

Załącznik nr 2 do postępowania habilitacyjnego

AUTOREFERAT

**Prezentujący osiągnięcia naukowe stanowiące podstawę wniosku
habilitacyjnego i pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych**

dr inż. Tomasz Kalak

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Instytut Nauk o Jakości

Katedra Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań

Poznań, 2025

Spis treści

1. Imię i nazwisko.....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.	3
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.	3
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).....	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.	4
4.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego.	5
4.3. Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	14
4.3.1. Wprowadzenie.....	15
4.3.2. Cel rozprawy habilitacyjnej	31
4.3.3. Hipotezy badawcze.....	32
4.3.4. Metodologia badań	33
4.3.5. Omówienie najważniejszych wyników z prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	42
4.3.6. Podsumowanie i wnioski	81
4.3.7. Literatura.....	84
4.4. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	95
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.....	105
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.....	107
6.1. Opracowane materiały dydaktyczne	107
6.2. Wykaz prowadzonych zajęć dydaktycznych w Instytucie Nauk o Jakości UEP	108
6.3. Opieka naukowa nad studentami	109
6.4. Wydarzenia dotyczące promowania nauki	109
6.5. Działalność organizacyjna	110
7. Inne informacje, oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące kariery zawodowej.	110

1. Imię i nazwisko.

Tomasz Kalak

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

2004 Tytuł zawodowy: **magister inżynier**

Kierunek: technologia chemiczna, specjalność: technologia chemiczna organiczna

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

Tytuł pracy magisterskiej: „Rola wybranych dodatków w paliwie benzynowym”

Promotor: prof. dr hab. inż. Jan Szymanowski

2013 Stopień naukowy: **doktor nauk ekonomicznych w zakresie towaroznawstwa**

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Wydział Towaroznawstwa

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Wpływ właściwości powierzchniowych roztworów proszków do prania na ich zdolności piorące”

Promotor: dr hab. inż. Ryszard Cierpiszewski, prof. nadzw. UEP

Recenzenci: dr hab. Henryk Szymusiak, prof. nadzw. UEP,
dr hab. inż. Andrzej Chochół, prof. nadzw. UEK

2014 kwalifikacje pedagogiczne do pracy nauczycielskiej

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, uczelniany kurs pedagogiczny dla młodej kadry UEP

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

Zatrudnienie:

1.10.2019 – obecnie: adiunkt naukowo-dydaktyczny, Katedra Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań, Instytut Nauk o Jakości, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

1.09.2014 - 30.09.2019: adiunkt naukowo-dydaktyczny, Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych, Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

1.09.2013 - 30.08.2014: asystent, Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów, Przemysłowych, Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

W 1999 r. rozpocząłem studia magisterskie na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej na kierunku technologia chemiczna, specjalności technologia chemiczna organiczna. W 2004 r. uzyskałem dyplom magistra inżyniera. Po ukończeniu studiów magisterskich, pracowałem w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym, motoryzacyjnym, materiałów ściernych i chemii gospodarczej na stanowiskach mistrz produkcji, lider produkcji, technolog, inżynier jakości. Podczas pracy w zakładach przemysłowych uzyskałem duże doświadczenie zawodowe, które pomogło mi rozwijać zainteresowania naukowe na uczelni wyższej. W 2005 r. rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Towaroznawstwa Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu. Pracę badawczą prowadziłem w Katedrze Towaroznawstwa Przemysłowego. Stopień doktora w dziedzinie nauk ekonomicznych w zakresie towaroznawstwa uzyskałem 17.05.2013 r.

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

Jako osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę wniosku habilitacyjnego przedstawiam cykl powiązanych tematycznie 11 publikacji.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.

Wykorzystanie wybranych materiałów odpadowych i produktów ubocznych spalania jako sorbentów do usuwania jonów metali ze środowiska wodnego

4.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego.

Cykl ten tworzy 11 publikacji naukowych (H1 – H11) o spójnej tematyce, wyszczególnionych w wykazie zamieszczonym poniżej. Obliczone parametry naukometryczne są następujące:

Sumaryczny IF (2025) dla 11 publikacji [H1-H11] według bazy JCR: **30,9**

Sumaryczny IF (z roku publikacji) dla 11 publikacji [H1-H11] według bazy JCR: **30,025**

Sumaryczny IF 5-letni dla 11 publikacji [H1-H11] według bazy JCR: **31**

Średni IF (2025)/5-letni IF dla 11 publikacji [H1-H11]: **2,809/2,818**

Średni IF (z roku publikacji)/5-letni IF dla 11 publikacji [H1-H11]: **2,729/2,818**

Sumaryczny IF (z roku publikacji) dla wszystkich publikacji: **80,748**

Sumaryczny IF (2025) dla wszystkich publikacji: **87,79**

Sumaryczna ilość punktów MEiN dla 11 publikacji [H1-H11]: **1370**

Średnia ilość punktów MEiN dla 11 publikacji [H1-H11]: **124,54**

Sumaryczna ilość punktów MEiN dla wszystkich publikacji: **3282**

Łączna liczba cytowań prac z cyklu [H1-H11]: **117**

H1. Kalak Tomasz. High efficiency of the bioremoval process of Cu(II) ions with blackberry (*Rubus* L.) residues generated in the food industry. *Desalination and Water Treatment*, 238, 2021, 174-197, <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27764>.

