężenia metanu w wyniku wzbogacania w dwukolumnowej instalacji PSA waha się zatem między 50 a 60%.



Rys. 2. Dwukolumnowa instalacja PSA do wzbogacania VAM.

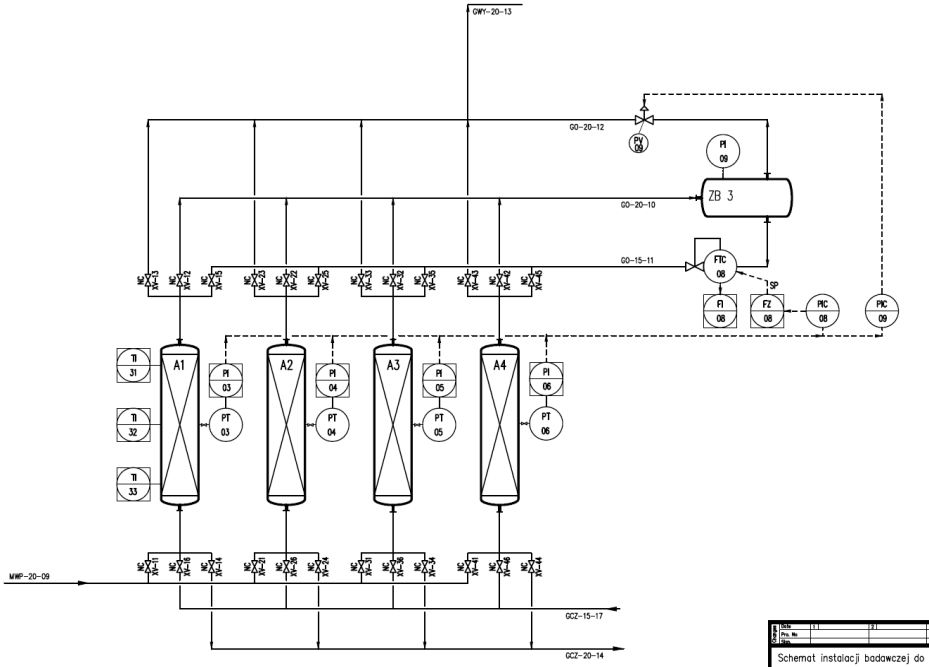
Fig. 2. Two-bed PSA unit for VAM enrichment.



Rys. 3. Wyniki wzbogacania VAM w dwukolumnowej, laboratoryjnej instalacji PSA.

Fig. 3. Results of VAM enrichment in a two-column, laboratory PSA installation.

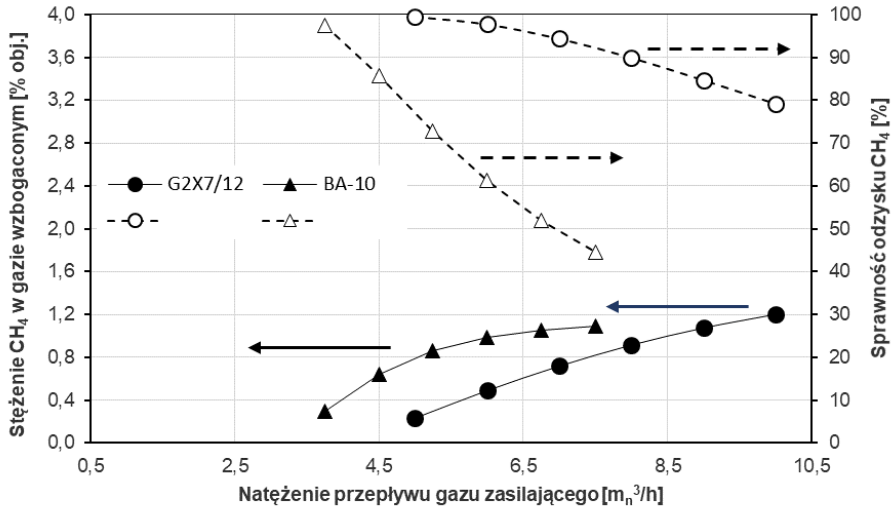
Ze względu na stosunkowo niewielki stopień wzbogacenia w dwukolumnowej instalacji PSA, przeprowadzono także analizę przydatności do zateżnienia VAM adsorpcyjnej technologii do wzbogacania niskostężonych mieszanin gazowych, opracowanej w Instytucie pod kątem wydzielenia CO₂ ze spalin [12]. Schemat czterokolumnowej w tym przypadku instalacji PSA zaprezentowano na Rys. 4. Jej kolumny mają średnice 0,2 m i wysokość 1,5 m. Na potrzeby analizy założono, że rozdzielana będzie dwuskładnikowa mieszanina zawierająca azot i 0,2% obj. metanu. Cykl procesu PSA składał się w tym przypadku z następujących, realizowanych sekwencyjnie kroków: zasilania mieszaniną CH₄/N₂, współprądowego rozprężania, płukania złoża strumieniem gazu wzbogaconego, przeciwproudowego rozprężania, próżniowej regeneracji złoża adsorbentu oraz sprężania częścią strumienia gazu oczyszczonego. Kroki zasilania, płukania i regeneracji próżniowej są prowadzone pod stałym ciśnieniem. W pozostałych krokach ciśnienie rośnie lub maleje. Przebieg cyklu omówiono szczegółowo w pracy [16]. W obliczeniach wykorzystano model matematyczny procesu PSA, który został zaimplementowany w środowisku gPROMS [12].



Rys. 4. Schemat instalacji PSA do wzbogacania niskostężonych mieszanin gazowych.

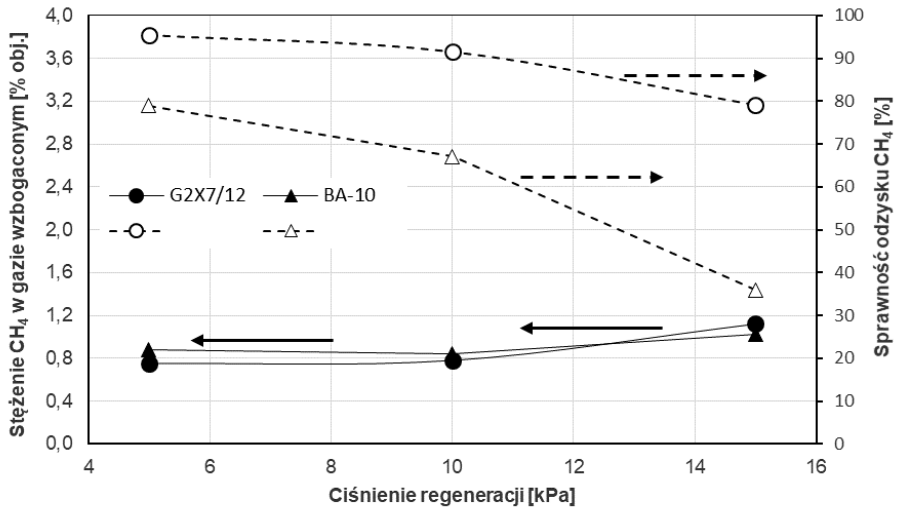
Fig. 4. Scheme of the PSA installation for the enrichment of low-concentration gas mixtures.

Na Rys. 5 i 6 przedstawiono przykładowe wyniki obliczeń wzbogacania VAM w czterokolumnowej instalacji PSA dla dwóch rodzajów wypełnienia: węgla aktywnego G2X7/12 Takeda oraz węgla aktywnego BA-10 Racibórz. Jak widać na Rys. 5, obrazującym stężenie metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawność odzysku CH_4 w funkcji natężenia przepływu gazu zasilającego, dla węgla G2X7/12 dwukrotny wzrost natężenia przepływu przynosi prawie sześciokrotny wzrost stężenia metanu w gazie wzbogaconym przy stosunkowo niewielkim spadku sprawności odzysku (z blisko 100 do 80%). W przypadku węgla BA-10, który ma mniejszą pojemność adsorpcyjną dla CH_4 i nieco gorszą selektywność CH_4/N_2 , wzrost natężenia przepływu gazu zasilającego także prowadzi do znaczącego wzrostu stężenia metanu w gazie wzbogaconym, ale odbywa się to kosztem znacznego spadku sprawności odzysku. Ponadto, przy zastosowaniu węgla BA-10 przepływ gazu zasilającego jest wyraźnie niższy przy tym samym poziomie wzbogacania.



Rys. 5. Wyniki wzbogacania VAM w czterokolumnowej instalacji PSA przy różnym natężeniu przepływu gazu zasilającego.

Fig. 5. Results of VAM upgrading in a four-column PSA unit at different feed gas flow rates.



Rys. 6. Wyniki wzbogacania VAM w czterokolumnowej instalacji PSA przy różnym ciśnieniu regeneracji.

Fig. 6. Results of VAM upgrading in a four-column PSA unit at different regeneration pressures.

Na Rys. 6 zobrazowano z kolei zależność stężenia metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawności odzysku CH_4 od ciśnienia regeneracji. Jak można zaobserwować, trzykrotny wzrost ciśnienia regeneracji, którego wartość będzie znacząco wpływać na zużycie energii elektrycznej w procesie, prowadzi przede wszystkim do spadku sprawności odzysku metanu. Także w tym przypadku znacznie większego dla węgla BA-10. Jednak dla węgla Takeda G2X7/12 zwiększenie ciśnienia regeneracji w celu obniżenia nakładu energetycznego związanego z zateżaniem metanu i jednocześnie zwiększenia stężenia CH_4 wydaje się uzasadnione, gdyż nadal uzyskuje się przy tym sprawność odzysku metanu na stosunkowo wysokim poziomie 80%.

W ogólnym przypadku, w wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono, że przy zastosowaniu technologii adsorpcyjnej z węglem aktywnym G2X7/12 Takeda można uzyskać gaz wzbogacony zawierający ponad 1,2% obj. metanu, odzyskując ponad 80% tego gazu. Stwierdzono także, że dla różnych kombinacji parametrów ruchowych, takich jak natężenia przepływu kluczowych strumieni gazowych, ciśnienie regeneracji oraz czas trwania etapu cyklu PSA, można z bardzo dużą sprawnością odzysku (~90%) uzyskiwać strumień gazowy o stężeniu metanu wynoszącym około 1% obj., co umożliwiłoby znaczący odzysk ciepła w termicznym reaktorze do utylizacji metanu. Stosunek ciśnień p_w (najwyższego) i p_N (najniższego) wymagany do realizacji procesu separacji CH_4/N_2 wynosił w tym przypadku od 7,3 do 22.

5. ZATEŻANIE VAM W PROCESIE MEMBRANOWYM

Dostępne komercyjnie materiały membranowe wydają się mieć gorsze właściwości separacyjne dla mieszanin CH_4/N_2 niż np. węgle aktywne. Jednak układy membranowe są prostsze w technologicznej realizacji niż instalacje PSA. W Instytucie prowadzono zatem także badania doświadczalne i modelowe procesów membranowych pod względem wzbogacania powietrza wentylacyjnego w metan. Instalację doświadczalną oraz metodykę prac eksperymentalnych przedstawiono szczegółowo w pracach [14,18], natomiast opracowane i wykorzystane w symulacjach modele matematyczne w pracy [12].

W Tabeli 2 zestawiono wyniki przeprowadzonych badań, prezentujące efektywność membranowego procesu separacji w odniesieniu do wzbogacania VAM w metan. W przypadku dostępnych komercyjnie modułów UMS-A5 i CO-C05 firmy UBE, w których warstwę aktywną membrany stanowi modyfikowany poliimid, można zwiększyć stężenie metanu w VAM z 0,3 do 0,43% obj. przy

umiarkowanej sprawności odzysku CH₄ (50-60%) [18]. Większe wzbogacenie (do 0,62% obj.) można uzyskać w kaskadzie czterech połączonych ze sobą modułów membranowych (UMS-A5), jednak przy niższej sprawności odzysku (ok. 37%). Stosunek ciśnień (najwyższego do najniższego) wymagany do realizacji membranowego procesu separacji CH₄/N₂ wynosił w tym przypadkach od 5,1 do 6,8. W obliczeniach symulacyjnych zażęzania w metan mieszaniny 0,2% obj. CH₄ i 99,8% obj. N₂ wykazano, że możliwe jest uzyskanie w module CO-C05 stężenia metanu w gazie wzbogaconym sięgającego 0,5 lub 0,9% obj. przy umiarkowanym stosunku ciśnień ($p_w/p_N=3$) [17]. Odbywa się to jednak kosztem dalszego obniżenia sprawności odzysku, odpowiednio do ok. 22 i 8%.

Tabela 2. Zestawienie wyników membranowego zażęzania VAM.

Table 2. Summary of results on membrane VAM enrichment.

Moduł (membrana)	Charakter badań	Stężenie CH ₄ na wlocie % obj.	Ilość modułów w kaskadzie	Stosunek ciśnień	Stężenie CH ₄ w gazie wzbogaconym % obj.	Sprawność odzysku CH ₄ %
UMS-A5 UBE	dośw. [18]	0,3	1	6,8	0,43	60,0
CO-C05 UBE	dośw. [18]	0,3	1	5,1	0,43	50,0
UMS-A5 UBE	obl. [18]	0,3	4	6,8	0,62	37,0
CO-C05 UBE	obl. [17]	0,2	1	3,0	0,50	22,1
CO-C05 UBE	obl. [17]	0,2	1	3,0	0,90	7,8
Matrimid 5218/CMS	obl. [15]	0,3	1	5,0	0,55	92,8
Matrimid 5218/CMS	obl. [15]	0,3	2	5,0	1,00	90,0
Matrimid 5218/CMS	obl. [15]	0,3	3	5,0	1,80	89,6

W przypadku separacji mieszaniny 0,3% obj. metanu z azotem przy użyciu membrany MMMs (Matrimid 5218/CMS) można uzyskać gaz wzbogacony o stężeniu metanu od 0,55% obj. (przy jednym stopniu membranowym) do 1,8% obj. (przy trzech szeregowo połączonych stopniach membranowych) [15]. Sprawność odzysku metanu w takim procesie wynosiła, odpowiednio 92,8 i 89,6%, przy stosunku ciśnień wymaganym do realizacji procesu separacji CH_4/N_2 równym 5.

6. EFEKTYWNOŚĆ ENERGETYCZNA PROCESÓW ZATĘŻANIA

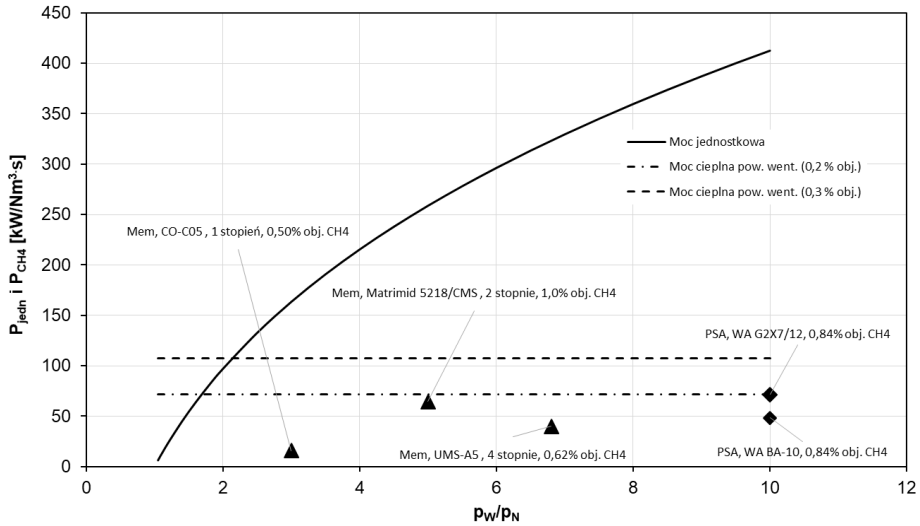
W poprzednich rozdziałach potwierdzono techniczną możliwość realizacji procesów adsorpcyjnych i membranowych do zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym. Nakład energetyczny związany z realizacją tych procesów można wyrazić poprzez odniesienie mocy niezbędnej do wytworzenia stosunku ciśnień p_w/p_n w procesie rozdziału do natężenia przepływu w warunkach normalnych, co przy założeniu, że $T/T_n \approx 1$, może być wyrażone jako:

$$\frac{P}{\dot{V}_n} = P_{jedn} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} p_n \left[\left(\frac{p_w}{p_n} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] / \eta_i \quad (3)$$

Graniczną miarą potencjalnego zysku energetycznego jest strumień ciepła, jaki może być hipotetycznie uzyskany w wyniku spalania metanu zawartego w gazie wzbogaconym. Po odniesieniu go do natężenia przepływu w warunkach normalnych (\dot{V}_n) można zdefiniować jednostkową moc cieplną powietrza wentylacyjnego:

$$P_{CH_4} = \frac{(y_{CH_4} \dot{V}_n) W_{aCH_4}}{\dot{V}_n} \quad (4)$$

Byłaby ona tożsama z jednostkową mocą cieplną gazu wzbogaconego, gdyby następował całkowity odzysku metanu w procesie zatężania. Na Rys. 7 zestawiono oba powyższe wskaźniki. Linią ciągłą zobrazowano moc jednostkową, niezbędną do wytworzenia stosunku ciśnień p_w/p_n przy sprawności (η) urządzenia przetłaczającego wynoszącej 80%, natomiast linie przerywane prezentują jednostkową moc cieplną powietrza wentylacyjnego dla stężeń metanu wynoszących 0,2 i 0,3% obj., jakie były zakładane w badaniach procesu zatężania.



Rys. 7. Moc jednostkowa, niezbędna do wytworzenia stosunku ciśnień p_w/p_N w procesie rozdziálu (linia ciągła) oraz jednostkowa moc cieplna powietrza wentylacyjnego (linie przerywane) w funkcji stosunku ciśnień p_w/p_N .

Fig. 7. Unit power necessary to generate the pressure ratio p_w/p_N in the separation process (solid line) and the unit heat output of the ventilation air (dashed lines) as a function of the pressure ratio p_w/p_N .

Na Rys. 7 przedstawiono także jednostkową moc cieplną gazu wzbogaconego dla omawianych wyżej membranowych (trójkąty) i adsorpcyjnych (romby) procesów zateżenia VAM. Jak można zaobserwować, potencjalny zysk energetyczny z utylizacji wzbogaconego VAM jest w każdym przypadku znacznie mniejszy niż nakład energetyczny związany z realizacją procesu zateżenia. Jest to w pierwszym rzędzie skutek niskiej jednostkowej mocy cieplnej powietrza wentylacyjnego. Jak widać na Rys. 7, w przypadku gdy stężenie metanu wynosi 0,3% obj. stosunek ciśnień w procesie separacji nie powinien być wyższy od 2, by energia (elektryczna) związana z realizacją procesu zateżenia nie przewyższyła energii cieplnej niesionej w powietrzu wentylacyjnym.

WNIOSKI

- Dokonano podsumowania własnych badań dotyczących wzbogacania powietrza wentylacyjnego w metan metodami adsorpcyjnymi i membranowymi, zarówno pod kątem doboru adsorbentów i membran do procesu rozdziału, jak i możliwych jego konfiguracji.
- Stwierdzono, że możliwe jest zwiększenie stężenia metanu w powietrzu wentylacyjnym z poziomu 0,2-0,3% obj. do poziomu co najmniej 0,5% obj. przy wykorzystaniu obu technik separacyjnych, co jest wystarczające z punktu widzenia stabilizacji pracy i odzysku ciepła w przypadku utylizacji VAM w niekatalitycznym reaktorze z rewersją przepływu. Przy czym w przypadku procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej można spodziewać się znacznie wyższych sprawności odzysku metanu niż w procesach membranowych. Stwierdzono także, że w procesie PSA bądź przy wykorzystaniu nowoczesnych materiałów membranowych możliwe jest uzyskanie stężenia metanu w gazie wzbogaconym wynoszącego co najmniej 1% obj., co umożliwiłoby jego wykorzystanie także w silnikach na paliwo ubogie.
- Stwierdzono, że niezależnie od metody separacji i parametrów procesowych potencjalny zysk energetyczny z utylizacji wzbogaconego VAM jest w każdym przypadku znacznie mniejszy niż nakład energetyczny związany z realizacją procesu zateżania, co jest przede wszystkim skutkiem niskiej jednostkowej mocy cieplnej powietrza wentylacyjnego.

OZNACZENIA – SYMBOLS

p	– ciśnienie, kPa pressure
P	– moc, kW power
q^*	– stężenie równowagowe, mol/kg equilibrium concentration
Q	– współczynnik permeacji (przepuszczalność), barrer permeability coefficient
P_{CH_4}	– jednostkowa moc cieplna powietrza wentylacyjnego, kW/(Nm ³ /s) unit heat power of the ventilation air

P_{jedn}	– moc jednostkowa, kW/(Nm ³ /s) unit power
T	– temperatura, K temperature
V	– natężenie przepływu, Nm ³ /s flow rate
W_d	– wartość opałowa, kJ/Nm ³ calorific value
y	– udział molowy mole fraction
α	– selektywność selectivity
η	– sprawność efficiency
κ	– stosunek pojemności cieplnych ($=c_p/c_v$) heat capacities ratio

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

i	– „i-te” urządzenie "i-th" device
n	– warunki normalne normal conditions
N	– najniższy lowest
W	– najwyższy highest

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] K. Gatnar Metan pokładów węgla jako paliwo alternatywne – przykłady rozwiązań w Jastrzębskiej Spółce Węglowej S.A., *Polityka Energetyczna*, 9 (Zeszyt specjalny) (2006), 423-437. https://se.min-pan.krakow.pl/pelne_teksty20/k20_gatnar.pdf (dostęp: 06.12.2022).

- [2] Z. Łukaszczyk, S. Nawrat, H. Badura, Emisja metanu z kopalń do atmosfery i możliwości jego proekologicznej utylizacji, IGSMiE PAN, Kraków, 2022.
- [3] K. Gosiewski, A. Pawlaczyk, M. Jaschik, Spalanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w termicznym reaktorze rewersyjnym. *Przem. Chem.*, 90 (10) (2011), 1917-1923.
- [4] K. Gosiewski, A. Pawlaczyk, Catalytic or thermal reversed flow combustion of coal mine ventilation air methane: What is better choice and when? *Chem. Eng. J.*, 238 (2014), 78-85.
- [5] S. Nawrat, K. Gatnar, Ocena stanu i możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna*, 11 (2) (2008), 69-83. <https://epj.min-pan.krakow.pl/pdf-95702-29144?filename=Estimate%20of%20condition%20and.pdf> (dostęp: 06.12.2022).
- [6] D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, New York, 1994.
- [7] Y. Yampolski, B. Freeman, *Membrane gas separation*, John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
- [8] R. Baker, B. Low, Gas separation membrane materials: a perspective. *Macromolecules*, 47 (2014), 6999-7013. DOI: 10.1021/ma501488s.
- [9] M. Carreon, *Membranes for gas separations*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2018.
- [10] K. Warmuziński, M. Tańczyk, M. Jaschik, Adsorpcyjne metody ograniczania emisji głównych gazów cieplarnianych, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 25 (2004), 275-288.
- [11] B. Lu, Y. Shen, Z. Tang, D. Zhang, G. Chen., Vacuum pressure swing adsorption process for coalbed methane enrichment, *Chinese J. Chem. Engn.*, 32 (2021), 264-280. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.08.043.
- [12] M. Jaschik, M. Tanczyk, J. Jaschik, A. Janusz-Cygan, The performance of a hybrid VSA-membrane process for the capture of CO₂ from flue gas, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 97 (2020), 103037. DOI: 10.1016/j.ijggc.2020.103037.
- [13] K. Warmuziński, M. Tańczyk, S. Olejnik, Równowaga i kinetyka adsorpcji metanu i azotu na węglowym sicie molekularnym, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 25 (2004), 1759-1764.
- [14] K. Warmuziński, M. Jaschik, M. Tańczyk, A. Wojdyła, A. Janusz-Cygan, E. Sołtys, Badania procesu rozdziału mieszaniny metan – azot w komercyjnych modułach membranowych, *Prace Naukowe ICh PAN*, 20 (2016), 117 – 125. <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-20-2016.pdf> (dostęp: 06.12.2022).

- [15] A. Janusz-Cygan, M. Tańczyk, M. Jaschik, J. Jaschik, A. Wojdyła, E. Sołtys, Analiza przydatności materiałów membranowych do procesu zatężania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń, *Prace Naukowe ICh PAN*, 23 (2019), 7-22. <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-23-2019.pdf> (dostęp: 06.12.2022).
- [16] M. Tańczyk, M. Jaschik, K. Warmuziński, A. Wojdyła, D. Piech A. Janusz-Cygan, E. Sołtys, Zatężanie niskostężonych zanieczyszczeń gazowych w strumieniu powietrza w doświadczalnej instalacji do adsorpcji zmiennociśnieniowej, *Prace Naukowe ICh PAN*, 19 (2015), 49-59. <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-19-2015.pdf> (dostęp: 06.12.2022).
- [17] M. Tańczyk, M. Jaschik, K. Warmuziński, A. Janusz-Cygan, J. Jaschik, A. Wojdyła, E. Sołtys, Teoretyczna analiza zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym kopalń w procesach adsorpcji zmiennociśnieniowej i membranowym, *Prace Naukowe ICh PAN* 22 (2018), 53-67. <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-22-2018.pdf> (dostęp: 06.12.2022).
- [18] M. Jaschik, M. Tańczyk, A. Wojdyła, A. Janusz-Cygan, K. Warmuziński, E. Sołtys, Zastosowanie separacji membranowej do zatężania metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń, *Prace Naukowe ICh PAN*, 21 (2017), 5-14. <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-21-2017.pdf> (dostęp: 06.12.2022).

MAREK TAŃCZYK, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, JOLANTA JASCHIK,
ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOŁTYS

ADSORPTION AND MEMBRANE PROCESSES FOR THE ENRICHMENT OF METHANE IN MINE VENTILATION AIR

Technologies for thermal utilization of ventilation air methane (VAM) require stabilization and/or increasing its concentration. This paper summarizes the results of research conducted at the ICh PAS in the area of adsorption and membrane processes for VAM enrichment. First of all adsorbents and membrane materials were selected and investigated for such processes. They were assessed in terms of CH_4/N_2 selectivity, as defined by Eqs 1 and 2, as well as adsorption capacity

(adsorbents) and permeability (membranes). The properties of activated carbons and ZMS 5A investigated were presented in Table 1 and Fig. 1. In the case of membranes polyimide membranes, used in commercial UMS-A5 and CO-C05 UBE modules, as well as the Matrimid 5218/CMS composite membrane, were selected for membrane VAM enrichment process. The pressure swing adsorption process in two-bed (Fig. 2) and four-bed (Fig. 4) installations for VAM enrichment was also investigated. The process performance was presented in Fig. 3 and Figs 5-6, respectively. It has been found that in the case of the four-bed process with activated carbon G2X7/12 Takeda VAM can be enriched from 0.2 to over 1.2 vol.% with a recovery of at least 80%. The results of membrane VAM enrichment processes were summarized in Table 2. It was found that in the case of commercially available UBE modules UMS-A5 and CO-C05 the concentration of methane in VAM can be increased from 0.3 to 0.43 vol.% with moderate CH₄ recovery (50-60%). Higher enrichment (up to 1,8 vol.% in a three-stage system) can be obtained in the case of the hybrid Matrimid 5218/CMS. For an assessment of the energy efficiency of the PSA and membrane enrichment processes two factors were defined: the unit power necessary to generate the pressure ratio p_w/p_N in the separation process (Eq. 3) and the unit heat output of the ventilation air (Eq. 4). These factors were presented in Fig. 7 along with unit thermal power of the enriched gas for the membrane (triangles) and adsorption (diamonds) VAM enrichment processes. It was found that regardless of the separation method and process parameters, the potential energy gain from the utilization of enriched VAM is much lower than the energy expenditure related to the implementation of the enrichment process, which is primarily due to the low unit thermal power of the ventilation air.

Keywords: ventilation air methane (VAM), pressure swing adsorption, membrane separation

Received: 21.12.2022

Accepted: 10.02.2023

MIKOŁAJ SUWAK*, TADEUSZ KLESZCZ

METODY USUWANIA SIARKOWODORU Z GAZÓW PROCESOWYCH

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Artykuł stanowi przegląd najczęściej stosowanych metod utylizacji siarkowodoru z gazów przemysłowych. W pracy skupiono się przede wszystkim na postępach w zakresie katalitycznego utleniania H_2S oraz jego adsorpcji. Dane odnośnie współcześnie otrzymanywanych katalizatorów oraz adsorbentów zostały omówione przez autorów oraz zestawione w tabelach.

Słowa kluczowe: siarkowodór, utylizacja siarkowodoru, katalityczne utlenianie siarkowodoru

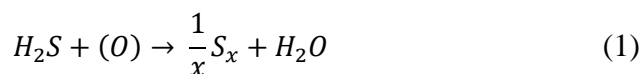
1. WPROWADZENIE

Siarkowodór to bezbarwny, silnie toksyczny gaz o charakterystycznym zapachu zgniłych jaj. Jest bardzo dobrze wyczuwalny nawet w niskich stężeniach, jego próg wyczuwalności wynosi $0,18 \text{ mg/m}^3$. Powyżej 4 mg/m^3 zapach staje się bardzo intensywny, a przy stężeniach przekraczających 300 mg/m^3 jest niewyczuwalny ze względu na porażenie nerwu węchowego. Stężenie siarkowodoru przekraczające 7 mg/m^3 jest uznawane za niebezpieczne dla zdrowia, a jego działanie toksyczne objawia się poprzez porażenie układu oddechowego. W środowisku naturalnym, siarkowodór występuje w gazach wulkanicznych, niektórych wodach mineralnych, złożach gazu ziemnego i ropy naftowej oraz jest jednym z produktów wytwarzanych przez bakterie w procesie beztlenowego rozkładu białek [1, 2]. Silnie korozyjne, jak

* ✉ mikolaj.suwak@iich.gliwice.pl

również toksyczne właściwości siarkowodoru sprawiają, że niezbędne jest jego usuwanie już we wczesnym etapie każdego procesu przemysłowego, w którym istnieje ryzyko jego występowania. Według O. A. Habeeb i wsp. [3] obecność H_2S w ściekach powoduje korozję rur, która może postępować nawet z prędkością do 10 milimetrów na rok, powodując znaczące koszty dla ośrodków miejskich. Emisja siarkowodoru do atmosfery prowadzi także do zanieczyszczenia środowiska i sprzyja powstawaniu zjawiska kwaśnych deszczy, wskutek utlenienia siarkowodoru do dwutlenku siarki. Wysoka toksyczność oraz intensywny i nieprzyjemny zapach siarkowodoru są powodami, przez które jego emisja oraz dopuszczalne stężenie w powietrzu jest regulowane przez takie akty prawne jak Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy, czy Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych [4].

Proces utylizacji siarkowodoru ze strumienia gazu może być przeprowadzany przy użyciu różnych metod, np. katalitycznego utleniania, termolizy, chemisorpcji lub absorpcji. Zwiększająca się restrykcyjność norm emisji jest powodem, dla którego istniejące technologie utylizacji siarkowodoru są stale ulepszone oraz podejmowane są próby opracowywania nowych, bardziej efektywnych i korzystniejszych ekonomicznie rozwiązań. Metody usuwania siarkowodoru dzielimy, w zależności od mechanizmu procesu, na przebiegające przy udziale tlenu lub bez udziału tlenu. Ogólna reakcja tlenowego rozkładu siarkowodoru przebiega zgodnie z równaniem (1), a beztlenowego zgodnie z (2).



Dobór odpowiedniej metody uzależniony jest od wielu czynników, takich jak np. natężenie przepływu gazu, początkowa zawartość siarkowodoru w gazie, obecność dodatkowych trucizn katalizatora lub innych związków niekorzystnie wpływających na reakcję.

Najlepiej poznaną i najpowszechniej stosowaną metodą odsiarczania gazów jest tzw. proces Clausa, opatentowany w 1883 roku przez Carla Fridricha Clausa. Instalacja Clausa stanowi nieodłączny element procesu odsiarczania gazu ziemnego i gazów rafineryjnych. Szacuje się, że na świecie około 90 - 95% odzyskanej siarki pochodzi z tego typu instalacji. Proces Clausa przebiega

dwuetapowo, w pierwszym etapie siarkowódor utleniany jest do dwutlenku siarki w temperaturze około 1000°C. W drugim etapie, zachodzi katalityczna reakcja prowadzona w 300°C, w której powstały dwutlenek siarki reaguje z siarkowodorem dając siarkę elementarną i wodę. Teoretycznie w ten sposób 65% siarkowodoru zostaje utlenione do siarki. W celu uniknięcia zatykania porów katalizatora w procesie, oprócz konwerterów, wykorzystuje się także kondensatory, które umożliwiają odprowadzenie ciekłej siarki. Strumień wylotowy z instalacji Clausa zawiera zazwyczaj od 3 do 5% H₂S oraz pewne ilości SO₂ i poddawany jest kolejnym operacjom jednostkowym w celu dalszego obniżenia stężenia siarkowodoru [5, 6].

Pomimo, że proces Clausa został opatentowany prawie 140 lat temu, jest wciąż udoskonalany. Temat utylizacji siarkowodoru z gazów procesowych nadal stanowi przedmiot badań wielu współczesnych naukowców. Niniejszy artykuł stanowi przegląd literaturowy najnowszych postępów w tej dziedzinie, a metody przytoczone przez autorów zostały wybrane na podstawie najwyższego poziomu dojrzałości wdrożeniowej.

2. METODY UTYLIZACJI SIARKOWODORU

2.1. UTLENIANIE KATALITYCZNE

W procesach przemysłowych najpowszechniej stosowane są katalizatory na bazie tlenku glinu. Obecne badania w tym zakresie prowadzone są pod kątem znalezienia jak najbardziej optymalnej struktury Al₂O₃. Otrzymany przez H. Mehmet Tasdemir i wsp. [7] γ -Al₂O₃, o średniej średnicy porów równej 8,2 nanometrów i powierzchni właściwej 300 m²/g, pozwolił uzyskać w warunkach laboratoryjnych prawie 100% konwersję siarkowodoru w reakcji przebiegającej w temperaturze 250 °C. Po upływie 150 minut nastąpiła jednak zmiana koloru katalizatora z białego na jasnożółtą, która świadczyła o odkładaniu się elementarnej siarki. Zjawisko to powoduje zatykanie się porów katalizatora, a zatem spadek konwersji, która po około 360 minutach osiąga wartość oscylującą między 60-70%. Zsyntezowanie γ -Al₂O₃ w taki sposób, by otrzymany katalizator posiadał hierarchiczną strukturę porów, może znacząco polepszyć jego właściwości w reakcji utleniania siarkowodoru, na co wskazuje praca Lijuan Shen i wsp. [8]. Otrzymane przez autorów tlenki glinu o multimodalnej strukturze porów pozwalały osiągnąć dużo wyższy poziom konwersji i selektywności niż komercyjny odpowiednik. Autorzy wykazali, że obecność mezoporów o średnicy 4 – 15 nm

wpływa korzystnie na zjawisko adsorpcji i utleniania cząsteczek siarkowodoru, podczas gdy mezopory o średnicy 30 – 50 nm znacząco polepszają transport masy i dyfuzję molekularną. Innym ciekawym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie tlenku glinu, którego skład fazowy składa się z kilku odmian polimorficznych. Jak wykazano bowiem w pracy Svetlana A. Yashnik i wsp. [9], skład fazowy ma znaczący wpływ na aktywność katalityczną Al_2O_3 w reakcji oksydacji H_2S . Według autorów, obecność fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ znacząco poprawia aktywność katalityczną, ze względu na zwiększone stężenie kwasowych centrów aktywnych Lewisa.

Tlenek glinu stosowany jest również jako nośnik dla składników bardziej aktywnych chemicznie. Według pracy Marshnyova i wsp. [10], aktywność katalityczną tlenków metali, wykazujących się stabilnością w reakcji utleniania siarkowodoru, można uporządkować według następującej zależności: $\text{V}_2\text{O}_5 \gg \text{TiO}_2 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3 \gg \text{SiO}_2$. Tlenek wanadu, pomimo tego, że jest znacznie bardziej reaktywny niż np. tlenek tytanu lub glinu, jest także dużo bardziej podatny na dezaktywację. Jest to powód, dla którego na skalę przemysłową, jako składnik aktywny w katalizatorach opartych na tlenku glinu, wykorzystuje się tlenki wapnia, magnezu, żelaza oraz tytanu. Wymienione tlenki metali, pozostają jednak nadal wrażliwe na tzw. trucizny katalizatora. Przykładowo, dla TiO_2 silną trucizną stanowi para wodna, która powoduje jego szybką dezaktywację. Również stosunki molowe substratów reakcji mogą wpływać niekorzystnie na pracę katalizatora, np. w przypadku Fe_2O_3 powinno unikać się stechiometrycznego stosunku molowego siarkowodoru i tlenu w gazie wlotowym do reaktora, gdyż grozi to jego szybszą dezaktywacją. Alternatywnym rozwiązaniem może być zaimpregnowanie Al_2O_3 czystymi metalami zamiast ich tlenkami. Korzyści płynące z zastosowania takiej metody potwierdzają badania przeprowadzone przez H. Mehmet Tasdemir i wsp. [11]. Otrzymany przez autorów metodą zol-żelową tlenek glinu, zaimpregnowany tytanem oraz cerem, umożliwia osiągnięcie blisko 100% konwersji siarkowodoru, nie będąc jednocześnie aż tak podatnym na negatywne działanie cząsteczek H_2O . Analogicznie, impregnacja Al_2O_3 atomami żelaza w taki sposób by utworzyły się wiązania Fe-Al, pozwala uzyskać dużo lepszą aktywność katalityczną oraz poprawić żywotność katalizatora w porównaniu do czystego Al_2O_3 oraz modyfikowanego tlenkiem żelaza [12]. W niektórych przypadkach korzystniejszym rozwiązaniem jest zastosowanie innego tlenku metalu, zamiast Al_2O_3 , jako nośnika, np. TiO_2 lub SiO_2 [13]. Wówczas możliwe jest wyeliminowanie wspomnianego wcześniej problemu szybkiej dezaktywacji V_2O_5 . Jest to bardzo obiecujące rozwiązanie, które jednak wymaga dalszych badań.

Tabela 1. Wybrane katalizatory proponowane do utleniania H₂S.
 Table 1. The chosen catalysts proposed for the oxidation of H₂S.

Autor	Katalizator	Warunki eksperymentu	T - temperatura [°C] x - konwersja [%]
H. M. Tasdemir i wsp. [7]	γ -Al ₂ O ₃	T = 250°C GHSV = 30 000 h ⁻¹ H ₂ S = 0,01 % obj. O ₂ = 0,01 % obj.	x = 100%; T = 250 °C
L. Shen i wsp. [8]	γ -Al ₂ O ₃ o hierarchicznej strukturze porów	T = 90 - 270°C WHSV = 10 500 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹ H ₂ S = 0,50 % obj. O ₂ = 0,25 % obj.	x = 98%; T = 240 °C
S. A. Yashnik i wsp. [9]	(γ +90% γ)-Al ₂ O ₃ (γ +50% γ)-Al ₂ O ₃ (γ +15% γ)-Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃	T = 200 - 400°C GHSV = 6000 h ⁻¹ H ₂ S = 0,60 % obj. O ₂ = 0,30 % obj.	x = 90%; T = 300 °C x = 90%; T = 300 °C x = 80%; T = 300 °C x = 60%; T = 300 °C
H. M. Tasdemir i wsp. [11]	Ti-Ce/ γ -Al ₂ O ₃	T = 250°C F = 100 cm ³ /min H ₂ S = 1,00 % obj. O ₂ = 0,50 % obj.	x = 100%; T = 250 °C
W. Zhao i wsp. [12]	Fe/ γ -Al ₂ O ₃	T = 100 - 250°C WHSV = 12 000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹ H ₂ S = 0,50 % obj. O ₂ = 0,25 % obj.	x = 100%; T = 195 °C
T. Kane i wsp. [13]	V ₂ O ₅ /SiO ₂ V ₂ O ₅ /TiO ₂	T = 150 oraz 200°C H ₂ S = 0,20 % obj. O ₂ = 1,00 % obj.	x = 99%; T = 200 °C x = 98,4%; T = 200 °C

W Tabeli 1. zestawiono wysokość konwersji dla procesu utleniania H₂S prowadzonego w reaktorze FBR z zastosowaniem wybranych katalizatorów.

2.2. ADSORPCJA CHEMICZNA

Alternatywnym rozwiązaniem dla katalitycznego utleniania siarkowodoru jest chemisorpcja, która umożliwia osiągnięcie dużo niższych stężeń H_2S w strumieniu wylotowym (poniżej 1 ppm) przy stosunkowo niskich kosztach operacyjnych. Technologie bazujące na adsorpcji chemicznej wykorzystywane są przede wszystkim w procesie oczyszczania biogazu z siarkowodoru, w którym funkcję adsorbentu pełnią zwykle zeolity lub węgle aktywne. Zeolity cechują się wyższą selektywnością niż węgle aktywne, lecz niestety, są także dużo bardziej wrażliwe na obecność wilgoci w gazie, która zmniejsza ich pojemność sorpcyjną. W celu poprawienia właściwości adsorpcyjnych, zeolity poddaje się modyfikacji poprzez impregnacje tlenkami metali bądź ich jonami. Za najbardziej obiecujące rozwiązanie uważa się impregnacje zeolitów za pomocą tlenku cynku, magnetytu w formie nanoproszku lub jonów srebra [14 - 16]. Węgle aktywne (Activated Carbons - AC) stanowią adekwatną alternatywę dla zeolitów posiadając wyższą od nich pojemność sorpcyjną. Niewątpliwą zaletą węgla aktywnego jest także możliwość ich pozyskania z wielu substancji zawierających węgiel, np. z drewna, torfu lub węgla kopalnego. Węgiel aktywny można otrzymać także z biomasy, przeprowadzając proces termolizy, w czasie którego biomasa rozkłada się termicznie w środowisku beztlenowym. Produktem reakcji jest tzw. biowęgiel, określany również w literaturze jako węgiel drzewny, który jest następnie poddawany chemicznej impregnacji za pomocą reagenta utleniającego. W ten sposób uzyskuje się węgiel aktywny o zwiększonej porowatości oraz powierzchni właściwej, którego pojemność adsorpcyjna może wynieść nawet $490 \text{ mg } H_2S / \text{g}$ węgla aktywnego [17]. Podobnie jak w przypadku zeolitów, węgle aktywne można impregnować metalami w celu zwiększenia pojemności sorpcyjnej. Najlepsze rezultaty w tym zakresie wykazują mangan, miedź oraz żelazo, a sam proces impregnacji przebiega wówczas z użyciem wodnych roztworów soli mocnych kwasów i odpowiednich metali [18]. Jako alternatywę dla tego rozwiązania, prowadzone są badania nad możliwością impregnacji węgla aktywnego metalami, solami metali oraz zasadami [19 - 21].

W Tabeli 2. zamieszczono pojemność sorpcyjną przykładowych adsorbentów siarkowodoru.

Tabela 2. Pojemność sorpcyjna wybranych adsorbentów H₂S.Table 2. Sorption capacity of selected adsorbents of H₂S.

Autor	Adsorbent	Warunki eksperymentu	Stężenie początkowe siarkowodoru [ppm]	Pojemność sorpcyjna [mg H ₂ S / g adsorbentu]
A. H. Abdullah i wsp. [14]	ZnO/Zeolit	T = 28°C p = 1 atm. F = 0,03 L·min ⁻¹	200	15,75
M. J. Jafari i wsp. [15]	Magnetyt/Zeolit	T = 100-300°C F = 1 L·min ⁻¹	30-120	69,92
S. Bahraminia i wsp. [16]	Zeolit Ag/Zeolit	T = 25°C p = 1 atm. F = 0,1 L·min ⁻¹	15	3,21 33,24
H. Sawalha i wsp. [17]	AC	T = 25°C F = 1,5 - 1,7 L·min ⁻¹	970	490
H. Fang i wsp. [18]	Mn/AC Cu/AC Fe/AC	T = 180°C F = 0,3 L·min ⁻¹ GHSV = 3000 h ⁻¹	3000	142 125 52,1
A. Choudhury i wsp. [19]	AC Fe/AC	T = 25°C F = 0,1 L·min ⁻¹	1000	99±3,9 438±13
N. N. Zulkefli i wsp. [22]	ZnAc ₂ /ZnO/AC ZnAc ₂ /KOH/AC ZnAc ₂ /TiO ₂ /AC AC	T = 30°C p = 1,48 atm. F = 5,5 L·min ⁻¹	5000	1,92 1,49 1,88 0,21
S. Lee i wsp. [23]	α-FeOOH/AC α-FeOOH	T = 25°C F = 0,3 L·min ⁻¹	3,333	171 42,75

WNIOSKI

W pracy przedstawiono przegląd nowoczesnych katalizatorów oraz adsorbentów wykorzystywanych do utylizacji H_2S . Prowadzone są liczne prace badawcze, których celem jest zwiększenie wydajności procesu Clausa. Prace te skupiają się głównie na modyfikowaniu struktury wewnętrznej tlenku glinu lub impregnacji jego powierzchni. Ponadto badane są również alternatywne nośniki katalizatorów takie jak SiO_2 lub TiO_2 . Drugim kierunkiem badań jest modyfikacja zeolitów i węgla aktywnych w celu zwiększenia ich pojemności sorpcyjnej. Badania te prowadzone są w głównej mierze w kierunku impregnacji związkami chemicznymi. Rzeczą wartą uwagi jest to, że w przypadku węgla aktywnych zainteresowanie naukowców obejmuje także otrzymywanie węgla aktywnych z jak najbardziej ekologicznych materiałów, takich jak np. biomasa. Biorąc pod uwagę rosnące zainteresowanie materiałami ekologicznymi, w przyszłości można spodziewać się wzrostu zainteresowania biowęglami.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] J. Stetkiewicz, Siarkowodór, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy (2011), nr. 4(70), 97-117.
- [2] K. Janoszka, A. Wziątek, J. P. Gromiec, Ocena metod monitoringu stężeń siarkowodoru w powietrzu, Medycyna Pracy (2013), 64(3), 449 - 454, DOI: 10.13075/mp.5893.2013.0038.
- [3] O. A. Habeeb, R. Kanthasamy, G. A. M. Ali, S. Sethupathi, R. B. M. Yunus, Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: a review, Rev Chem Eng (2017), 837 - 854, DOI: 10.1515/revce-2017-0004.
- [4] A. Bokowa, C.s Diaz, J. A. Koziel, M. McGinley, J. Barclay, G. Schauburger, J. M. Guillot, R. Sneath, L. Capelli, V. Zorich, C. Izquierdo, I. Bilsen, A. C. Romain, M. C. Cabeza, D. Liu, R. Both, H. V. Belois, T. Higuchi, L. Wahe, Summary and Overview of the Odour Regulations Worldwide, Atmosphere (2021), 12, 206, DOI: 10.3390/atmos12020206.
- [5] A. Piéplu, O. Saur, J. C. Lavalley, O. Legendre, C. Nédez, Claus Catalysis and H_2S Selective Oxidation, Catalysis Reviews (1998), 40, 409-450, DOI: 10.1080/01614949808007113.
- [6] B. G. Goar, Sulfur recovery technology, Conference: American Institute of Chemical Engineers spring national meeting, New Orleans, LA, USA, 06.04.1986.

- [7] H. M. Tasdemir, Y. Yagizatlı, S. Yasyerli, N. Yasyerli, G. Dogu, A new sol-gel route alumina for selective oxidation of H₂S to sulfur, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* (2019), 1 - 13, DOI: 10.1002/cjce.23609.
- [8] L. Shen, X. Zheng, G. Lei, X. Li, Y. Cao, L. Jiang, Hierarchically porous γ -Al₂O₃ nanosheets: facile template-free preparation and reaction mechanism for H₂S selective oxidation, *Chemical Engineering Journal* (2018), 238 -248, DOI: 10.1016/j.cej.2018.03.157.
- [9] S. A. Yashnik, V. V. Kuznetsov, Z. R. Ismagilov, Effect of γ -alumina addition on H₂S oxidation properties of pure and modified γ -alumina, *Chinese Journal of Catalysis* (2018), 39, 258 - 274, DOI: 10.1016/S1872-2067(18)63016-5.
- [10] A. A. Davydov, V. I. Marshneva, M. L. Shepotko, Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide: I. The comparison study of the catalytic activity. Mechanism of the interactions between H₂S and SO₂ on some oxides, *Applied Catalysis A: General* (2003), 244, 93-100, 10.1016/S0926-860X(02)00573-2.
- [11] H. M. Tasdemir, Y. Yagizatlı, S. Yasyerli, N. Yasyerli, The Catalytic Performance of Sol-Gel Alumina Supported Ti-Ce Catalysts for H₂S Selective Oxidation to Elemental Sulfur, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* (2018), 17, DOI: 10.1515/ijcre-2018-0157.
- [12] W. Zhao, X. Zheng, S. Liang, X. Zheng, L. Shen, F. Liu, Y. Cao, Z. Wei, L. Jiang, Fe-doped γ -Al₂O₃ porous hollow microspheres for enhanced oxidative desulfurization: Facile fabrication and reaction mechanism, *Green Chemistry* (2018), 20, 4645-4654, DOI: 10.1039/C8GC02184H.
- [13] T. Kane, J. G. Caballero, A. Löfberg, Chemical Looping Selective Oxidation of H₂S using V₂O₅ Impregnated over Different Supports as Oxygen Carriers, *ChemCatChem* (2020), 12, 2569–2579, DOI: 10.1002/cctc.201902031.
- [14] A. H. Abdullah, R. Mat, S. Somderam, A. S. A. Aziz, A. Mohamed, Hydrogen Sulfide Adsorption by Zinc Oxide-Impregnated Zeolite (Synthesized from Malaysian Kaolin) for Biogas Desulfurization, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2018), 65, 334 - 342, DOI: 10.1016/j.jiec.2018.05.003.
- [15] M. J. Jafari, R. Zendehelel, A. Rafieepour, M. Nakhaei Pour, H. Irvani, Comparison of Y and ZSM-5 zeolite modified with magnetite nanoparticles in removal of hydrogen sulfide from the air, *International Journal of Environmental Science and Technology* volume (2020), 17, 187–194, DOI: 10.1007/s13762-019-02348-w.

- [16] S. Bahraminia, M. Anbia, E. Koohsaryan, Hydrogen sulfide removal from biogas using ion exchanged nanostructured NaA zeolite for fueling solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* (2020), 45, 31027-31040, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.091.
- [17] H. Sawalha, M. Maghalseh, J. Qutaina, K. Junaidi, E. R. Rene, Removal of hydrogen sulfide from biogas using activated carbon synthesized from different locally available biomass wastes - a case study from Palestine, *Bioengineered* (2020), 11, 607-618, DOI: 10.1080/21655979.2020.1768736.
- [18] H. Fang, J. Zhao, Y. Fang, J. Huang, Y. Wang, Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon-supported metal oxides, *Fuel* (2013), 108, 143-148, DOI: 10.1016/j.fuel.2011.05.030.
- [19] A. Choudhury, S. Lansing, Adsorption of hydrogen sulfide in biogas using a novel iron-impregnated biochar scrubbing system, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2021), 9, DOI: 10.1016/j.jece.2020.104837.
- [20] F. Zenga, X. Liaob, J. Luc, D. Pand, Q. Qiud, K. Dinga, W. Zhang, Effect of iron salt modification on the adsorption of hydrogen sulfide by sludge-based activated carbon, *Desalination and Water Treatment Science and Engineering* (2020), 202, 61 - 70, DOI: 10.5004/dwt.2020.26705.
- [21] I. E. Barkovskii, A. I. Lysikov, J. V. Veselovskaya, N. V. Maltseva, A. G. Okunev, Alkaline-Modified Activated Carbons for Removing Hydrogen Sulfide from Air via Sorption and Catalytic Oxidation: Studying the Effect of Thermal Treatment on the Properties of Materials, *Catalysis and Environmental Protection* (2019), 11, 335 - 341, DOI: 10.1134/S2070050419040020.
- [22] N. N. Zulkefli, L. S. M. Veeran, A. M. I. N. Azam, M. S. Masdar, W. N. R. W. Isahak, Effect of Bimetallic-Activated Carbon Impregnation on Adsorption-Desorption Performance for Hydrogen Sulfide (H₂S) Capture, *Materials* (2022), 15, 5409, DOI: 10.3390/ma15155409.
- [23] S. Lee, T. Lee, D. Kim, Adsorption of hydrogen sulfide from gas streams using amorphous composite of #-FeOOH and activated carbon powder, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2017). 56(11), 3116-3122, DOI: 10.1021/acs.iecr.6b04747

MIKOŁAJ SUWAK, TADEUSZ KLESZCZ

REVIEW OF THE HYDROGEN SULFIDE REMOVAL METHODS

The issue of utilization of hydrogen sulfide and the reduction of its emissions is a key issue and results from its extraordinary toxicity to both humans and the environment. Due to the strong corrosive properties of H_2S , its removal is necessary in every industrial process in which it is present. As the most significant desulfurizing process is considered the Claus process. It is the most widely used method and it is estimated that around 90 - 95% of all recovered sulfur in the world comes from this process. However, the Claus plant outlet gas typically contains 3 to 5% H_2S , so further processes are still required to reduce the hydrogen sulfide concentration to regulations-acceptable levels. This is usually done by catalytic hydrogen sulfide oxidation. Alumina is used as the most common catalyst. Contemporary research in this area focuses on modifying the hierarchical pore structure of Al_2O_3 and testing obtained alumina as a carrier for active ingredients such as metals and metal oxides. An interesting solution proposed by modern researchers may also be the use of silicon and titanium oxides as carriers for vanadium oxide. An alternative solution to the catalytic combustion of hydrogen sulfide is chemisorption. Theoretically, chemisorption allows the achievement of much lower concentrations of hydrogen sulfide at lower operating costs. The most popular adsorbents include zeolites and activated carbons. Modern research in this field consists in obtaining composite materials based on zeolites or activated carbons. This is usually done by impregnating said materials with metal/metal oxides. It is worth noting that in the case of activated carbons, the interest of scientists also includes obtaining activated carbons from the most ecological materials, such as biomass. Given the growing interest in green materials in general, interest in biochars can be expected to increase in the future.

Keywords: hydrogen sulfide, utilization of hydrogen sulfide, catalytic oxidation of hydrogen sulfide

Received: 30.12.2022

Accepted: 10.02.2023

ELŻBIETA SZCZYRBA*¹, AGNIESZKA GĄSZCZAK¹, ANNA SZCZOTKA¹,
TETIANA POKYNBRODA²

MIKROBIOLOGICZNA DEGRADACJA TWORZYW SZTUCZNYCH

¹Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

²Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the National Academy of Sciences of Ukraine, Naukova str, 79060, Lviv, Ukraine

W pracy poruszono zagadnienia związane z biodegradacją tworzyw sztucznych, których usuwanie ze środowiska naturalnego stało się ogromnym wyzwaniem. Opisano proces degradacji polimerów przez mikroorganizmy oraz przedstawiono podstawowe techniki badań pozwalające na zbadanie stopnia rozkładu tworzyw sztucznych.

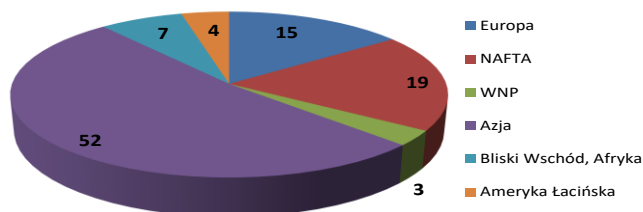
Słowa kluczowe: tworzywa sztuczne, biodegradacja, mikroorganizmy

1. WPROWADZENIE

Tworzywa sztuczne, potocznie zwane plastikami, są syntetycznymi, organicznymi polimerami produkowanymi na bazie paliw kopalnych, takich jak ropa naftowa i gaz ziemny. Ze względu na swoje właściwości substancje te z biegiem czasu stały się niezbędne w codziennym życiu i coraz bardziej wypierają stosowane wcześniej materiały naturalne. Tworzywa sztuczne charakteryzują się lekkością, trwałością, wytrzymałością, elastycznością oraz niskimi kosztami wytwarzania. Materiały te można też stosunkowo łatwo modyfikować pod konkretne wymagania, co ma duży wpływ na coraz szersze ich zastosowanie w nowych obszarach przemysłu. Z każdym rokiem zwiększa się ilość produkowanych polimerów: w 2020 roku światowa produkcja tworzyw sztucznych wyniosła 367 mln

* ✉ eszczyrba@iich.gliwice.pl

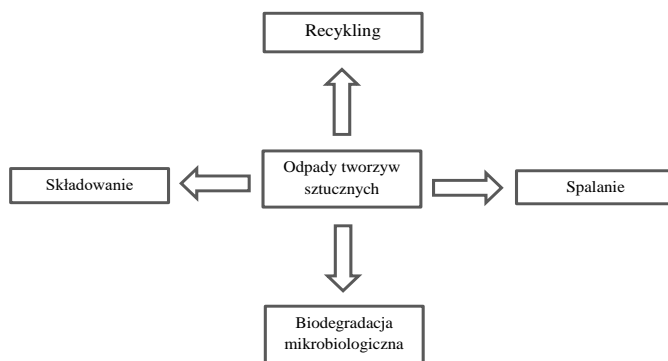
ton w porównaniu do 359 mln ton w roku 2018. Ponad połowa światowej produkcji (52%) przypada na kraje azjatyckie, wśród których największym producentem są Chiny (32%). W samej tylko Europie wyprodukowano 49,1 mln ton polimerów, co daje 15% światowej produkcji. W 2020 r. obroty europejskiego przemysłu tworzyw szacowano na 330 mld euro, a bezpośrednio zatrudnienie w tym sektorze znalazło 1,5 mln osób [1].



Rys. 1. Produkcja tworzyw sztucznych w poszczególnych regionach świata [%] [1]

Fig. 1. Plastic production in various regions of the world [%] [1]

Wraz z wzrastającą produkcją tworzyw sztucznych pojawił się globalny problem z ilością odpadów syntetycznych, zwłaszcza, że według szacunków, około 50% produktów polimerowych jest wyrzucanych po jednorazowym użyciu [2]. Zagospodarowanie odpadów syntetycznych jest ogromnym wyzwaniem, którego celem jest nie tylko ograniczenie ilości gromadzonych śmieci, ale także zabezpieczenie ich przed uwolnieniem do środowiska (Rys.2). Najpowszechniejszymi metodami zagospodarowania odpadów syntetycznych w Europie są spalanie (42,6%), które umożliwia odzyskiwanie energii, oraz recykling (34,6%) - w latach 2006-2018 ilość odpadów poddanych recyklingowi wzrosła dwukrotnie [1, 2]. Jednak nadal duża część odpadów jest składowana, dlatego też poszukiwane są nowe, zrównoważone i przyjazne środowisku metody pozwalające na rozwiązanie problemu rosnącej ilości zużytych tworzyw sztucznych. Dużą nadzieję, co potwierdzają liczne dane literaturowe, budzi degradacja tworzyw sztucznych z wykorzystaniem mikroorganizmów zdolnych do metabolizowania polimerów.



Rys. 2. Zagospodarowanie odpadów [3]

Fig. 2. Waste management [3]

2. CHARAKTERYSTYKA TWORZYW SZTUCZNYCH

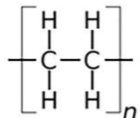

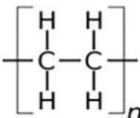

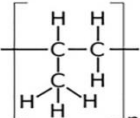

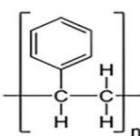

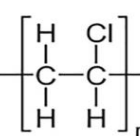

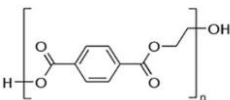

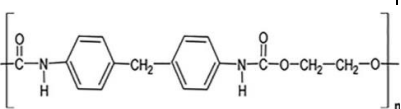

Tworzywa sztuczne pochodzenia petrochemicznego można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej z nich należą: polietylen o niskiej i wysokiej gęstości, polipropylen, polistyren i polichlorek winylu. Są to substancje chemiczne, których główny szkielet składa się tylko z atomów węgla. Druga grupa to polimery zawierające heteroatomy w łańcuchu głównym i należą do niej m.in. politereftalan etylenu i poliuretan. W Tabeli 1 przedstawiono najpopularniejsze tworzywa sztuczne oraz sposób ich wykorzystania w codziennym życiu. Aby ułatwić odzyskiwanie materiałów zdalnych do powtórnego użycia, poszczególnym tworzywom sztucznym przypisane zostały tzw. kody recyklingu [3, 4].

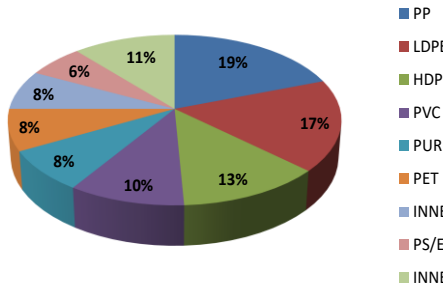
Obecnie polimery syntetyczne są szeroko wykorzystywane w każdej dziedzinie życia (Rys.4) i wydaje się, że nie ma dla nich dobrej alternatywy.

Największym obszarem ich zastosowań jest produkcja opakowań, których przeznaczenie jest często jednorazowe, co powoduje szybki wzrost ilości śmieci. Stosowane są tu takie polimery jak polietylen, polistyren, politereftalan etylenu, polipropylen.

Tabela 1. Tworzywa sztuczne i ich zastosowanie [1, 4]

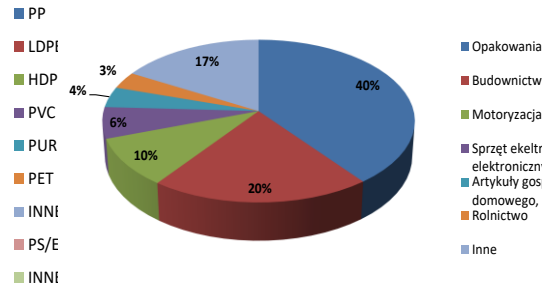
Table 1. Plastics and their application [1, 4]

Rodzaj	Wzór	Zastosowanie	Kod recyklingu
Polietylen niskiej gęstości (LDPE)		Opakowania, folie, pojemniki, torby wielokrotnego użytku.	
Polietylen wysokiej gęstości (HDPE)		Butelki, zabawki, rury, drobny sprzęt AGD	
Polipropylen (PP)		Opakowania żywności, rury, części samochodowe.	
Polistyren (PS)		Opakowania do żywności, izolacja budynków, sprzęt elektryczny i elektroniczny.	
Poliocetanwiny lu (PVC)		Ramy okien, wykładziny podłogowe, tapety, izolacje kabli, baseny, węże ogrodowe	
Politereftalan etylenu (PET)		Butelki na wodę, soki, napoje gazowane	
Poliuretan (PUR)		Izolacja budynków, materace i poduszki, pianka izolacyjna.	



Rys. 3. Udział poszczególnych rodzajów tworzyw sztucznych w ogólnej produkcji [%] [1]

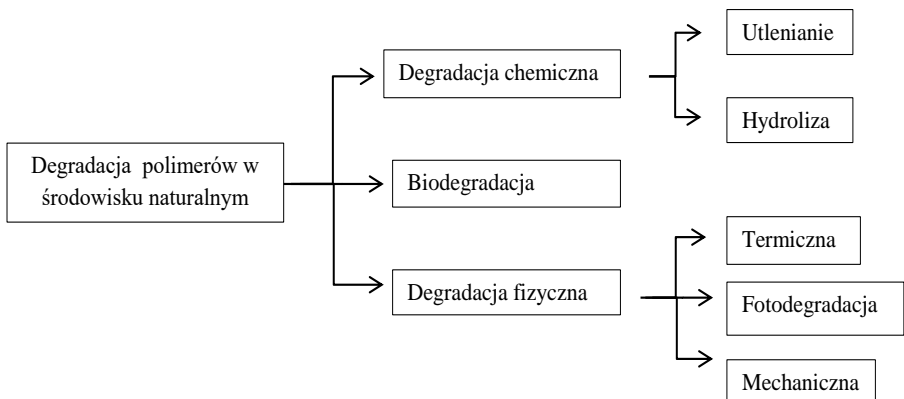
Fig. 3. The share of individual types of plastics in the total production [%] [1]



Rys. 4. Wykorzystanie plastików z podziałem na segmenty w których są stosowane [%] [1]

Fig. 4. The use of plastics divided into segments in which they are used [%] [1]

3. BIODEGRADACJA



Rys. 5. Metody degradacji polimerów w środowisku naturalnym.

Fig. 5. Methods of degradation of polymers in the environment.

W środowisku naturalnym tworzywa sztuczne mogą być degradowane zarówno w procesach abiotycznych (degradacja chemiczna i fizyczna) jak i poprzez biodegradację (Rys.5.).

Biodegradacja w warunkach tlenowych jest procesem podczas którego mikroorganizmy rozkładają tworzywa sztuczne do wody, ditelnu węgla i biomasy. Ten kompleksowy proces zależy od wielu czynników takich jak: warunki otoczenia (pH, temperatura, wilgotność), struktura chemiczna polimeru, jego masa molekularna, zawartość fazy krystalicznej i amorficznej, fizyczna postać polimeru. Stwierdzono, że podatniejsze na rozkład są polimery o niższej masie cząsteczkowej i mniejszym udziale fazy krystalicznej. Odnośnie struktury chemicznej polimeru istnieją następujące zależności: (1) polimery zawierające w szkielecie głównym wyłącznie wiązania C-C ulegają biodegradacji trudniej niż polimery zawierające heteroatomy, (2) polimery o rozgałęzionych łańcuchach są odporniejsze na działanie drobnoustrojów, (3) obecność następujących grup funkcyjnych ułatwia biodegradację: estrowe, eterowe, amidowe, uretanowe [6, 7, 8, 9].

Postać fizyczna polimeru (czy występuje np. w postaci folii lub proszku) wpływa na stopień rozwinięcia powierzchni właściwej. Im jest ona lepiej rozwinięta tym biodegradacja zachodzi łatwiej [6, 7, 8, 9]. Potwierdzono między innymi, że wydajność biodegradacji HDPE wzrasta wraz ze spadkiem wielkości cząsteczek polimeru [10].

Cały proces degradacji tworzyw sztucznych, ze względu na ich właściwości fizyczne i chemiczne, jest skomplikowany i może zawierać kombinację różnych mechanizmów. Często pierwszym etapem są zmiany właściwości fizykochemicznych polimerów spowodowane działaniem abiotycznych czynników środowiska, a kolejnym etapem rozkład przez mikroorganizmy [6, 7, 11, 12].

3.1. MIKROORGANIZMY DEGRADUJĄCE POLIMERY

Pojawienie się w środowisku naturalnym odpadów polimerowych spowodowało, że wiele mikroorganizmów rozwinęło zdolność do wykorzystywania ich jako źródła węgla i energii. Ewolucja układów metabolicznych komórek pozwalająca na uzyskiwanie składników odżywczych z polimerów niejako przystosowuje drobnoustroje do życia w erze materiałów syntetycznych. Mikroorganizmy wykazujące zdolność do degradacji plastiku zostały scharakteryzowane w wielu badaniach naukowych (Tabela 2). Drobnoustroje te izolowane były głównie z gleby i wody, a następnie zidentyfikowane poprzez sekwencjonowanie 16S rRNA [8, 9].

Tabela 2. Zestawienie danych literaturowych dotyczących degradacji tworzyw sztucznych przez mikroorganizmy

Table 2. Summary of literature data on the degradation of plastics by microorganisms

Lp	Szczep	Rodzaj plastiku	Metody analityczne	Utrata masy [%]	Czas trwania badania [dni]	Pochodzenie szczepu	Lit.
1	<i>Bacillus licheniformis</i> SARR1	LDPE	FTIR SEM XRD GC-MS	33,32	30	gleba	[11]
2	<i>Serratia</i> sp.	LDPE	FTIR	40	150	plastik ze składowiska odpadów stałych	[13]
3	<i>Stenotrophomonas</i> sp.	LDPE	FTIR	32	150	j.w.	[13]
4	<i>Pseudomonas</i> sp.	LDPE	FTIR	21	150	j.w.	[13]
5	Konsorcjum	LDPE zmodyfikowane Bionolle	SEM	0,13-0,28	225	gleba	[14]
6	<i>Ralstonia</i> sp. SKM2	LDPE	FTIR Mikroskop AmScope	39,2	180	gleba	[15]
7	<i>Bacillus</i> sp. SM1	LDPE	FTIR Mikroskop AmScope	1 8,9	180	gleba	[15]
8	<i>Bacillus</i> sp. AIIW2	LDPE	FTIR AFM SEM	0,96	90	woda	[16]
9	<i>Bacillus subtilis</i> MCC 8183	LDPE	FTIR	9,26	30	kolekcja MCC	[17]
10	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> SKN1	LDPE	FTIR SEM	10,32	60	gleba	[18]
11	<i>Lysinibacillus</i> sp. JJY0216	LDPE	FTIR XRD GC-MS	9	26	gleba	[19]

12	<i>Halomonas</i> sp.H255	LDPE	ATR-FTIR	1,72	90	kolekcja The Biotechno- logy and Phycology Division of CSIR- CSMCRI, Bhavnagar izolowany ze środowiska morskiego	[20]
13	<i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i> (PAO1) (ATCC 15729)	LDPE	FTIR SEM TS GC-MS	20	120	kolekcja ATCC	[21]
14	<i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i> (ATCC15692)	LDPE	FTIR SEM TS GC-MS	11	120	kolekcja ATCC	[21]
15	<i>Pseudomonas</i> <i>putida</i> (KT2440 ATCC47054)	LDPE	FTIR SEM TS GC-MS	9	120	kolekcja ATCC	[21]
16	<i>Pseudomonas</i> <i>syringae</i> (DC3000 ATCC10862)	LDPE	FTIR SEM TS GC-MS	11,3	120	kolekcja ATCC	[21]
17	<i>Bacillus</i> <i>siamensis</i>	LDPE	FE-SEM FTIR XRD	8,46	90	gleba	[22]
18	<i>Bacillus cereus</i>	LDPE	FE-SEM FTIR XRD	6,33	90	gleba	[22]
19	<i>Bacillus</i> <i>wiedmannii</i>	LDPE	FE-SEM FTIR XRD	5,39	90	gleba	[22]

20	<i>Bacillus amylolique-faciens</i>	LLDPE	FTIR ESI-MS TGA GPS	3,2	60	kolekcja; polimer z kompostow- wni	[23]
21	<i>Lysinibacillus fusiformis</i> TPB	LDPE	FTIR SEM	9,51	30	Gleba	[24]
22	<i>Nocardiopsis alba</i>	LDPE	FTIR SEM	32,25	30	gleba	[25]
23	<i>Acinetobacter</i> sp. LW-1	LDPE	SEM FTIR XPS AFM Kąt zwilżania	15	90	gleba	[26]
24	<i>Bacillus tropicus</i>	LDPE	Kąt zwilżania FTIR SEM AFM TS	10,15	40	gleba	[27]
25	<i>Bacillus</i> sp. AIIW2	HDPE	FTIR AFM SEM	1,0	90	woda	[16]
26	<i>Streptomyces</i> sp.	HDPE	SEM GC-MS	18,2	18	gleba	[10]
27	<i>Microbulbifer hydrolyticus</i> IRE-31	PE	FTIR SEM	bd.	30	kolekcja DSM 11525, ATCC 700072	[8]
28	<i>Staphylococcus</i> sp. (P1A)	PE		20	40	gleba	[28]
29	<i>Bacillus</i> sp (P1C)	PE		42,5	40	gleba	[28]
30	<i>Pseudomonas</i> sp. (P1B)	PE		7,5	40	gleba	[28]
31	<i>Lysinibacillus</i> sp. JJY0216	PP	FTIR XRD GC-MS	4	26	gleba	[19]

32	<i>Bacillus</i> sp. strain 27	PP	FTIR SEM	6,4	40	osady namorzynowe	[29]
33	<i>Rhodococcus</i> sp. strain 36	PP	FTIR SEM	4	40	osady namorzynowe	[29]
34	<i>Bacillus flexus</i>	PP	FTIR SEM	2,5	365	gleba	[30]
35	<i>Pseudomonas lini</i> JNU01	PS	Kąt zwilżania FTIR SEM BOD	1,52	30	gleba	[31]
36	<i>Acinetobacter johnsonii</i> JNU01	PS	Kąt zwilżania FTIR SEM BOD	1,45	30	gleba	[31]
37	<i>Bacillus</i> sp. AIIW2	PVC	FTIR AFM SEM	0,26	90	woda	[16]
38	<i>Pseudomonas citronellolis</i> DSM 50332	PVC	FTIR TGA GPC	19	30	kolekcja DSM	[32]
39	<i>Bacillus</i> sp. AIIW2	PET	Kąt zwilżania FTIR AFM SEM	1,93	90	woda	[33]

3.2. MECHANIZM BIODEGRADACJI

Pierwszym etapem biodegradacji jest osadzenie mikroorganizmów na powierzchni polimeru. Decydującą rolę w procesie jej kolonizacji przez komórki mikroorganizmów odgrywa hydrofobowość/hydrofilowość powierzchni tworzywa. Im silniejsze właściwości hydrofilowe powierzchni, tym etap ten przebiega łatwiej. Dlatego też w przypadku tworzyw o silnie hydrofobowej powierzchni często niezbędna jest wstępna obróbka fizykochemiczna polimerów, której celem jest

zmiana właściwości powierzchni na bardziej hydrofilowe, co w konsekwencji umożliwia rozwinięcie się warstwy biofilmu na powierzchni polimeru.

Biodegradacja polimerów syntetycznych prowadzona jest dzięki zdolności mikroorganizmów do wytwarzania specyficznych enzymów zewnątrzkomórkowych, które poprzez hydrolizę, utlenianie lub hydroksylację powodują rozpad głównego łańcucha polimerów na mniejsze fragmenty – oligomery, dimery i monomery. Następnie cząsteczki te transportowane są do wnętrza komórki, gdzie w wyniku reakcji oksydacyjnych następuje dalsze cięcie łańcucha polimerowego i formowanie kwasów tłuszczowych. Kolejnym etapem biodegradacji tworzyw syntetycznych jest metabolizowanie kwasów tłuszczowych, w wyniku czego powstają końcowe produkty rozkładu, którymi w warunkach tlenowych są woda, CO₂ i biomasa. Cały proces biodegradacji jest długotrwały i może trwać nawet kilkaset lat [6, 7, 8, 9].

Enzymy wydzielane przez mikroorganizmy mogą modyfikować powierzchnię tworzywa albo degradować polimery. Do pierwszej grupy można zaliczyć między innymi lipazy, karboksyloesterazy, kutynazy i proteazy należące do grupy hydrolaz. Natomiast do enzymów rzeczywiście degradujących tworzywa zalicza się oksydazy, amidazy, lakkazy, hydrolazy i peroksydazy [34]. Obecność lakkazy, peroksydazy manganowej, esterazy i lipazy została stwierdzona w komórkach czterech szczepów degradujących LDPE, wyizolowanych przez Kahandare i współpracowników [20]. Produkcja esterazy i lipazy, enzymów hydrolizujących kwasy tłuszczowe i glicerol, została stwierdzona również podczas degradacji LDPE przez *Bacillus licheniformis* SARR1 [11]. Obecność lakkaz, enzymów wielomiedziowych należących do grupy oksydoreduktaz wykryto u *Bacillus subtilis* podczas degradacji polipropylenu [30] oraz u *Rhodococcus ruber* rozkładającego polietylen [35].

3.3. BIOFILM

Biodegradacja mikrobiologiczna tworzyw sztucznych wymaga uformowania się na powierzchni polimeru warstwy biofilmu, co pozwala drobnoustrojom na efektywną utylizację nierozpuszczalnego substratu.

Na formowanie się biofilmu mają wpływ zarówno czynniki środowiskowe np. temperatura, jak i zdolność mikroorganizmów do rozwijania mechanizmów zwiększających przyczepność do powierzchni (zmiana ładunku i hydrofobowości powierzchni komórek czy wytworzenie polisacharydów zewnątrzkomórkowych (EPS)). Kolonizacja powierzchni polimeru może wpływać na jej właściwości i tym samym ułatwiać dalszy rozwój biofilmu. Zasiedlenie polimeru przez komórki i ich silne przyleganie do powierzchni dzięki wytwarzaniu odpowiednich polisacharydów

zewnątrzkomórkowych, powoduje zmianę właściwości mechanicznych tworzywa, co jest wynikiem aktywności katalitycznej enzymów zewnątrzkomórkowych wydzielanych przez bakterie. Na dalszym etapie zachodzi rozpad tworzyw sztucznych na mniejsze fragmenty, które mogą być asymilowane przez mikroorganizmy, co wiąże się z przyrostem biomasy. [34, 36, 37].

Znaczenie zdolności do tworzenia warstwy komórek na powierzchni LDPE potwierdzili Gilian i współpracownicy [37]. Wyizolowany przez nich szczep C208 skutecznie skolonizował powierzchnię polietylenu, którego biodegradację zaobserwowano już po 14 dniach od zaszczepienia. Natomiast otrzymane z tego samego konsorcjum co C208 izolaty C332, B334 i E478 nie potrafiły wytworzyć biofilmu na powierzchni LDPE, dlatego też były mniej wydajne w rozkładaniu polietylenu.

Potwierdzono rozwój warstwy biofilmu na powierzchni LDPE po 30 dniach trwania hodowli *Bacillus* sp. AIIW2 [16] oraz po 40 dniach hodowli *Pseudomonas aeruginosa* (PAO1) [21]. Dodatkowo szczep *Bacillus* sp. AIIW2 skolonizował również HDPE i PVC, przy czym biofilm rozwinął się lepiej na polietylenie niż na PVC. Szczep *Streptomyces* sp. wykazał silne przyleganie do powierzchni folii PE, gdzie ilość komórek była ponad 50-krotnie większa niż wolnych komórek w hodowli [38]. W przypadku szczepu *Arthrobacter* sp. zdolność do formowania biofilmu była mniejsza, a ilość komórek na powierzchni LDPE była 1,4 raza większa niż w zawieszynie, co pozwoliło stwierdzić, że oba badane szczepy mają potencjał do degradacji tworzyw sztucznych [38].

Aby zwiększyć zdolność komórek *Rhodococcus ruber* do tworzenia biofilmu, Gilian i współpracownicy [37] zaproponowali zmianę charakteru powłoki PE poprzez dodanie oleju mineralnego i surfaktantów niejonowych, takich jak Tween 60 i Tween 80. Badania te wykazały, że dodając olej mineralny zmniejszono hydrofobowość tworzywa, co w efekcie spowodowało lepszą adhezję komórek do powierzchni polimeru i zwiększyło wydajność biodegradacji o 50%. Surfaktanty niejonowe nie miały wpływu na rozwój biofilmu w przypadku *Rhodococcus ruber* [37], natomiast Tween 80 ułatwiał kolonizację LDPE przez *Lysinibacillus fusiformis* TPB podobnie jak zużyty olej silnikowy [24].

3.4. OBRÓBKA WSTĘPNA TWORZYW SZTUCZNYCH

Tworzywa sztuczne charakteryzują się wysoką trwałością i odpornością na biodegradację, dlatego też, aby ułatwić mikroorganizmom rozkład polimerów często niezbędna jest obróbka wstępna. Celem tych zabiegów jest zmniejszenie średniej długości łańcucha polimerowego lub modyfikacja jego powierzchni. Modyfikacja ta

może polegać na: (1) obniżeniu hydrofobowości polimeru, co ułatwia mikroorganizmom utworzenie biofilmu lub (2) wprowadzeniu na powierzchnię tworzywa grup karbonylowych lub hydroksylowych, które są bardziej podatne na działanie enzymów wydzielanych przez mikroorganizmy. Najczęściej stosowane techniki obróbki wstępnej to promieniowanie UV, promieniowanie gamma, wysoka temperatura i działanie kwasem azotowym.

W literaturze można znaleźć liczne publikacje potwierdzające pozytywny wpływ wymienionych wyżej technik na skuteczność procesu biodegradacji tworzyw sztucznych.

Novotny i współpracownicy [23] stwierdzili, że o ile szczep *Bacillus amyloliquefaciens* był zdolny do kolonizacji LLDPE, to jednak nie zaobserwowano zmian w strukturze tworzywa pod wpływem mikroorganizmów. Dopiero obróbka wstępna z zastosowaniem promieniowania gamma i temperatury pozwoliła badanemu szczepowi na rozkład polimeru, co pozwala podkreślić znaczenie takiego działania [23]. Zwiększenie ilości grup karbonylowych na powierzchni polimerów powstałych w wyniku fotooksydacji, termooksydacji oraz utleniania w wyniku działania kwasu azotowego została udowodniona w wielu pracach, których autorzy podkreślają znaczenie obróbki wstępnej w biodegradacji tworzyw [7, 24, 37, 39, 40].

Wpływ promieniowania UV na powierzchnię LDPE zostały udowodnione przez Montzer i współpracowników. Przeprowadzone badania wykazały pojawienie się na powierzchni polietylenu grup karboksylowych, a wizualizacja powierzchni LDPE z zastosowaniem mikroskopu skaningowego uwidoczniła, zmiany struktury z gładkiej na szorstką, z licznymi pęknięciami i marszczeniami w porównaniu z LDPE nie poddanym działaniu promieniowania UV [39]. Wykazano również, że po inkubacji polietylenu ze szczepem C2O8 ilość reszt karbonylowych w polietylenie zmniejszyła się, co świadczy o ich wykorzystaniu przez mikroorganizmy [37]. W przypadku *Lysinibacillus fusiformis* TPB naświetlanie UV zwiększyło biodegradację LDPE o 44,90% [24]. Potwierdzono również wzrost degradacji o 18% polistyrenu poddanego działaniu promieniowania UV i wprowadzonego do hodowli *Cephalosporium* NCIM 1251 [41].

Powstawanie aktywnych grup na powierzchni tworzyw sztucznych udowodniono również w przypadku polistyrenu poddanego ozonowaniu, co ułatwiło działanie *Penicillium variable* [42], podobnie jak działanie kwasu azotowego ułatwiło rozkład LDPE przez *Microbacterium paraoxydans* [40]. Poddanie natomiast LDPE obróbce termicznej i inkubacja polimeru w obecności *Lysinibacillus fusiformis* TPB zwiększyła degradację o 35,54% [24].

4. OCENA BIODEGRADACJI

Najczęściej stosowanymi technikami oceny postępu procesu biodegradacji tworzyw sztucznych są: pomiar ilości utraconej przez polimer masy, pomiar hydrofobowości powierzchni tworzywa, ocena zmian powierzchni metodami obrazowymi takimi jak SEM oraz określenie zmian chemicznego składu polimeru z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Często konieczne jest zastosowanie szeregu metod badawczych, aby poprawnie ocenić wpływ działania mikroorganizmów na tworzywa sztuczne.

4.1. UTRATA MASY/STOPIEŃ BIODEGRADACJI

Prostą metodą pomiaru stopnia biodegradacji jest określenie ilości utraconej przez polimer masy, co można zapisać równaniem:

$$\text{utrata masy [\%]} = \left(\frac{W_0 - W}{W_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

gdzie W_0 i W to odpowiednio początkowa i końcowa masa polimeru. Największą utratę masy LDPE zaobserwowano do tej pory w badaniach wykorzystujących szczepy *Bacillus* sp. (P1C) – 42,5% [28], *Serratia* sp. – 40% [13], *Ralstonia* sp. SKM2 – 39,2% [15], *Bacillus licheniformis* SARR1 – 33,32% [11] i *Nocardioopsis alba* – 32,25% [25]. Opisane powyżej badania różniły się czasem prowadzenia eksperymentu, który wynosił od 30 do 180 dni. Biorąc pod uwagę ilość utraconej masy oraz czas trwania eksperymentu, najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla szczepu *Bacillus* sp. (P1C), który zredukował masę LDPE o 42,5% w 40 dni [28]. Dane literaturowe odnoszące się do biodegradacji innych polimerów są znacznie ograniczone. W prawie wszystkich opisanych przypadkach utrata masy polimeru nie przekraczała 6,5% dla eksperymentów trwających od 26 do 365 dni. Wyjątkiem są badania biodegradacji PVC przez *Pseudomonas citronellolis* DSM 50332, w których uzyskano 19% utratę masy tworzywa w ciągu 30 dni [32].

Pomiar zmian masy polimeru pozwala na określenie stałej szybkości degradacji tworzywa z zastosowaniem modelu kinetyki pierwszorzędowej,

$$K = -\frac{1}{t} \left(\ln \frac{W}{W_0} \right) \quad (2)$$

gdzie K jest stałą szybkości usuwania plastiku na jednostkę czasu a t czasem, w którym badano utratę masy polimeru. Dane literaturowe odnośnie wartości stałej K

dla różnych szczepów i tworzyw sztucznych przedstawiają się następująco: w przypadku *Bacillus licheniformis* SARRE1 szybkość usuwania LDPE wyniosła 0,069 [dzień⁻¹] [11], dla *Rhodococcus* sp. stała K wyniosła 0,002 [dzień⁻¹] [29] i dla *Streptomyces* sp szybkość usuwania HDPE wyniosła 0,0122 [dzień⁻¹] [10].

4.2. HYDROFOBOWOŚĆ

Hydrofobowość tworzyw sztucznych ma kluczowe znaczenie dla rozwoju biofilmu. Użytecznym wskaźnikiem hydrofobowości/hydrofilowości danej powierzchni jest pomiar kąta zwilżania. Jest to kąt, jaki tworzy styczna do powierzchni kropli osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie styku trzech faz: stałej, ciekłej i gazowej. Kąt zwilżania tworzyw hydrofobowych mieści się w zakresie od 90° do 180°, natomiast materiały hydrofilowe to takie, których kąt zwilżania mieści się w zakresie pomiędzy 0° a 90° [9,27].

Autorzy prac, w których badano zmiany hydrofobowości tworzyw sztucznych, wykazali, że mikroorganizmy degradujące LDPE powodują spadek wielkości kąta zwilżania, a tym samym wzrost hydrofilowości powierzchni. W przypadku szczepów *Bacillus tropicus* (MK318648) [27] i *Acinetobacter* sp. LW-1 [26] wykazano spadek kąta zwilżania odpowiednio z 98,7° do 69,5° (po 40 dniach biodegradacji) i 86,5° do 70,7° (po 90 dniach biodegradacji). Zhang i współpracownicy [26] sugerują, że wzrost właściwości hydrofilowych LDPE jest efektem zwiększania ilości tlenu na powierzchni polimeru wskutek procesów oksydacyjnych prowadzonych przez *Acinetobacter* sp. LW-1. W przypadku polistyrenu, szczepy *Acinetobacter johnsonii* JNU01 i *Pseudomonas lini* JNU01 spowodowały zmianę kąta zwilżania z 84,29° do odpowiednio 66,03° i 49,81°, co wskazuje również na wzrost właściwości hydrofilowych powierzchni [31].

4.3. MIKROSPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI Z TRANSFORMACJĄ FOURIERA

Najczęściej stosowaną techniką pozwalającą na określenie wpływu mikroorganizmów na tworzywa sztuczne jest spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (Fourier-transform infrared spectroscopy FTIR), FTIR pozwala na ocenę zmian chemicznych zachodzących na powierzchni polimeru. Do pomiaru stopnia degradacji polietylenu można wykorzystać indeks karbonylowy (CI) ponieważ jego wartość zależy od ilości zdegradowanych wiązań karboksylowych. Indeks karbonylowy oblicza się wg wzoru:

$$CI = \frac{\text{absorpcja w zakresie } 1650 - 1780 \text{ cm}^{-1}}{\text{absorpcja w zakresie } 1440 - 1485 \text{ cm}^{-1}} \quad (3)$$

gdzie zakres 1650-1780 cm^{-1} odpowiada grupie karboksylowej, a 1440-1485 cm^{-1} odpowiada grupie metylowej [19,21,38].

Dane literaturowe potwierdzają spadek indeksu karbonylowego polietylenu poddanego działaniu następujących szczepów: *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 [21], *Pseudomonas syringae* [21], *Bacillus siamensis* [22] i *Sphingobacterium moltivorum* IRN11 [39] o odpowiednio 80%, 78%, 61% i 51%, co wskazuje na postęp degradacji PE i zdolność tych szczepów do wytwarzania oksydoreduktaz.

4.4. BADANIE POWIERZCHNI POLIMERU

Zaobserwowanie fizycznych zmian na powierzchni tworzywa sztucznego jest możliwe dzięki wizualnej obserwacji powierzchni tworzywa, którą prowadzi się najczęściej z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego. W wyniku działalności mikroorganizmów rozkładających polimery na powierzchni tworzyw powstają różnego rodzaju zmiany, opisywane jako pęknięcia, marszczenia, dziury i pory. Pojawienie się deformacji na powierzchni polimeru dowodzi, że badane mikroorganizmy były zdolne do adhezji komórek i kolonizowania tworzywa. Zastosowanie mikroskopii skaningowej pozwala również na ocenę biofilmu, który rozwinął się na powierzchni polimeru [10, 20, 22, 29].

WNIOSKI

- Opisane w literaturze badania potwierdzają zdolność wybranych szczepów do wykorzystywania tworzyw sztucznych jako źródła węgla i energii.
- Efektywność biodegradacji polimerów zależy od ich budowy, aparatu enzymatycznego stosowanych mikroorganizmów oraz ich zdolności do formowania warstwy biofilmu na powierzchni degradowanego polimeru.
- Obróbka wstępna tworzyw sztucznych jest często niezbędna, aby mikroorganizmy mogły degradować polimery.
- Biodegradacja tworzyw sztucznych jest procesem długotrwałym i trudnym do zbadania, dlatego konieczne jest zastosowanie różnych technik umożliwiających ocenę tego zjawiska.

OZNACZENIA – SYMBOLS

<i>AFM</i>	– mikroskopia sił atomowych. atomic force microscopy
<i>CI</i>	– indeks karbonylowy carbonyl index
<i>BOD</i>	– biologiczne zapotrzebowanie na tlen biological oxygen demand
<i>FTIR</i>	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera Fourier-transform infrared spectroscopy
<i>K</i>	– stała szybkości usuwania polimeru, [dzień ⁻¹], plastic removal rate constant [dzień ⁻¹],
NAFTA	– Północnoamerykański Układ o Wolnym Handlu pomiędzy USA, Kanadą i Meksykiem North American Free Trade Agreement between the USA, Canada and Mexico
SEM	– skaningowy mikroskop elektronowy scanning electron microscopy
<i>t</i>	– czas [dni] time [days]
<i>W</i>	– masa końcowa polimeru [g] residual weight of the polymer [g]
<i>W₀</i>	– masa początkowa polimeru [g] initial weight of the polymer [g]
<i>WNP</i>	– Wspólnota Niepodległych Państw Commonwealth of Independent States
<i>XRD</i>	– dyfrakcja rentgenowska X-ray diffraction

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Stowarzyszenie producentów Tworzyw Sztucznych, Tworzywa – Fakty 2021 - Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie. <https://plasticseurope.org/pl/>.

- [2] I.E. Napper, R.C. Thompson, Environmental Deterioration of Biodegradable, Oxo-biodegradable, Compostable, and Conventional Plastic Carrier Bags in the Sea, Soil, and Open-Air Over 3 years, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019), 4775–4783. DOI: 10.1021/acs.est.8b06984.
- [3] J.S. Jadaun, S. Bansal, A. Sonthalia, A.K. Rai, S.P. Singh, Biodegradation of plastics for sustainable environment, *Bioresource Technology.* 347 (2022), 126697. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.126697.
- [4] N. Mohanan, Z. Montazer, P.K. Sharma, D.B. Levin, Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics, *Front. Microbiol.* 11 (2020), 580709, 1-22. DOI: 10.3389/fmicb.2020.580709.
- [5] Y. Baldera-Moreno, V. Pino, A Farres, A. Banerjee, F. Gordillo, R. Andler, Biotechnological Aspects and Mathematical Modeling of the Biodegradation of Plastics under Controlled Conditions, *Polymers.* 14 (2022), 375. DOI: 10.3390/polym14030375.
- [6] SS. Ali, T. Elsamahy, R. Al-Tohamy, D. Zhu, Y.A. Mahmoud, E. Koutra, M.A. Metwally, M. Kornaros, J. Sun, Plastic wastes biodegradation: Mechanisms, challenges, and future prospects, *Sci Total Environ.* 780 (2021), 146590. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146590.
- [7] J. Arutchelvi, M. Sudhakar, A. Arkatkar, M. Doble, S. Bhaduri, P. Uppara, Biodegradation of polyethylene and polypropylene, *Indian Journal of Biotechnology.* 7 (2008), 9-22.
- [8] Z. Li, R. Wei, M. Gao, Y. Ren, B. Yu, K. Nie, H. Xu, L. Liu, Biodegradation of low-density polyethylene by *Microbulbifer hydrolyticus* IRE-31, *Journal of Environmental Management,* 263 (2020) 110402, DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110402.
- [9] S.K. Sen, S. Raut, Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 3 (2015), 1: 462-473. DOI: 10.1016/j.jece.2015.01.003.
- [10] A. Farzi, A. Dehnad, N. Shirzad, F. Norouzifard, Biodegradation of high density polyethylene using *Streptomyces* species, *Journal of Coastal Life Medicine.* 5 (2017) 11: 474-479. DOI: 10.12980/jclm.5.2017J7-94.
- [11] R. Rani, J. Rathee, P. Kumari, N.P. Singh, A.R. Santal, Biodegradation and detoxification of low-density polyethylene by an indigenous strain *Bacillus licheniformis*, *J Appl Biol Biotech.* 10(01) (2022), 9–21. DOI: 10.7324/JABB.2021.100102.
- [12] T. Matjašič, T. Simčič, N. Medvešček, O. Bajt, T. Dreo, N. Mori, Critical evaluation of biodegradation studies on synthetic plastics through a systematic literature review, *Science of The Total Environment,* 752 (2021), 141959. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141959.

- [13] H. Nadeem, K.B Alia, F. Muneer, I. Rasul, M.H. Siddique, F. Azeem, M. Zubair, Isolation and identification of low-density polyethylene degrading novel bacterial strains, *Arch Microbiol.* 203 (2021), 5417–5423. DOI: 10.1007/s00203-021-02521-1.
- [14] B. Nowak, J. Pająk, M. Drozd-Bratkowicz, G. Rymarz, Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65 (2011), 6: 757-767. DOI:10.1016/j.ibiod.2011.04.007.
- [15] S.P. Biki, S. Mahmud, S. Akhter, J. Rahman, J.J. Rix, A. Al Bachchu, M. Ahmed, Polyethylene degradation by *Ralstonia* sp. strain SKM2 and *Bacillus* sp. strain SM1 isolated from landfill soil site, *Environmental Technology & Innovation*, Volume 22 (2021) 101495, DOI: 10.1016/j.eti.2021.101495.
- [16] A. Kumari, D.R. Chaudhary, B. Jha, Destabilization of polyethylene and polyvinylchloride structure by marine bacterial strain. *Environ Sci Pollut Res.* 26 (2019), 1507–1516. DOI: 10.1007/s11356-018-3465-1.
- [17] P.P. Vimala, L. Mathew, Biodegradation of Polyethylene using *Bacillus subtilis*, *Procedia Technology* 24 (2016) 232 – 239. DOI: 10.1016/j.protcy.2016.05.031.
- [18] A. Nourollahi, S. Sedighi-Khavidak, M. Mokhtari, G. Eslami, M. Shiranian, Isolation and identification of low-density polyethylene (LDPE)biodegrading bacteria from waste landfill in Yazd, *International Journal of Environmental Studies*,76 (2019), 2: 236-250. DOI 10.1080/00207233.2018.1551986.
- [19] J.M. Jeon, S.J. Park, T.R. Choi, J.H.Park, Y.H. Yang, J.J. Yoon, Biodegradation of polyethylene and polypropylene by *Lysinibacillus* species JJY0216 isolated from soil grove, *Polymer Degradation, and Stability.* 191 (2021), 109662. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109662.
- [20] S.D. Khandare, D.R Chaudhary, B. Jha, Marine bacterial biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) plastic. *Biodegradation.* 32 (2021), 127–143. DOI: 10.1007/s10532-021-09927-0.
- [21] B.M. Kyaw, R. Champakalakshmi, M.K. Sakharkar, C.S. Lim, K.R. Sakharkar, Biodegradation of Low Density Polythene (LDPE) by *Pseudomonas* Species, *Indian J Microbiol.* 52 (2012), 411–419. DOI: 10.1007/s12088-012-0250-6.
- [22] L. Maroof1, I. Khan, H.S. Yoo, S. Kim, H.T. Park, B. Ahmad, S. Azam, Identification and characterization of low density polyethylene-degrading bacteria isolated from soils of waste disposal sites, *Environ. Eng. Res.* 26 (2021), 3: 200167, DOI:10.4491/eer.2020.167.

- [23] Č. Novotný, K. Malachová, G. Adamus, M. Kwiecień, N. Lotti, M. Soccio, V. Verney, F. Fava, Deterioration of irradiation/high-temperature pretreated, linear low-density polyethylene (LLDPE) by *Bacillus amyloliquefaciens*, *International Biodeterioration & Biodegradation*. 132 (2018), 259-267. DOI:10.1016/j.ibiod.2018.04.014.
- [24] A. Kalia, M. S. Dhanya, Effect of Used Engine Oil and UV-Thermal Pretreatments on Biodegradation of Low-Density Polyethylene by *Lysinibacillus fusiformis* TPB, *Journal of Scientific & Industrial Research*. 81 (2022), 606-612.
- [25] P. Priyadarshini, S. Rafiq, S.K. Jasmine Shahina, K. Vijaya Ramesh, Biodegradation of Low Density Polyethylene(LDPE) by *Nocardioopsis alba* from municipal landfill in Chennai, *International Journal of Advanced Scientific Research and Management*. 3 (2018) 8.
- [26] H. Zhang, Y. Lu, H. Wu, Q. Liu, W. Sun, Effect of an *Acinetobacter pittobacter* on low-density polyethylene. *Environ Sci Pollut Res*. (2022). DOI: 10.1007/s11356-022-22658-w
- [27] S. Samanta, D. Datta, G. Halder, Biodegradation efficacy of soil inherent novel sp. *Bacillus tropicus* (MK318648) onto low density polyethylene matrix. *J Polym Res*. 27 (2020), 324. DOI: 10.1007/s10965-020-02296-x.
- [28] G. Singh, A. K. Singh, K. Bhatt, Biodegradation of polythenes by bacteria isolated from soil, *Int. J. Res. Dev. Pharm. L. Sci*. 5 (2016), 2: 2056-2062.
- [29] H.S. Auta, C.U. Emenike, B. Jayanthi, S.H. Fauziah, Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from mangrove sediment, *Marine Pollution Bulletin*. 127 (2018), 15-21. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.11.036.
- [30] A. Arkatkar, A.A. Juwarkar, S. Bhaduri, P.V. Uppara, M. Doble, Growth of *Pseudomonas* and *Bacillus* biofilms on pretreated polypropylene surface, *International Biodeterioration & Biodegradation*. 64, (2010) 6: 530-536. DOI: 10.1016/j.ibiod.2010.06.002.
- [31] H.W. Kim, J.H. Jo, Y.B. Kim, T.K. Le, C.W. Cho, C.H. Yun, W.S. Chi, S.J. Yeom, Biodegradation of polystyrene by bacteria from the soil in common environments, *Journal of Hazardous Materials*. 416 (2021), 126239. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.126239.
- [32] L. Giacomucci, N. Raddadi, M. Soccio, N. Lotti, F. Fava, Polyvinyl chloride biodegradation by *Pseudomonas citronellolis* and *Bacillus flexus*, *New Biotechnology*. 52(2019), 35-41. DOI: 10.1016/j.nbt.2019.04.005.
- [33] A. Kumari, N. Bano, S.K. Bag, D.R Chaudhary, B. Jha, Transcriptome-Guided Insights Into Plastic Degradation by the Marine Bacterium. *Front. Microbiol*. 12 (2021) 751571. DOI: 10.3389/fmicb.2021.751571.

- [34] A. Debroy, N. George, G. Mukherjee, Role of biofilms in the degradation of microplastics in aquatic environments, *J Chem Technol Biotechnol.* 97 (2022), 3271-3282. DOI: 10.1002/jctb.6978.
- [35] M. Santo, R. Weitsman, A. Sivan, The role of the copper-binding enzyme – laccase – in the biodegradation of polyethylene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*, *International Biodeterioration & Biodegradation.* 84 (2013), 204-210. DOI: 10.1016/j.ibiod.2012.03.001.
- [36] S. Ghosh, A. Qureshi, H. Purohit, Microbial degradation of plastics: Biofilms and degradation pathways. In: *Contaminants in Agriculture and Environment: Health Risks and Remediation, Agro Environ Media*, 2019, Edition: 1, Chapter: 14, pp.184-199. DOI:10.26832/AESA-2019-CAE-0153-014.
- [37] I.Gilan (Orr),, Hadar, Y. & Sivan, A. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. *Appl Microbiol Biotechnol* 65 (2004), 97–104. DOI: 10.1007/s00253-004-1584-8.
- [38] Y.N. Han, M. Wei, F. Han, C. Fang, D. Wang, Y.J. Zhong, C.L. Guo, X.Y. Shi, Z.K. Xie, F.M. Li, Greater Biofilm Formation and Increased Biodegradation of Polyethylene Film by a Microbial Consortium of *Arthrobacter* sp. and *Streptomyces* sp., *Microorganisms.* 8 (2020) 1979. DOI:10.3390/microorganisms8121979.
- [39] Z. Montazer, M.B. Habibi-Najafi, M. Mohebbi, Abdulasool Oromiehei, Microbial Degradation of UV-Pretreated Low-Density Polyethylene Films by Novel Polyethylene-Degrading Bacteria Isolated from Plastic-Dump Soil, *J Polym Environ*, 26 (2018), 3613–3625. DOI: 10.1007/s10924-018-1245-0.
- [40] H. Rajandas, S. Parimannan, K. Sathasivam, M. Ravichandran, L.S. Yin, A novel FTIR-ATR spectroscopy based technique for the estimation of low-density polyethylene biodegradation, *Polymer Testing.* 31(2012), 8: 1094-1099. DOI:10.1016/j.polymertesting.2012.07.015.
- [41] A.K. Chaudhary, K. Chaitanya, R.P. Vijayakumar, Synergistic effect of UV and chemical treatment on biological degradation of Polystyrene by *Cephalosporium* strain NCIM 1251, *Arch Microbiol* 203 (2021), 2183–2191. DOI:10.1007/s00203-021-02228-3.
- [42] L. Tian, B. Kolvenbach, N. Corvini, S. Wang, N. Tavanaie, L. Wang, Y. Ma, S. Scheu, P. F.X. Corvini, R. Ji, Mineralisation of ¹⁴C-labelled polystyrene plastics by *Penicillium variable* after ozonation pre-treatment, *New Biotechnology.* 38, part B (2017), 101-105. DOI: 10.1016/j.nbt.2016.07.008.

ELŻBIETA SZCZYRBA, AGNIESZKA GĄSZCZAK, ANNA SZCZOTKA,
TETYANA POKYNBRODA

MICROBIOLOGICAL DEGRADATION OF PLASTICS

Plastics are long chain synthetic polymers produced based on fossil fuels such as oil and natural gas. Due to their properties, like lightness, durability, strength, flexibility, and low production costs, they have become indispensable in everyday life. Every year, the amount of polymers produced increases, in 2020 only in Europe 49.1 million tonnes of polymers were produced. With the increasing production of plastics and their widespread use, a global problem with the accumulation of waste in the natural environment has arisen. In Europe, synthetic waste is mostly incinerated (42.6%) and recycled (34.6%). In the natural environment, plastics can be degraded both by abiotic processes and by biodegradation (Fig.5.). The susceptibility to degradation of polymers depends on their physicochemical properties, the length of the polymer chain, and their composition. Long-chain polymers containing only carbon, such as polyethylene and polypropylene, are more resistant to degradation, while in the case of polyurethane and polyethylene terephthalate, the presence of heteroatoms in the chain, e.g. oxygen, causes greater susceptibility to biodegradation. The appearance of polymer waste in the natural environment caused many microorganisms to develop the ability to use plastics as a source of carbon and energy. The evolution of the metabolic systems of cells, which allows obtaining nutrients from polymers, somehow adapts microbes to live in the era of synthetic materials. Microorganisms equipped with the ability to degrade plastic have been characterized in many scientific studies (Tab. 2).

The biodegradation of plastics is a complex process that depends on several factors: substrate availability, surface characteristics, morphology, and molecular weight. The first stage of biodegradation is the deposition of microorganisms on the surface of the polymer, which is largely influenced by the hydrophobicity / hydrophilicity of the material. Microorganisms then produce specific extracellular enzymes that break down the main polymer chain into smaller fragments - dimers

and monomers. Then the polymer molecules are transported inside the cell and the final products of polymer decomposition are water, CO₂, and biomass.

Plastics are characterized by high durability and resistance to biodegradation, therefore pre-aging or pre-treatment of synthetic materials is often necessary. The purpose of these treatments is to modify the surface, which increases susceptibility to the action of enzymes secreted by microorganisms. The most commonly used pre-treatment techniques are UV, gamma, high temperature, and nitric acid treatment. These techniques either reduce hydrophobicity or introduce more biodegradable groups on the surface of the polymer.

Describing the process of biodegradation of plastics is a technical challenge because it is a long-term process and difficult to study. The most commonly used methods of assessing the biodegradation of a polymer are the examination of the amount of mass lost by polymers, the examination of hydrophobicity and surface changes by imaging techniques such as SEM, and the chemical composition of polymers using Fourier transform infrared spectroscopy.

Keywords: plastics, biodegradation, microorganisms

Received: 30.12.2022

Accepted: 10.02.2023

TETIANA POKYNBRODA*¹, NATALIJA KORETSKA¹,
AGNIESZKA GĄSZCZAK², ELŻBIETA SZCZYRBA²

BIODEGRADATION OF POLYETHYLENE USING SOIL BACTERIA AND RHAMNOLIPIDS

¹Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the National Academy of Sciences of Ukraine, Naukova str, 79060, Lviv, Ukraine

²The Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences, Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Seven strains of bacteria were isolated from the landfill. The isolates were co-cultivated with LDPE and rhamnolipids. Changes in the structure of LDPE films after 28 days of exposure to bacteria were confirmed by FTIR spectroscopy. The toxicity of plastic biodegradation products in a liquid nutrient medium was investigated and their safety for plants was shown. However, these biodegradation products have acute lethal toxicity for the crustacean *Daphnia magna*.

Keywords: biodegradation, polyethylene, rhamnolipids

1. INTRODUCTION

Plastic has been with us since the beginning of the 20th century. It's considered an affordable, versatile, and durable material, hence, the worldwide production of plastic is still rising. Over the past 10 years, the global production of plastic has increased by 97 Mt and is 367 Mt. Now, the world is producing twice as much plastic wastes as two decades ago. The bulk of them ends up in landfill, incinerated, or leaking into the environment, and only 9% are successfully recycled, according

* ✉ pokynbroda@ukr.net

to a new OECD report. Today, hundreds of polymers are produced on an industrial scale [1]. These are mainly inexpensive thermoplastic polymers: polyethylene terephthalate (PET), polyethylene (High Density Polyethylene (HDPE), Low Density Polyethylene (LDPE), and Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)), polyvinyl chloride (PCV), polypropylene (PP), and polystyrene (PS). These materials were created as an invention that was supposed to improve the quality of human life. However, the misuse of plastics and a lack of moderation have made these materials ubiquitous, causing serious challenges for society and the economy, and above all for the environment. Disposable plastic protective equipment and plastic packaging lead to a steady increase in solid waste and pollution on soil, they affect the natural ecosystem and people's health [2]. Mindless, uncontrolled use of them may lead to a global environmental catastrophe with consequences that we cannot fully predict. A promising strategy to overcome the accumulation of plastics and their derived in the environment is their biodegradation. It is a natural process that keeps our planet clean and healthy. Unfortunately, this environmentally friendly way of pollutant utilization is not a fast process, and the rate at which wastes are produced far outpaces the rate of natural biodegradation, leading to an unsustainable state.

The most popular plastic is polyethylene, which accounts for almost 30% of all polymers produced. Polyethylene (PE) has a semi-crystalline structure and it is composed of a linear chain of carbons held together by hydrogen bonds. Although this plastic is resistant to biodegradation due to its structure and lack of reactive functional groups, high molecular weight, and strong hydrophobic properties, many microorganisms have developed the ability to use them as a source of carbon and energy. Biodegradation of the polyethylene was a major subject of several research and reviews [3-5]. Microorganisms capable of hydrolyzing PE were isolated from soil, seawater, compost, activated sludge [6], the gut of the greater worms *Galleria melonella* [7], *Tenebrio molitor* [8], *Plodia interpunctella* [9].

Pre-treatment is often necessary to facilitate the decomposition of polymers by microorganisms. The purpose of this procedure is to reduce the average length of the polymer chain or to modify its surface (reducing the hydrophobicity of the polymer, introducing carbonyl or hydroxyl groups). The most commonly used pre-treatment techniques are UV radiation, gamma radiation, high temperature, and nitric acid treatment [11]. Bacterial species *Bacillus* spp. [10], *Rhodococcus* spp. [12], and *Pseudomonas* spp. [13], and fungi *Aspergillus* and *Fusarium* [14] were depolymerizing PE after pretreatment. Untreated PE was also degraded by a few other bacteria: *Acinetobacter pittii* IRN19, *Micrococcus luteus* IRN20 [15], different species of *Pseudomonas* (*Pseudomonas putida* IRN22, *Pseudomonas aeruginosa*

PAO1, *P. aeruginosa* ATCC, and *Pseudomonas syringae*, *Pseudomonas* sp. E4 [16,17] and bacteria from the genera *Delftia*, *Comamonas*, and *Stenotrophomonas* [18].

The production of surfactant compounds by bacteria is key to bacterial degradation of PE, as biosurfactants reduce interfacial tension and facilitate bacterial adhesion to PE surfaces. Biosurfactants increase the water bioavailability of hydrophobic water-insoluble substances and change the properties of the bacterial cell surface. Because of their potential advantages, biosurfactants are widely used in many industries such as food production, chemistry, cosmetics, pharmaceuticals, and agriculture. Various surfactants (both synthetic and biogenic) are used for the biodegradation of plastics.

The addition of the nonionic surfactant Tween-80 (0.5%) to LDPE resulted in a higher biodegradation rate as observed by ATR-FTIR, DSC, and CL than in LDPE without surfactant [19]. Light microscopy showed a larger number of microorganisms on LDPE films with Tween-80 than on films without this surfactant. Tribedi and Sil [20] showed that the addition of mineral oil to the *Pseudomonas* sp. strain AKS2 culture enhanced bacterial attachment to the LDPE surface. It resulted in increased biofilm formation and enhanced polymer degradation (5% of the original PE material for 45 d). In the same studies, Tween 80 was found to have an adverse effect on biofilm formation.

Karlsson et al. exposed low-density polyethylene samples to UV radiation for 27 days [21]. Thereafter they were added to biotic and abiotic environments. The experiment lasted for 10 years. The addition of a surfactant (5% palmitate iron carboxylate-Fe(III)hydroxide) to a nutrient solution containing PE resulted in an increased degradation rate. The capabilities of a microbial consortium, composed of *Penicillium raperi*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium glaucoroseum*, and *Pseudomonas* spp., for biodegradation of ultraviolet (UV)-pretreated and un-pretreated mixed plastics (polyethylene, polystyrene foam, and polyethylene terephthalate) in the presence of biosurfactant (rhamnolipid, 0.016%) was examined [22]. The utilization of biosurfactant had negative effects on biodegradation and wettability of PE, due to the consumption of rhamnolipid as a carbon source rather than the plastic itself. The chemical transformation of PE remained unchanged in all conditions except “UV-pretreated & bio-treated”. Biodegradation of polyethylene was carried out using *B.subtilis* [23]. The addition of biosurfactant (surfactin, 0.03 %) helped in the attachment of microbes to PE films and thereby enabling them to use polymer as a carbon source at a faster rate.

In this study, we focused on the biodegradation of low-density polyethylene as the most common polymer used for single-use packaging. Rhamnolipids are a class

of biosurfactants that contain rhamnose as the sugar moiety linked to β -hydroxylated fatty acid chains. They are well-known biosurfactants that are usually used for the bioremediation of contaminated soils or water [24] and in many industries including petroleum, food, agriculture, etc. Rhamnolipids have no significant hazardous impact on the biotic constituents of the environment such as insect larvae, mammalian cells, and skin tissues [25].

In our opinion, to solve the problem of plastic pollution in the environment, we should focus on the isolation of microorganisms that are able to degrade plastic and synthesize biosurfactants. Therefore, the aim of the work was the isolation of microorganisms - potential destructors of plastic, and the study of the effect of rhamnolipids on the process of polyethylene biodegradation.

2. METHODS

LDPE-degrading bacteria were obtained using plastics as the sole carbon source in the culture medium. The bacteria were isolated from the soil at the landfill (Bytom, Poland). First, soil samples were taken from the landfill at a depth of 20 cm. Impurities were removed from the samples and then weighed. About 10 g of soil was mixed with 90 ml of sterile water.

Four plastic samples of LDPE, HDPE, PP, and PET and corresponding thicknesses of 0.14 mm, 0.3 mm, 2 mm, and 0.24 mm were purchased locally. Three sets of plastic samples were produced as 30 mm×30 mm films. Before use, the plastics were disinfected with 75% ethanol for 1 hour, washed 3 times with sterilized distilled water, and dried in an oven at 60 °C overnight. Films were first disinfected and weighed (± 0.02). Then they were added to culture flasks with sterile mineral salts medium (MSM). Mineral salts media was prepared as 0.7 g of KH_2PO_4 , 0.7 g of K_2HPO_4 , 0.7 g of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.0 g of NH_4NO_3 , 0.005 g of NaCl , 0.002 g of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.002 g of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, and 0.001 g of $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ per 1000 mL of sterilized water [26] and autoclaved at 121 °C for 20 min. These culture flasks were incubated at 30 °C with rotation at 130 rpm for 21 days. A total of 7 different strains of bacteria were isolated. Bacterial strains were stored on nutrient agar.

The determination of microbial physiological and biochemical indicators was carried out using the method of bacterial identification in “Berger’s Bacterial Identification Manual” (eighth edition). Gram staining method [27] and biochemical tests [28] were used for the identification of microorganisms.

Catalyze test: A culture sample was placed on the slide and then hydrogen peroxide was added to the slide drop by drop. Samples that showed bubble formation indicated positive results.

Oxidase test: The smear of a colony of the isolated bacterium was introduced on a filter paper containing a few drops of oxidase reagent (0.1g of tetramethyl-p-phenylenediamine dihydrochloride in 100 ml of distilled water). The colony having oxidase activity gave a characteristic color.

Motility test: The mobility test of both isolated strains was performed in a semi-solid agar medium containing 0.4 g agar, 2 mg peptone, and 1 g NaCl in 200 ml of distilled water. The sterilized straight wire was used to inoculate the culture in a single stab centrally from top to bottom of the medium. The incubation of the tube was carried out at 30°C overnight. A diffused hazy growth represented a motile bacterium, spread throughout the medium.

Casein hydrolysis: Bacteria were inoculated on nutrient agar with milk. Culture agar plates were kept in the incubator for one or two days. The transparent zones around the bacterial growth lines testify to their ability to hydrolyze casein.

Gelatin hydrolysis: The overnight culture suspension was pipetted into two tubes that contained a gelatin agar base. Both of these tubes were kept in an incubator at 37°C. One tube was tested after 4 hours and another one was tested after 24 hours.

Starch hydrolysis test: The tested bacteria were grown on agar plates containing starch. Since no color change occurs in the medium when organisms hydrolyze starch, an iodine solution was added as an indicator to the plate after incubation. While the non-hydrolyzed starch forms dark blue color with iodine, its hydrolyzed end products do not acquire such dark blue color with iodine.

Lecithinase test: In egg yolk agar, the lipoprotein component lecithovitellin can be split by lecithinase into phosphorylcholine and an insoluble diglyceride, which results in the formation of a precipitate in the medium. Microorganisms that possess the enzyme lecithinase break down lecithin to insoluble diglyceride and phosphorylcholine, which results in a white opaque zone of precipitation that spreads beyond the edge of the colony.

Pathogenicity test by potato: first, the potato tubers were sterilized and cut into slices (1.0 cm in thickness) with a sterile blade. Those slices were inoculated and incubated for 24-48 h at $28 \pm 2^\circ\text{C}$ in Petri plates with sterile filter paper at the bottom. Tuber slice wetted with sterile water in one Petri plate was kept as control. Softening of the inoculated tuber slices was taken as a positive reaction [29].

The capability of a microbial consortium, composed of 7 strains, for biodegradation of polyethylene (LDPE) in the presence of biosurfactant

(rhamnolipid) was examined. Rhamnolipids were obtained during the cultivation of the strain *Pseudomonas* sp. PS-17 [30]. The biodegradation test was initiated after adding the established consortium of seven strains (to a final optical density of 0.1 ($\lambda=550$ nm)) to each flask with 250 mL of MSM and a biosurfactant solution (0.1 g/L). Each flask contained six pieces of pre-disinfected 30 x 30 mm PE plastic. All flasks were incubated at 30°C, 130 rpm for 28 days. All experiments were performed in duplicate, and results were expressed as mean \pm standard deviation.

The change in the number of cells of microorganisms was determined by the spectrophotometric method by measuring the turbidity of the culture liquid at 550 nm (spectrophotometer HACH Lange DR 3900).

The chemical transformation of plastic samples was examined by the ATR-FTIR technique (PerkinElmer, USA). The clean and disinfected plastic films were scanned on both sides, 8 times at a resolution of 4 cm⁻¹ from 4000 to 400 cm⁻¹.

Wettability. The water contact angle technique was used to assess the hydrophobicity changes of plastic samples. To define LDPE hydrophobicity changes static contact angle variation at room temperature was measured, between a drop of distilled water and the LDPE surface by using sessile drop method and recording with a video camera (JVC™ GZ-EX355 Everio). To this end, 50 μ L deionized water was placed on top of the sheets, and photographs were captured at three points of the sample.

Weight loss was examined on plastic films. After incubation for 28 days, the LDPE films were removed and measured to determine weight loss. The plastic films (were gently washed 3 times with 75 % ethanol, sterilized water, and then immersed in 30 mL 10 % SDS solution for 24 h. Plastic films were then oven-dried at 65 °C for 24 h and their weight was measured by a 6- digit balance. Weight loss was calculated as:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%$$

The phytotoxicity of cell-free culture supernatant was evaluated in a static test [31]. Seeds were purchased from a local company. Their germination potential was examined at 22 \pm 2°C in darkness, prior to the assays as a control for the (90% guaranteed) viability of the seeds. The static test was based on root elongation and seed germination of *Lepidium sativum* and *Triticum aestivum* L. 10 seeds were placed on each plate (diameter 75 mm) to the filter paper and 4 mL of the cell-free culture supernatant or water was added. The plates were maintained at room temperature (22 \pm 2°C). Seed germination and root elongation (\geq 5 mm) were

determined after 5 days of incubation in the dark. Relative seed germination, relative root length, and germination index were then determined as seen below;

Relative seed germination

$$= \frac{\text{number of seeds germinated in the supernatant}}{\text{number of seeds germinated in the control}} \cdot 100\%$$

$$\text{Relative root length} = \frac{\text{mean root length in the supernatant}}{\text{mean root length in the control}} \cdot 100\%$$

Toxicity studies were performed in a fermented medium without bacterial cells (centrifugation at 4°C, 15 min, 5000 g, Eppendorf AG 22334 Hamburg). Toxicity tests using the microcrustacean *Daphnia magna* were performed on organisms aged from 6 to 24 hours. Toxicity was measured by the effect on mortality after 24 and 48 hours of exposure [32].

All experiments were performed in duplicate, and results were expressed as mean \pm standard deviation. All the experiments with plants and microcrustaceans were carried out in five replicates.

3. RESULTS

The first task was to isolate bacteria - potential destroyers of plastic. An extract was prepared from the soil from the landfill, which, together with polyethylene film, was introduced into a solution of mineral salts. No other carbon source was introduced. The flasks were placed in an incubator for three weeks. After this time, bacteria were sown on nutrient agar. At the end, seven different strains of bacteria - potential destroyers of plastic - were isolated. Their morphological features, such as size, shape, structure, edge contour, and color of the colony, were established (Table 1).

Gram staining was performed. Among the bacterial isolates from the soil, five were gram-negative and two were gram-positive. Another element of bacterial identification is the biochemical profile, which also helps to determine the possibilities of wider application of the tested bacteria. A test for catalase and oxidase activity was performed. It was established that catalase is produced by four bacterial isolates. Five isolates demonstrate oxidase activity.

Table 1. Morphological features of bacterial isolates from the soil

Bacterial isolates	Morphology	Pigmentation	Diameter, mm
1	Colonies are round, flat-convex, flat, transparent, shiny; the contour of the edge is even; the structure is uniform; the consistency is paste-like	light cream	5
2	Colonies are round, flat-convex, opaque, smooth, and shiny; the contour of the edge is even; the consistency is paste-like	light yellow	1-2
3	Colonies of irregular shape, cloudy, flat-convex, the surface is radially striated; the contour of the edge is jagged; the consistency is paste-like.	cream	5-8
4	Colonies are round, flat-convex with a raised center, the surface is rounded, shiny with a shine, and transparent; the contour of the edge is wavy; the structure is uniform; the consistency is paste-like	yellow	1-2
5	Colonies are round, drop-shaped, smooth, shiny, and opaque, the contour of the edge is even; the consistency is pasty	orange	1-2
6	Colonies are rhizoidal, bent, not smooth, opaque, the contour of the edge is wavy; the consistency is brittle, dry	white	5-6
7	Colonies are round, convex, smooth, shiny, and opaque, the contour of the edge is even; the consistency is pasty	brown	1

The ability to hydrolyze casein and gelatin, as well as lecithinase activity, were also tested. Gelatin and casein are hydrolyzed by five isolates, and lecithinase is produced by only two. The amylase activity test showed that only two isolates hydrolyzed starch. Studying the phytopathogenicity of bacteria, it was established that one type of microorganism can cause potato diseases. Table 2 summarizes the results of all conducted tests.

Gram staining was performed. Among the bacterial isolates from the soil, five were gram-negative and two were gram-positive. Another element of bacterial identification is the biochemical profile, which also helps to determine the possibilities of wider application of the tested bacteria. A test for catalase and oxidase activity was performed. It was established that catalase is produced by four bacterial isolates. Five isolates demonstrate oxidase activity. The ability to hydrolyze casein and gelatin, as well as lecithinase activity, were also tested. Gelatin and casein are hydrolyzed by five isolates, and lecithinase is produced by only two. The amylase activity test showed that only two isolates hydrolyzed starch. Studying the phytopathogenicity of bacteria, it was established that one type of microorganism can cause potato diseases. Table 2 summarizes the results of all conducted tests.

Table 2. Biochemical characterization of bacterial isolates from the soil

Test	Bacterial isolates from the soil						
	1	2	3	4	5	6	7
Gram test	-	+	+	-	-	-	-
Motility test	+	-	-	+	+	-	-
Catalase test	-	-	+	+	-	+	+
Oxidase-test	+	+	+	+	-	-	+
Casein hydrolysis test	-	-	-	+	+	+	+
Gelatin hydrolysis test	-	-	-	-	+	+	+
Amylase test (starch hydrolysis test)	-	-	-	-	+	+	-
Lecithinase test	-	-	+	-	-	-	-
Phytopathogenicity test	-	-	-	+	-	-	-

Plastic is not eternal, but the actual biodegradation of polymers to CO_2 and water in the environment can take hundreds of years. Thus, the use of microorganisms as a means of recycling plastic will only make practical sense with a "reasonable" time perspective. This makes it necessary to look for solutions that significantly speed up this process. It is known that the rate of biodegradation depends on the properties of the polymer, such as molecular weight, the content of crystalline and amorphous phases, porosity, hydrophobicity, or the type of functional groups present, as well as on environmental conditions, such as pH, temperature and humidity.

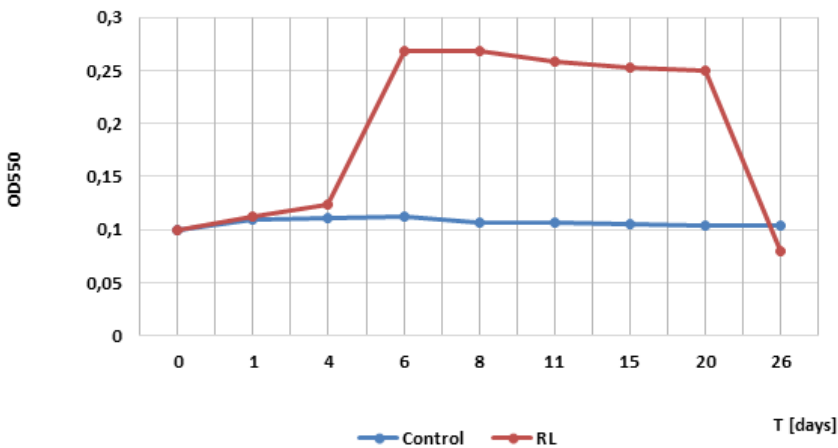


Fig. 1. Biomass growth bacterial isolates with rhamnolipids (0,1 g/l) during biodegradation of LDPE

Chemical or physical degradation, such as UV radiation or oxidation, can prepare the material for microbial degradation. Experiments on the degradation of polyethylene films by isolated strains of bacteria were conducted. To increase the rate of degradation in laboratory conditions, bacteria were grown together with plastic and biosurfactants (rhamnolipids, 0.1 g/l), which should contribute to the hydrophilization of plastic. The experiment lasted 28 days. Comparing the absorption of culture with LDPE film and LDPE film with rhamnolipids (Fig.1), the former showed only slight fluctuations in turbidity over twenty-six days, i.e., no increase in biomass was obtained. When rhamnolipids were added to improve the degradation of polyethylene films, a dramatic increase in substrate turbidity was observed between days four and six. This indicates the adaptation of bacterial

metabolism to biosurfactants and the use of rhamnolipids as a carbon source. After the twentieth day of growth, a sharp decrease in the turbidity of the substrate was observed, which is a consequence of the formation of clumps of biomass.

The ability of microorganisms to use plastic as a carbon source is determined by the characteristics of biofilm formation, weight loss, changes in the surface or structure of the material, as well as changes in mechanical and thermal properties.

ATR-FTIR analysis was performed. The spectra obtained for the primary foil (black color) and films taken from 28-day-old isolates of the consortium cultures with and without rhamnolipids (red and blue colors, respectively) are presented in fig.2. There was a significant change in the heights of the peaks for wave numbers 2850 and 2920 (corresponding to C-H bonds) and the appearance of a slight perturbation for 2350. The spectra of LDPE films, which are degraded by bacteria in the presence or absence of biosurfactant, indicate that there is no effect of rhamnolipid on the biodegradation of this material. During weighing, a slight decrease in the weight of the films was recorded in both cases. The mass loss of films cultured without and with rhamnolipids was 0.39% and 0.94%, respectively. In the control variants (without bacteria), the mass of the films slightly decreased - 0.17% in the presence of rhamnolipids and 0.14% without them. The decrease in weight in the control variants indicates that partial hydrolysis of polyethylene also takes place in abiotic conditions, and it increases in the presence of biosurfactants. However, even with a decrease in weight, the structure of the plastic does not change according to the data of the FTIR spectra. The duration of the experiment (28 days) is not sufficient. In order to verify the effectiveness of the selected bacteria for the biodegradation of plastic, the biodegradation time should be increased to 1 year.

In all cases (both for the film degraded by rhamnolipids and without them), a decrease in the water contact angle was observed after 28 days of cultivation, which means that the polyethylene films became more hydrophilic and susceptible to biodegradation. The water contact angle of the initial polyethylene film was 94°. When the film was cultivated with bacteria and in the presence of rhamnolipids, the angle was 81° and 78°, respectively. In flasks that were shaken abiotically, the wetting angle of the control polyethylene films did not change, while that of the film with rhamnolipids decreased and was 80°. That is, rhamnolipids contribute to the partial hydrophilization of the surface of the polyethylene films.

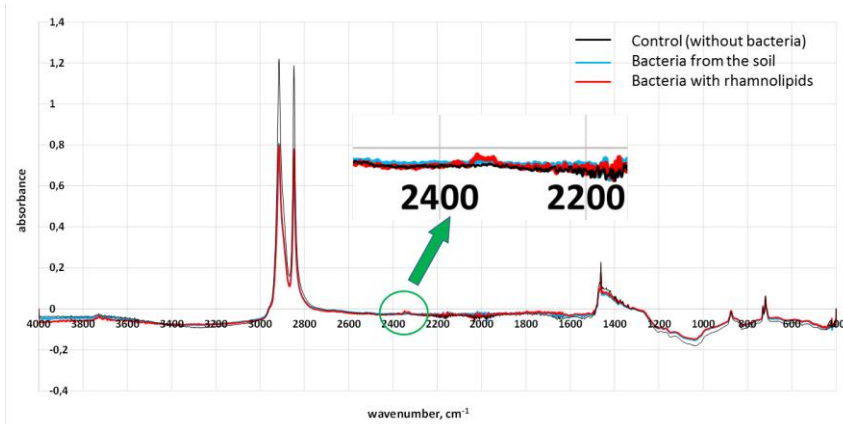


Fig. 2. The FTIR spectra of degraded LDPE films by bacterial isolates from the soil with rhamnolipids (0,1 g/l)

For the first time, the toxicity and phytotoxicity of the biodegradation products of polyethylene and bioplastics in the culture medium were investigated and compared (Table 3). For this purpose, under similar conditions (OD 0.1, 28 days, 30°C, 130 rpm), bacteria were cultivated in the presence of plastic and bioplastic (bags for organic waste made of starch, 7P0595). After centrifugation, the toxicity of the supernatant was determined.

The safety of polyethylene biodegradation products for monocot (wheat *Triticum aestivum* L.) and dicot (cress *Lepidium sativum*) plants has been demonstrated, and the degree of their toxicity does not exceed 20%. However, for the aquatic environment, the products of biodegradation of polyethylene are dangerous and have acute toxicity for the crustacean *Daphnia magna* (51% for polyethylene and 68% for polyethylene with rhamnolipids). This indicates that not only plastic is a water environmental hazard, but also its decomposition products. Unlike polyethylene, biodegradation products of bioplastics are safe both for plants (for example, wheat and watercress) and for the crustacean *Daphnia magna* (7% toxicity).

Table 3. Phytotoxicity and toxicity of cell-free culture supernatant after biodegradation of polyethylene with and without rhamnolipids

Samples after biodegradation	Phytotoxicity				Toxic effect
	Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L)		Cress (<i>Lepidium sativum</i>)		<i>Daphnia magna</i>
	Relative root length, [%]	Relative seed germination, [%]	Relative root length, [%]	Relative seed germination, [%]	Degree of toxicity, [%]
Cell-free culture supernatant (polyethylene)	82	81	83	92	51 acute lethal toxicity
Cell-free culture supernatant with rhamnolipids (polyethylene)	83	95	85	94	68 acute lethal toxicity
Cell-free culture supernatant (bioplastic)	91	96 safe	93	97	7 safe

CONCLUSIONS

- Seven types of bacteria were isolated from the landfill. It was shown that these isolates are able to survive in an environment with LDPE as the only carbon source. Their morphological and biochemical characteristics were established for further identification.
- When the isolates were co-cultured with plastic and rhamnolipids, the rhamnolipids were mainly used as a carbon source and did not significantly contribute to the biodegradation process.
- Changes in the structure of LDPE films after 28 days of exposure to bacteria and rhamnolipids were confirmed by FTIR spectroscopy.
- For the first time, the toxicity of plastic biodegradation products in a liquid nutrient medium was investigated and their safety for plants was shown.

However, these biodegradation products have acute lethal toxicity for the small planktonic crustacean *Daphnia magna*.

SYMBOLS

<i>ATR-FTIR</i>	– spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy
<i>CL</i>	– katodoluminescencja cathodoluminescence
<i>DSC</i>	– skaningowa kalorymetria różnicowa differential scanning calorimetry
<i>FTIR</i>	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera Fourier-transform infrared spectroscopy
<i>m</i>	– masa końcowa folii [g] residual weight of the plastic film [g]
<i>m₀</i>	– masa początkowa folii [g] initial weight of the plastic film [g]
<i>OD₅₅₀</i>	– gęstość optyczna optical density

REFERENCES

- [1] J.J. Klemeš, Y.V. Fan, P. Jiang, Plastics: Friends or Foes? The Circularity and Plastic Waste Footprint. *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.* 43 (2021), 1549–1565. DOI 10.1080/15567036.2020.1801906.
- [2] A.L. Patrício Silva, J.C. Prata, A.C. Duarte, D. Barcelò, T. Rocha-Santos, An urgent call to think globally and act locally on landfill disposable plastics under and after covid-19 pandemic: Pollution prevention and technological (Bio) remediation solutions, *Chemical Engineering Journal*, 426 (2021), 131201, ISSN 1385-8947, DOI: 10.1016/j.cej.2021.131201
- [3] S.Ghatge, Y. Yang, J-H. Ahn, H-G. Hur, Biodegradation of polyethylene: a brief review. *Appl. Biol. Chem.* 63 (2020), DOI:10.1186/s13765-020-00511-3

- [4] S. K. Sen, S. Raut, Microbial degradation of low-density polyethylene (LDPE): A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2016), 462-473. DOI: 10.1016/j.jece.2015.01.003.
- [5] A. Gajendiran, S. Krishnamoorthy, J. Abraham, Microbial degradation of low-density polyethylene (LDPE) by *Aspergillus clavatus* strain JASK1 isolated from landfill soil. *3 Biotech* 6, 52 (2016). DOI:10.1007/s13205-016-0394-x.
- [6] Z. Montazer, N. Habibi M. B., & Levin, D. B. (2020). Challenges with verifying microbial degradation of polyethylene. *Polymers*, 12(1), 123.)
- [7] L. Ren, L. Men, Z. Zhang, F. Guan, J. Tian, B. Wang, J. Wang, Y. Zhang, W. Zhang, Biodegradation of Polyethylene by *Enterobacter* sp D1 from the Guts of Wax Moth *Galleria mellonella*. *Int J Environ Res Public Health* 16 (2019), 1941
- [8] P. Bulak, K. Proc, A. Pytlak, A. Puszka, B. Gawdzik, A. Bieganski A. Biodegradation of Different Types of Plastics by *Tenebrio molitor* Insect. *Polymers (Basel)*. 2021 Oct 13;13(20):3508. DOI: 10.3390/polym13203508.
- [9] J. Yang, Y. Yang, W. M. Wu, J. Zhao, L. Jiang, Evidence of polyethylene biodegradation by bacterial strains from the guts of plastic-eating waxworms. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 23, 13776–13784
- [10] M. Sudhakar, Mukesh Doble, P. Sriyutha Murthy, R. Venkatesan, Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61, 3, (2008), 203-213, DOI:10.1016/j.ibiod.2007.07.011
- [11] A. Ammala, S. Bateman, K. Dean, E. Petinakis, P. Sangwan, S. Wong, Q. Yuan, L. Yu, C. Patrick, K.H. Leong, An overview of degradable and biodegradable polyolefins, *Progress in Polymer Science*, 36 (8), (2011), 1015-1049, DOI:10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002.
- [12] S. Bonhomme, A. Cuer, A-M Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, G. Scott, Environmental biodegradation of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 81, 3, (2003), 441-452, DOI:10.1016/S0141-3910(03)00129-0
- [13] Heera Rajandas, Sivachandran Parimannan, Kathiresan Sathasivam, Manickam Ravichandran, Lee Su Yin, A novel FTIR-ATR spectroscopy based technique for the estimation of low-density polyethylene biodegradation, *Polymer Testing*, 31 (8), (2012), 1094-1099, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2012.07.015.
- [14] S. Kumar, M. Das, Microbial Deterioration of Low-Density Polyethylene by *Aspergillus* and *Fusarium* sp., *International Journal of Chem.Tech. Research.* 6 (2014), 974-4290.

- [15] Z. Montazer, Habibi Najafi, Mohammad B. & Levin, David. (2018). Microbial degradation of low-density polyethylene and synthesis of polyhydroxyalkanoate polymers. *Canadian Journal of Microbiology*. 65. 10.1139/cjm-2018-0335.
- [16] Kyaw, B.M., Champakalakshmi, R., Sakharkar, M.K. et al. Biodegradation of Low-Density Polythene (LDPE) by *Pseudomonas* Species. *Indian J Microbiol* 52, 411–419 (2012). <https://doi.org/10.1007/s12088-012-0250-6>
- [17] Edith B. Mouafo Tamnou, Antoine Tamsa Arfao, Mireille E. Nougang, Claire S. Metsopkeng, Olive V. Noah Ewoti, Luciane M. Moungang, Paul A. Nana, Linda-Rose Atem Takang-Etta, Fanny Perrière, Télesphore Sime-Ngando, Moïse Nola, Biodegradation of polyethylene by the bacterium *Pseudomonas aeruginosa* in acidic aquatic microcosm and effect of the environmental temperature, *Environmental Challenges*, 3, (2021), 100056, DOI:10.1016/j.envc.2021.100056.
- [18] Peixoto J, Vizzotto C, Ramos A, Alves G, Steindorff A, Krüger R. The role of nitrogen metabolism on polyethylene biodegradation. *J Hazard Mater.* (2022);432:128682. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128682.
- [19] Albertsson, Ann-Christine & Sares, Chr & Karlsson, Sigbritt. (2003). Increased biodegradation of LDPE with a nonionic surfactant. *Acta Polymerica*. 44. 243 – 246, DOI:10.1002/actp.1993.010440506.
- [20] Tribedi P, Sil AK. Low-density polyethylene degradation by *Pseudomonas* sp. AKS2 biofilm. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2013 Jun;20(6):4146-53. DOI: 10.1007/s11356-012-1378-y
- [21] Sigbritt Karlsson, Olle Ljungquist, Ann-Christine Albertsson, Biodegradation of polyethylene and the influence of surfactants, *Polymer Degradation and Stability*, 21(3), (1988), 237-250, DOI: 10.1016/0141-3910(88)90030-4.
- [22] Navid Taghavi, Wei-Qin Zhuang, Saeid Baroutian, Effect of rhamnolipid biosurfactant on biodegradation of untreated and UV-pretreated non-degradable thermoplastics: Part 2, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (1), 2022)
- [23] ,107033,ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107033> <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343721020108>
- [24] P.P. Vimala, Lea Mathew, Biodegradation of Polyethylene Using *Bacillus Subtilis*, *Procedia Technology*, Volume 24, 2016, Pages 232-239, ISSN 2212-0173, <https://doi.org/10.1016/j.protec.2016.05.031>.

- [25] Xue, Sw., Huang, C., Tian, Yx. et al. Synergistic Effect of Rhamnolipids and Inoculation on the Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soils by Bacterial Consortia. *Curr Microbiol* 77, 997–1005 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00284-020-01899-3>
- [26] Bharali, Pranjali & Das, S. & Ray, Anggana & Singh, Salam & Bora, Utpal & Konwar, Bolin & B, Singh & Sahoo, Dinabandhu. (2018). Biocompatibility natural effect of rhamnolipids in bioremediation process on different biological systems at the site of contamination. *Bioremediation Journal*. 22. 1-12. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 23, 13776–13784 Navid Taghavi, Naresh Singhal, Wei-Qin Zhuang, Saeid Baroutian, Degradation of plastic waste using stimulated and naturally occurring microbial strains, *Chemosphere*, Volume 263, 2021, 127975, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127975>(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520321706>)
- [27] Tim Sandle, 9 - Microbial identification, Editor(s): Tim Sandle, *Pharmaceutical Microbiology*, Woodhead Publishing, 2016, Pages 103-113, ISBN 9780081000229, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100022-9.00009-8>.
- [28] <https://microbiologyinfo.com>
- [29] Antibacterial Efficacy of Aqueous Plant Extracts against Storage Soft Rot of Potato Caused by *Erwinia carotovora* H.S. Viswanath, K.A. Bhat, N.A. Bhat, T.A. Wani and Mohammad Najeeb Mughal <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.701.314>
- [30] T. Pokynbroda, I. Karpenko, H. Midyana, O. Karpenko. Isolation of Surfactants Synthesized by the *Pseudomonas* Bacteria and Study of Their Properties. *Innov Biosyst Bioeng*, Vol 3, No 2 (2019) : <https://doi.org/10.20535/ibb.2019.3.2.165838>.
- [31] Pablo Machado Mendes, Jardel Araujo Ribeiro, Gabriel Afonso Martins, Thomaz Lucia, Thayli Ramires Araujo, Miguel David Fuentes-Guevara, Luciara Bilhalva Corrêa, Érico Kunde Corrêa, Phytotoxicity test in check: Proposition of methodology for comparison of different method adaptations usually used worldwide, *Journal of Environmental Management*, Volume 291, 2021, 112698, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112698>.
- [32] Persoone, G., Baudo, R., Cotman, M., Blaise, C., Thompson, K. C., Moreira-Santos, M., ... & Han, T. (2009). Review on the acute *Daphnia magna* toxicity test—Evaluation of the sensitivity and the precision of assays performed with organisms from laboratory cultures or hatched from dormant eggs. *Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems*, (393), 01

TETIANA POKYNBRODA, NATALIIA KORETSKA, AGNIESZKA
GAŚCZAK, ELŻBIETA SZCZYRBA

BIODEGRADACJA POLIETYLENU Z WYKORZYSTANIEM BAKTERII GLEBOWYCH I RAMNOLIPIDÓW

Polietylen to tworzywo termoplastyczne o niezwykle szerokim zakresie zastosowań, m.in. w produkcji opakowań jednorazowego użytku. Jest uważany za jeden z najczęściej produkowanych polimerów syntetycznych na świecie. Poszukiwania skutecznych drobnoustrojów-destruktorów tworzyw sztucznych prowadzone są od wielu lat w różnych środowiskach, takich jak gleba z namorzynów, wysypiska śmieci, woda morska, larwy i in. Wyizolowano kilka rodzajów grzybów i bakterii rozkładających różne tworzywa sztuczne, ale stopień degradacji wciąż jest niezadowalający. Biodegradacja plastików jest bardzo powolna ze względu na ich hydrofobowość, która utrudnia mikroorganizmom przyłączenie się do ich powierzchni.

Pierwszym zadaniem była izolacja bakterii – potencjalnych destruktorów plastiku. Z gleby skażonej odpadami (wysypisko śmieci) sporządzono ekstrakt, który wraz z folią polietylenową (jako jedynym źródłem węgla) wprowadzono do roztworu soli mineralnych. Po trzech tygodniach inkubacji rozpoczęto testy skriningowe bakterii. Ostatecznie wyizolowano siedem różnych szczepów bakterii i oznaczono ich cechy morfologiczne. Ustalono, że wśród izolatów bakteryjnych pięć jest gram-ujemnych, a dwa gram-dodatnie. Cztery z nich wytwarzają katalazę, pięć hydrolizuje żelatynę i kazeinę, dwa hydrolizują skrobię, a dwa produkują lecytynazę (Tabela 1). Badając fitopatogenność bakterii ustalono, że jeden rodzaj drobnoustrojów jest zdolny do wywoływania chorób roślin (ziemniaka).

Przeprowadzono eksperymenty dotyczące degradacji folii polietylenowych przez wyizolowane szczepy bakteryjne. Dla przyspieszenia degradacji plastiku, bakterie były hodowane także w obecności biosurfaktantów (ramnolipidy, 0,1 g/l). Eksperyment trwał 28 dni. W hodowlach bez biosurfaktantów zaobserwowano tylko niewielkie wahania zmętnienia czyli nie uzyskano przyrostu biomasy. Natomiast w hodowlach zawierających ramnolipidy, między czwartym a szóstym dniem zaobserwowano gwałtowny wzrost zmętnienia podłoża. Wskazuje to na adaptację metabolizmu bakterii do biosurfaktantów i wykorzystanie ramnolipidów jako źródła węgla. Po dwudziestym dniu wzrostu obserwujemy gwałtowny spadek zmętnienia podłoża, będący skutkiem tworzenia się grudek biomasy.

Analizując widma uzyskane metodą ATR-FTIR, zauważono zmniejszenie wysokości pików dla liczb falowych 2850 i 2920 (odpowiadających wiązaniom C-H) oraz pojawienie się niewielkiego zaburzenia dla liczby 2350. Pokrywające się widma folii LDPE degradowanych przez bakterie w obecności lub przy braku biosurfaktantu, sugerują brak wpływu ramnolipidu na biodegradację tego tworzywa.

Po raz pierwszy zbadano i porównano toksyczność i fitotoksyczność produktów biodegradacji polietylenu i bioplastiku, obecnych w płynie pohodowlanym. Wykazano bezpieczeństwo produktów biodegradacji polietylenu i biotworzyw dla wybranych roślin jedno- i dwuliściennych (pszenica zwyczajna (*Triticum aestivum* L. i rzeżucha siewna *Lepidium sativum*). Stopień ich toksyczności nie przekraczał 10%. Jednak dla środowiska wodnego produkty biodegradacji polietylenu są niebezpieczne i wykazują toksyczność ostrą dla skorupiaków *Daphnia magna* (stopień toksyczności 51% dla polietylenu i 55% dla polietylenu z ramnolipidami w porównaniu z 7% dla biotworzyw). Takie rezultaty wskazują na szkodliwość dla środowiska wodnego nie tylko tworzyw sztucznych, ale także produktów ich biodegradacji. Wykazano, że w przeciwieństwie do polietylenu produkty biodegradacji biotworzyw (worki na odpady organiczne, produkowane ze skrobi, 7P0595) są bezpieczne zarówno dla roślin, jak i dla skorupiaków *Daphnia magna*.

Spadek kąta zwilżania po 28 dniach hodowli obserwowany był we wszystkich układach, co oznacza, że folie polietylenu stały się bardziej hydrofilowe i podatne na biodegradację. Odnotowano także nieznaczny spadek masy folii. W celu weryfikacji skuteczności wyizolowanych bakterii, eksperymenty należy powtórzyć zdecydowanie wydłużając czas prowadzenia hodowli.

Słowa kluczowe: biodegradacja, polietylen, ramnolipidy

Received: 21.12.2022

Accepted: 10.02.2023

ANDRZEJ KOŁODZIEJ*^{a,b}, MATEUSZ KORPYŚ^b

Z HISTORII TECHNIKI. ZAOPATRZENIE W WODĘ A ROZWÓJ CYWILIZACJI

Politechnika Opolska, Wydział Budownictwa i Architektury, ul. Katowicka 48, 46-020
Opole

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

W pracy przedstawiono w zarysie historię zaopatrzenia miast w wodę – od epoki brązu do początków XIX wieku – jak też pokrótce sposoby usuwania ścieków z miast. Dokładniej opisano zaopatrzenie w wodę miast Polski w okresie średniowiecza. Omówiono wodociągi średniowiecznego Krakowa oraz średniowieczne toalety zamkowe. Przedstawiono zmiany – okresy rozwoju i upadku – systemów wodno-ściekowych w dawnej Polsce.

Słowa kluczowe: zaopatrzenie w wodę, ścieki, kanalizacja

1. WPROWADZENIE

W okresie neolitu, a zarazem początków osadnictwa i uprawy roli, dostęp do wody miał ogromne znaczenie gospodarcze, ale także handlowe i wojskowe. Od czasów neolitu większość osad i miast, jeżeli tylko to było możliwe, lokowano nad rzekami. Należy pamiętać, że okres ten to nie tylko początek uprawy roślin – głównie zbóż – ale także okres hodowli (zwykle nomadycznej), początkowo głównie owiec i kóz, ale wkrótce bydła i koni. Koczownicy, wędrując ze stadami, zajmowali się również handlem, nie gardząc – w sprzyjających okolicznościach – napadami na osadników. Woda umożliwiała uprawę zbóż – rejon tzw. złotego półksiężyca, czyli dzisiejszy Bliski Wschód, to tereny w większości suche, o znacznych brakach wody. Miasta – chociaż w dzisiejszym rozumieniu niewielkie

* ✉ ask@iich.gliwice.pl

– potrzebowały znacznych ilości wody dla celów bytowych i higienicznych. W przypadku oblężenia rzeki dawały ochronę przed napastnikami. Przykładem jest Jerycho – najstarsze znane, i do dziś zamieszkane, miasto na świecie [1, 2 (Joz 3), 3].

Najstarsze cywilizacje, zlokalizowane w obrębie Bliskiego Wschodu, wliczając w to Egipt i cywilizacje Mezopotamii (jak Babilonia i Asyria), rozwijały się nad wielkimi rzekami: Nilem, Tygrysem i Eufratem. Rzeki te zapewniały zaopatrzenie w wodę dla rolnictwa i hodowli poprzez odpowiednie systemy irygacyjne, obejmujące kanały, systemy tam i zbiorników retencyjnych, umożliwiających zatrzymywanie wody rzecznej podczas okresowych wylewów, a także urządzenia pompujące wodę. Bezpośrednio nad rzekami lokowano wielkie miasta. Woda dawała tu ochronę w razie zagrożenia atakiem – zwykle mury miast otaczały fosy; stosowano również zalewanie niżej położonych terenów dla utrudnienia dostępu. Miasta były zwykle zaopatrywane w wodę z rzeki, ale również ze źródeł i studni położonych w obrębie murów. Stosowano – w miarę rozwoju miast – coraz bardziej zaawansowane systemy zaopatrzenia w wodę w postaci otwartych kanałów, ale również rur (drewnianych, ceramicznych, a nawet ołowianych). Systemy takie miały duże znaczenie podczas oblężenia miast; aby uniemożliwić ich zniszczenie, były często starannie ukryte.

Osobnym problemem, który pojawił się wraz z rozwojem większych osad i miast, było pozbycie się śmieci i fekaliów (ścieków). W niewielkich osadach o charakterze wiejskim problem ten był niezauważalny – nieliczne wówczas odpady organiczne, skorupy ceramiczne i szklane oraz fekalia rozpraszały się w najbliższej okolicy, odchody ludzkie i zwierzęce używano jako nawozu; oczywiście, nie istniały wówczas opakowania. Jednak w miastach usuwanie fekaliów było istotnym problemem, zwłaszcza podczas oblężenia, z powodu zagrożenia epidemią. Pojawiły się zatem systemy usuwania ścieków – np. wywożono je na okoliczne pola jako nawóz, często też wpuszczano do rzeki. Obok organizacji wywozu ścieków (np. zbieranych w dzień w wystawionych beczkach i wywożonych nocą) stosowano także systemy kanałów ściekowych. Ciekawostką jest, że system wywozu nieczystości zorganizowano na ogromną skalę w maoistowskich Chinach; odchody starannie zbierano, kompostowano i stosowano jako nawóz w rolnictwie, co w dużym stopniu pozwoliło na zażegnanie problemu głodu.

Zaopatrzenie w wodę było większym problemem w okolicach, pozbawionych wielkich rzek, np. w Palestynie. Natura zmuszała do korzystania ze studni i źródeł, których wydajność była – w porównaniu z rzekami – niewielka. Jediną większą rzeką w tym rejonie jest Jordan, a jeziorem słodkowodnym – Jezioro Tyberiadzkie

(Genezaret). O zagadnieniach zaopatrzenia w wodę na tym obszarze mamy wiele informacji, w szczególności z Biblii [1]. Nawiasem mówiąc, problem zaopatrzenia w wodę na terenach Izraela i Palestyny istnieje do dziś.

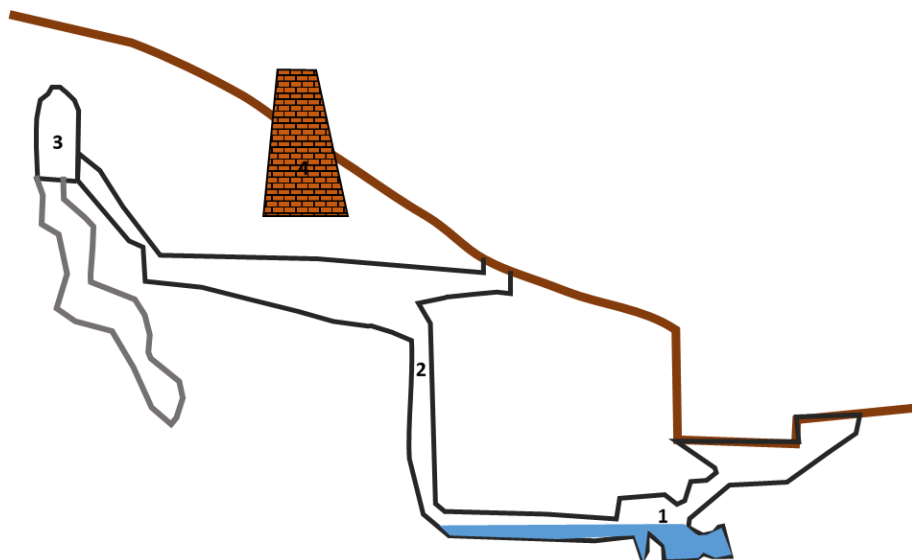
2. EPOKA BRĄZU I CZASY BIBLIJNE

Jak wspomniano, Biblia dostarcza wielu informacji m.in. o problemach z zaopatrzeniem w wodę na terenach Palestyny. Szczególne miejsce zajmuje tu Jerozolima – stolica Izraela, położona za skalistym płaskowyżem i w zasadzie pozbawiona dostępu do rzek. W czasach biblijnych zaopatrywana była w wodę z okolicznych, niewielkich potoków, źródeł i studni. Jedynym naturalnym źródłem w dzisiejszym obrębie miasta jest źródło Gihon (Gichon), w czasach biblijnych położone tuż poza murami. Jest ono połączone z jednym z najstarszych sztucznych systemów zaopatrzenia w wodę. W skale wykuto szyb, umożliwiający dostęp do położonego pod ziemią źródła. Wodę wciągano na górę, do miasta, w dzbanach zawieszonych na linach. Wzmianki o tym źródle i podziemnym dojściu do niego z Jerozolimy zawarte są w Starym Testamencie [2 (2Sm 5, 1 Krl 1, Kpł 21)]. W 1864 r. szyb został odkryty przez brytyjskiego kapitana Sir Chrlesa Warrena i nazwany Szybem Warrena (Warren's Shaft) (Rys. 1). Pionowy szyb i wykute w skale tunele pochodzą z epoki brązu i umożliwiają skryty dostęp z miasta do obfitego źródła wody. System zaopatrzenia w wodę, uzupełniony przez później wykute tunele, w dużej części istnieje do dzisiaj [4, 5].

3. STAROŻYTNY RZYM

Znacznie lepiej znane są systemy zaopatrzenia w wodę antycznego świata rzymskiego. Do dziś istnieją i działają niektóre ze słynnych akweduktów rzymskich [7, 8]. Woda płynęła w nich zazwyczaj z gór do miast, w pierwszym rzędzie do Rzymu, choć istniały również akwedukty w Grecji, Izraelu (Palestynie), Francji (Galia) i innych posiadłościach rzymskich. Chociaż akwedukty kojarzą się ze starożytnym Rzymem, znane są również wcześniejsze akwedukty w Asyrii lub w Grecji [7]. Powszechnie znane są akwedukty, prowadzone nad ziemią na arkadowych estakadach (Rys. 2A), lecz stanowiły one jedynie niewielką część ich długości – przeważająca część prowadzona była pod ziemią. Akwedukty miały zwykle kilkadziesiąt kilometrów długości, spadek wynosił kilkadziesiąt centymetrów na kilometr; przykładowo akwedukt Aqua Virgo o długości 20 km

miał spadek 4 m na całej długości. W okresie cesarstwa (II-IV w. n.e.) łączna długość akweduktów w rejonie Rzymu dochodziła do 500 km [8].



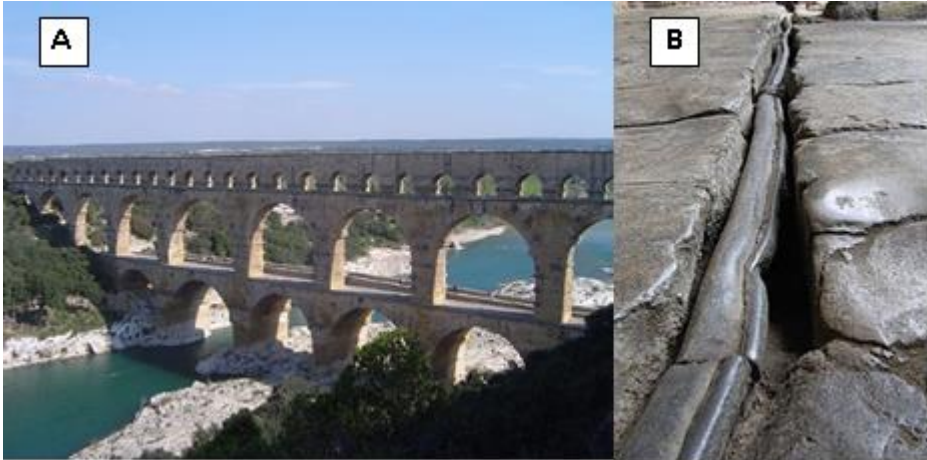
Rys. 1. System zaopatrzenia w wodę Jerozolimy, epoka brązu (tzw. Warren's Shaft system) [6]:

1 – źródło Gihon, 2 – szyb, 3 – wejście od strony miasta; 4 - mury Jerozolimy.

Fig. 1. Water supply system of Jerusalem, bronze age (Warren's Shaft system) [6]. 1 – Gihon spring; 2 – shaft; 3 – entrance from the city side; 4 – Jerusalem walls.

Woda z akweduktów była zwykle bardzo dobrej jakości, dbano o jej czystość, przykładowo osuszano tereny w pobliżu akweduktów dla uniknięcia zanieczyszczenia wodami gruntowymi. Dostarczano wodę do publicznych studzienek, dostępnych powszechnie, do domów patrycjuszy rzymskich (*insulae*), ogrodów, a także słynnych rzymskich term [9]. Te ostatnie stanowiły swoistą krzyżówkę - mówiąc dzisiejszym językiem - łaźni, basenu, siłowni, salonu kosmetycznego, biblioteki i klubu towarzysko – dyskusyjnego. Do tych końcowych punktów zwykle dostarczano wodę łożowanymi rurami [10] (Rys. 2B). Podobne rozwiązania istniały w wielu miastach w imperium rzymskim; do dziś widoczne są łożowane rury w Pompejach, odnaleziono je także w Bath w wielkiej Brytanii. Nie znano wówczas jeszcze szkodliwego wpływu łożowiu na organizm ludzki, a rury łożowane były – jak się wydaje – jedyną technicznie dostępną możliwością. Jedną z hipotez, dotyczących upadku Rzymu i towarzyszącej degeneracji ludności, to

właśnie wpływ ołowiu na poziom zdrowotny (w tym także umysłowy) społeczeństwa.



Rys. 2. A - akwedukt rzymski Pont du Gard we Francji [7]. B - ołowiane rury w rzymskich łaźniach w Bath, Wielka Brytania [10].

Fig. 2. A - Roman aqueduct Pont du Gard, France [7]. B - Lead pipes in the Roman bath in Bath, Great Britain [10].

W imperium rzymskim przywiązywano dużą wagę do higieny, w tym do dostępności wody. Łączyło się to oczywiście z koniecznością odprowadzenia ścieków. W miastach nieczystości spływały zwykle rynsztokami, skąd często kierowane były do podziemnych kanałów, tworzących w przypadku większych miast, na przykład Rzymu, rozległe sieci i odprowadzających ścieki do rzek. W Rzymie ścieki odprowadzał do Tybru kanał *Cloaca Maxima* [11], (Rys. 3).

W czasach antycznych miasta były zwykle znacznie mniejsze, niż obecnie, do rzek usuwano ścieki w mniejszych ilościach i mniej agresywne, stąd zwykle samooczyszczanie się rzek było możliwe (oczyszczalni oczywiście wówczas nie znano). Jednak w przypadku antycznego Rzymu, największego miasta świata do XVIII-XIX w. (który przekraczał w czasach Cesarstwa milion mieszkańców), mógł to być pewien problem.



Rys 3. Wylot kanału Cloaca Maxima do Tybru [11].

Fig 3. The outlet of the Cloaca Maxima canal to the Tiber [11].

4. ŚREDNIOWIECZE

W średniowieczu, zwłaszcza przed renesansem karolińskim (VIII – IX w.), nastąpił znaczny upadek kultury i techniki w stosunku do czasów rzymskich. Dotyczyło to również systemów zaopatrzenia w wodę. W dawnych prowincjach rzymskich często działały jeszcze stare akwedukty, nie zawsze jednak były właściwie konserwowane. W tym okresie bardzo podupadła higiena, w miastach brakowało czystej wody, ścieki wylewano na ulice. Z wyjątkiem Cesarstwa Bizantyńskiego podupadły termy, łaźnie były w Europie rzadkością. Dwory władców i możnych przebywały w konkretnej siedzibie tak długo, dopóki narastający fetor nie zmusił ich do przeniesienia się do innej siedziby. Po pewnym czasie przyroda doprowadzała do samooczyszczenia okolicy i można było powrócić do – czasowo opuszczonej – rezydencji. Dotyczyło to przykładowo monarchii karolińskiej, w tym także dworu cesarskiego, a także późniejszej dynastii ottońskiej, czyli okresu obejmującego w przybliżeniu VIII-XI wiek. Czystość osobista także pozostawiała wiele do życzenia, łaźnie były stosunkowo rzadkie, rzymskie termy w większości przestały istnieć. W miastach błotniste, wyboiste

ulice były zarazem śmietnikiem i ściekiem. W tej sytuacji epidemie w ówczesnej Europie Zachodniej (w przybliżeniu obszar dzisiejszych Niemiec, Francji i Włoch) były zjawiskiem powszechnym.

W okresie przed rokiem tysięcznym, a także później, za pierwszych Piastów, zarówno Polska, jak i przeważająca część słowiańszczyzny wyróżniała się na tle zachodniej części Europy czystością. W powszechnym użyciu były łaźnie, zwykle parowe, zbliżone do fińskiej sauny [12]. Fekalia zwykle zakopywano lub – w miastach - odprowadzano do rzek. Powszechnie było stosowanie odzieży lnianej, zwykle białej, pranej z użyciem tzw. kijanek i ługu uzyskiwanego z popiołu drzewnego poprzez wymywanie go wodą [13]. W tym okresie miasta w Europie Wschodniej były zdecydowanie mniejsze, niż na Zachodzie, było ich także mniej. Ludność mieszkała głównie w niewielkich osiedlach typu wiejskiego, często towarzyszącym dworom lokalnych książąt (zwykle niewielkim). Dopiero rozwój państwa Piastów, a zwłaszcza Jagiellonów, wymusił powstanie dużych stosunkowo ośrodków miejskich i tym samym konieczność rozwiązania takich problemów, jak zaopatrzenie w wodę i utylizacja ścieków [14].

5. POLSKA - WODOCIĄGI W ŚREDNIOWIECZU I W PÓŹNIEJSZYCH OKRESACH

Prawdopodobnie pierwsze wodociągi w Polsce pojawiły się już w XIII wieku, jednak udokumentowane dane mówią o wieku XIV i Krakowie – wówczas stolicy seniorackiej. Rozwój miasta wymusił organizację zaopatrzenia w wodę w znacznie większej ilości, niż mogły jej dostarczyć studnie miejskie. Wodę czerpano z kanału Młynówka. Kanał ten wykopano na przełomie XIII i XIV w. dla wypełnienia fos miejskich i poruszania miejskich młynów, stąd nazwa (przywilej księcia Leszka Czarnego dla krakowskiego zakonu Dominikanów) [15]. Istnieją tu rozbieżności co do daty wybudowania systemu wodociągowego, od połowy do ostatnich lat XIV w. lub początku XV w., choć niektóre źródła mówią nawet o końcu wieku XIII. Należy przyjąć, że budowa wodociągów była najpewniej procesem wieloletnim, wieloetapowym, początkowo zaopatrywano w wodę nieliczne punkty w obrębie miasta, by później rozbudowywać instalacje. Brak dokumentów, określających dokładny czas budowy wodociągów; według Wierzbickiego [15] w księgach miejskich Krakowa w latach 80. XIV w. pojawia się informacja o zatrudnieniu rurmistrza, czyli osoby odpowiedzialnej za funkcjonowanie wodociągów. Nie wiadomo jednak, czy był to etap projektowania, budowy czy też użytkowania wodociągu.

W pobliżu Bramy Sławkowskiej, na zewnątrz murów miejskich, wybudowano tzw. rurmus (rurhaus) – rodzaj średniowiecznej wieży ciśnień [15]. Na piętrze znajdował się drewniany zbiornik ciśnieniowy na wodę. Na dnie znajdowała się warstwa piasku, stanowiąca filtr służący do oczyszczania wody. Woda była podnoszona na wysokość prawdopodobnie około 10 metrów przy pomocy urządzenia zwanego rurmus (stosowana też jest nazwa noria, zwł. na bliskim wschodzie, skąd pochodzi prawdopodobnie idea tego urządzenia); przykładową realizację przedstawiono na Rys. 4. Rurmus stanowi połączenie (zwykle na wspólnej osi) koła wodnego podsiębiernego z czerpakami, które pobierają wodę z rzeki (tej samej, która napędza koło wodne) i przenoszą ją na wyższy poziom. Czerpaki mogą być umieszczone na kole czerpakowym, innym rozwiązaniem jest łańcuch z przyczepionymi czerpakami, napędzany kołem wodnym; takie rozwiązanie umożliwia podnoszenie wody na większą wysokość, niż średnica koła wodnego, jest jednak zwykle bardziej skomplikowane. W Krakowie zapewne stosowano zamocowane na kole skórzane kubły, a później miedziane dzbany. Co do konstrukcji rurmusa istnieją w literaturze rozbieżności, według Wierzbickiego [15] składał się on przypuszczalnie z koła wodnego nasiębiernego i z łańcucha z zamocowanymi czerpakami, umocowanego na dwóch kołach, poruszanych przez koło wodne za pośrednictwem przekładni. Woda ze zbiornika przepływała przez filtr piaskowy i była następnie rozprowadzana rurami drewnianymi o średnicy ok. 100 mm, zakopanymi w gruncie wzdłuż głównych ulic miasta, i dopływała do tzw. rząpi – wkopanych w ziemię beczek, z których czerpano ją wiadrami, jak ze studni.

Naprawą i konserwacją wodociągów zajmował się rurmistrz. Mechanizmy rurmusa (wykonane początkowo z drewna, częściowo wzmocnione metalem) smarowano łojem, metalowe połączenia drewnianych rur uszczelniano smołą, rury i kanały oczyszczano z piasku, mułu i innych zanieczyszczeń.

Od 1431r. wprowadzono podatek rurny – opłatę za wodę. Zamożni mieszcianie uzyskali możliwość wybudowania prywatnych odgałęzień wodociągu do swoich domów. Jednak już w XIV w. wodociąg krakowski miał zbyt małą wydajność. Ukazały się zarządzenia w sprawie oszczędzania wody. W 1521r. zbudowano nowy rurhaus na Niecieczy (odnoga Rudawy, płynąca przez Błonia krakowskie). W XVI w. wymieniono pompy czerpakowe na tłoczące. Wymieniono także rury drewniane na metalowe wykonane z miedzi, ołowiu i brązu. Od początku XVI w. Wawel miał swój własny rurmus i system wodociągów.

Należy tu stwierdzić, że w XVI w., w okresie wzrostu potęgi Rzeczypospolitej za panowania Jagiellonów, wiele dużych miast polskich wybudowało własne wodociągi [13]. Wymienić tu można Gdańsk i Lwów, lecz nawet mniejsze miasta posiadały podobne urządzenia. Jednak już w XVI w. zarysowało się zjawisko

pewnego upadku miast. Przywileje szlacheckie utrudniały dopływ ludności ze wsi do miast, które dodatkowo cierpiały wskutek rosnących obciążeń fiskalnych i ograniczeń prawnych. Jednak do XVII w. miasta polskie można jeszcze uważać za stosunkowo zamożne i dobrze zarządzane. Istotny upadek nastąpił w XVII w., a największe spustoszenie wywołał potop szwedzki. Większość miast została wówczas zrujnowana, spalona i obrabowana. W Krakowie podczas oblężenia częściowo zasypano Młynówkę i zniszczono rurhaus. Wodociągi zostały wtedy zniszczone w większości miast. Wskutek znacznego zubożenia miast w większości przypadków nie odbudowano wodociągów aż do XIX w. Wykopano studnie i korzystano z rzek, a dostawą wody, podobnie jak w średniowieczu, zajęli się nosi- i woziwodowie [12, 13]. Wodociągi w większości przypadków zbudowano od nowa dopiero w XIX w. Były one wówczas wykonane w dużej części z rur żeliwnych lub stalowych i doprowadzały wodę w dużej części bezpośrednio do domów mieszkalnych, a także do ulicznych punktów poboru. Woda dopływała do rur z wież ciśnień – wysokich często na kilkanaście metrów wież ze zbiornikami, do których woda tłoczona była przy pomocy pomp parowych, kilkadziesiąt lat później zastąpionych przez elektryczne.

W okresie upadku miast w Polsce w XVII w. nastąpił rozwój nowoczesnych systemów wodociągowych na Zachodzie. Pod koniec XVII w. powstał system zaopatrzenia Wersalu w wodę, potrzebną zarówno dla funkcjonowania ogromnego pałacu, jak też dla dziesiątków fontann w wersalskich ogrodach. System opierał się na rurach żeliwnych i pompach ssąco-tłoczących poruszanych kołami wodnymi i był zapewne najdoskonalszym w ówczesnym świecie, choć znalazł też naśladowców, np. w Rosji (słynne fontanny w Peterhofie, częściowo wzorowane na wersalskich).

6. DAWNE KANALIZACJE

Jak już wspomniano, rozwój miast wymusił rozwiązanie problemu usuwania ścieków (fekaliów), głównie z powodu zagrożenia epidemiologicznego. Już w średniowiecznym Krakowie próbowano rozwiązać ten problem. Stosowano oczywiście wywożenie beczkowozami ścieków na okoliczne pola. Powszechnie stosowano rodzaj samooczyszczającego się szamba – studnie chłonne. Ścieki wlewane do wkopanej w ziemię beczki wsiąkały w ziemię, którą zapewne okresowo wymieniano dla uniknięcia fetoru.



Rys. 4. Rurmus (noria) – koło wodne podsiębierne połączone z czerpakami, służące do podnoszenia wody rzecznej na wyższy poziom [16].

Fig. 4. Rurmus (noria) - a backhoe water wheel connected to buckets, used to raise river water to a higher level [16].

Stosowano także rynsztoki, biegnące zwykle wzdłuż ulic brukowane rowy, którymi ścieki spływały do rzeki. Istnieją też informacje o podziemnych kolektorach odprowadzających ścieki do Wisły, już w końcu XIV w. Wawel posiadał zamkową toaletę, z której ścieki spływały do Wisły. Mieściła się ona w baszcie Kurza Stopka, istniejącej zresztą do dziś. Jest to tak zwane „gdanisko” (dansker), istniejące wówczas w wielu zamkach na terenie Polski. Najbardziej znane jest zapewne gdanisko w Malborku, istniały też gdaniska w Toruniu, Kwidzynie (Rys. 5) oraz wspomniane gdanisko na Wawelu – baszta Kurza Stopka [12, 13]. Zwykle gdanisko było basztą wysuniętą poza obręb murów i połączoną z zamkiem gankiem na dość dużej wysokości. Pełniło ono funkcję ubikacji zamkowej, fekalia były zwykle odprowadzane do przepływającej pod basztą rzeki lub fosy; miało także funkcje obronne. Budowle tego typu zostały zapewne podpatrzone przez Krzyżaków na Bliskim Wschodzie i zastosowane w ich zamkach, następnie rozpowszechniły się na terenie Polski.

Kanalizację z prawdziwego zdarzenia rozpoczęto budować w Krakowie i innych polskich miastach w XIX w. Były to podziemne kolektory o znacznych rozmiarach, nawet kilkumetrowej średnicy i wysokości, zbudowane z cegły lub kamienia. Odpowiedni spadek kolektorów zapewniał właściwy spływ ścieków.

Sieci kanalizacyjne budowano wiele lat, powiększając ich obszar i wydajność w miarę rozwoju obszaru miast i ich ludności. W Krakowie XIX-wieczne kolektory działały aż do lat 70. XX wieku.



Rys. 5. Gdanisko (dansker) w Toruniu [17].

Fig. 5. Gdanisko (dansker) in Toruń [17].

7. PODSUMOWANIE

Woda zawsze była niezbędna dla życia. Gospodarka wodno-ściekowa miała ogromne znaczenie od początków neolitu, czyli od momentu powstania pierwszych stałych osad, a tym samym od początków cywilizacji. W zasadzie każdy przejaw życia wymagał wody. Woda do picia potrzebna była zawsze, od początku życia na Ziemi – bez wody w ogóle by nie powstało. Ale organizacja społeczna, gospodarka – w każdym wymiarze i na każdym etapie jej rozwoju – wymagała znacznych ilości wody. Rolnictwo, hodowla, rzemiosło, wszelka produkcja przemysłowa, nawet w

najbardziej wczesnych stadiach rozwoju, a także zaspokojenie potrzeb osad – wiejskich i miejskich – wymagały zaopatrzenia w znaczne ilości wody oraz usunięcia lub zagospodarowania wytworzonych ścieków. Zaopatrzenie w wodę warunkowało życie ludności, zwierząt hodowlanych, produkcję rzemieślniczą i przemysłową; woda poruszała koła wodne i przez tysiąclecia była podstawowym – często wręcz jedynym – sposobem uzyskania energii mechanicznej. Gospodarka wodno-ściekowa zapewniała – mówiąc współczesnym językiem – zdrowie społeczne. Dostatek świeżej, czystej wody i usuwanie ścieków, zanieczyszczeń i odpadów organicznych były niezbędne dla uniknięcia chorób. Już od tysiącleci wiadano, że wszelkie zaniedbania w tej sferze, na przykład podczas oblężenia miast, mogą skutkować wybuchem epidemii. Przez tysiąclecia rozwoju cywilizacji ludzkość wypracowała wiele sposobów zaopatrzenia w wodę i usuwania ścieków. Zmieniały się one w wyniku postępu technicznego, w miarę rozwoju miast i zwiększania ich obszaru i liczby mieszkańców. Jednak w zasadzie od starożytnych akweduktów rzymskich oraz rzymskiego systemu kanalizacyjnego niewiele zmieniła się zasadnicza koncepcja gospodarki wodno-ściekowej. Udoskonalano pompy wodne i rury, wprowadzano coraz doskonalsze sposoby oczyszczania wody. Projektowano coraz większe i doskonalsze sieci kanalizacyjne, oczyszczalnie ścieków. Jednak zasadnicze funkcje pozostały nie zmienione. Ludzkość do samego kresu cywilizacji będzie potrzebowała zaopatrzenia w wodę – zapewne w coraz większych ilościach – i odprowadzenia i oczyszczenia coraz większych ilości coraz bardziej agresywnych ścieków.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Z. Kosidowski: *Opowieści biblijne*, Iskry, Warszawa 1964.
- [2] *Pismo Święte Starego i Nowego Testamentu, Biblia Tysiąclecia*, praca zbiorowa, Pallotinum, Poznań 1980.
- [3] [K. Kenyon: *Digging up Jericho*, Praeger/Ernest Benn, 1957.
- [4] A. Frumkin, A. Shimron: *Tunnel engineering in the Iron Age: geoarchaeology of the Siloam Tunnel, Jerusalem*, / *Journal of Archaeological Science* 33 (2006) 227e237 (dostęp pod adresem: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.513.56&rep=rep1&type=pdf>).
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/Warren%27s_Shaft
- [6] “Jerusalem: Warren's Shaft,” *The Land of Israel / Palestine: Image Database*, accessed October 23, 2021, <https://ancient-world-project.nes.lsa.umich.edu/image-database/items/show/92>.
- [7] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Akwedukt>

- [8] W. Szolginia: *Cuda inżynierii*. Warszawa: Wydawnictwa "ALFA", 1987
- [9] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Termy>
- [10] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Rura>
- [11] https://pl.wikipedia.org/wiki/Cloaca_Maxima
- [12] A. Bruckner: *Encyklopedia staropolska*, PWN Warszawa, 1990 (reprint z wydania Trzaski, Ewerta i Michalskiego, Warszawa, 1937).
- [13] Gloger: *Encyklopedia staropolska ilustrowana*, Wiedza Powszechna, Warszawa, 1972.
- [14] Jan Stanisław Bystrzeński: *Dzieje obyczajów w dawnej Polsce*, PIW Warszawa, 1994.
- [15] Robert Wierzbicki: *Konstrukcja i funkcjonowanie wodociągów Krakowa do połowy XVII wieku*, Krzysztofory. Zeszyty Naukowe Muzeum Historycznego Miasta Krakowa, Kraków 2010.
- [16] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Noria>
- [17] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Gdanisko>

ANDRZEJ KOŁODZIEJ, MATEUSZ KORPYŚ

WATER SUPPLY AND THE DEVELOPMENT OF CIVILIZATION – SHORT HISTORICAL SUMMARY

The paper outlines the history of water supply to cities - from the Bronze Age to the beginning of the 19th century - as well as briefly describes the methods of sewage disposal from cities. The water supply of Polish towns in the Middle Ages was described in more detail. Waterworks of medieval Krakow and medieval castle toilets are discussed. Changes - periods of development and decline - of water and sewage systems in former Poland are presented.

Keywords: water supply, sewage systems

Received: 1.12.2022

Accepted: 16.01.2023