(liczba punktów MEiN z roku publikacji: 100 pkt, IF z roku publikacji: 1,254, IF obecnie: 1,0, cytowania: 6)

Wkład w powstanie pracy:

Kalak Tomasz: pomysłodawca koncepcji badań, twórca hipotezy badawczej, analiza literatury, zaplanowanie i wykonanie eksperymentów, analiza wyników badań, merytoryczne i graficzne opracowanie wyników badań, samodzielne przygotowanie manuskryptu artykułu, całkowity udział w procesie publikacji i dyskusji z recenzentami.

Mój wkład w powstanie tej pracy dotyczył analizy literatury z zakresu metod stosowanych w separacji jonów metali z roztworów wodnych, procesu biosorpcji i stosownych biosorbentów, występowania miedzi w środowisku wodnym oraz jego szkodliwości, rynku światowej produkcji jeżyny. Samodzielnie wykonałem eksperymenty polegające na zbadaniu możliwości usuwania

jonów Cu(II) z roztworów wodnych przy użyciu wyłoków jeżyny (*Rubus L.*) uzyskanych w wyniku przetwórstwa w przemyśle spożywczym. Eksperymentalnie zbadałem wpływ różnych czynników na wydajność procesu biosorpcji i pojemność sorpcyjną, a także określiłem maksymalną wydajność usuwania jonów miedzi w odpowiednich warunkach. Zanalizowałem kinetykę procesu biosorpcji oraz wyznaczyłem izotermy. Ponadto scharakteryzowałem materiał wyłoków jeżyny poprzez ocenę składu i właściwości fizykochemicznych wieloma metodami badawczymi.

H2. Kalak Tomasz. The use of post-production waste generated in the brewing industry for the effective bioremoval of Cu(II) ions. *Deasination and Water Treatment*, 271, 2022, 124-142, <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28814>.

(liczba punktów MEiN z roku publikacji: 100 pkt, IF z roku publikacji: 1,254, IF obecnie: 1,0, cytowania: 0)

Wkład w powstanie pracy:

Kalak Tomasz: pomysłodawca koncepcji badań, twórca hipotezy badawczej, analiza literatury, zaplanowanie i samodzielne wykonanie eksperymentów, analiza wyników badań, merytoryczne i graficzne opracowanie wyników badań, samodzielne przygotowanie manuskryptu artykułu, całkowity udział w procesie publikacji i dyskusji z recenzentami.

Mój wkład w powstanie tej pracy dotyczył analizy literatury z zakresu rynku światowej produkcji piwa, analizy procesu produkcji piwa i odpadu w postaci wysłodzin browarnianych, analizy literaturowej składu i właściwości wysłodzin browarnianych. Samodzielnie zaplanowałem koncepcję badań, wykonałem wszystkie eksperymenty polegające na ocenie możliwości usuwania jonów Cu(II) z roztworów wodnych (przy pomocy plazmowej techniki emisyjnej MP-AES) przy użyciu wysłodzin browarnianych. Samodzielnie scharakteryzowałem wysłodziny browarniane poprzez ocenę składu i właściwości fizykochemicznych różnymi metodami analitycznymi. Określiłem wpływ masy biosorbentu na wydajność procesu biosorpcji i pojemność sorpcyjną.

H3. Kalak Tomasz*, Walczak Jakub, Ulewicz Małgorzata. Adsorptive Recovery of Cd(II) Ions with the Use of Post-Production Waste Generated in the Brewing Industry. *Energies*, 14, 17, 2021, 5543, <https://doi.org/10.3390/en14175543>.

(* autor korespondencyjny, liczba punktów MEiN z roku publikacji: 140 pkt, IF z roku publikacji: 3,004, IF obecnie: 3,0, cytowania: 4)

Wkład w powstanie pracy:

Kalak Tomasz: pomysłodawca koncepcji badań, twórca hipotezy badawczej, analiza literatury, zaplanowanie i wykonanie części eksperymentów, nadzór nad przebiegiem eksperymentów,

analiza wyników badań, merytoryczne i graficzne opracowanie wyników badań, samodzielne przygotowanie manuskryptu artykułu, całkowity udział w procesie publikacji, całkowity udział w dyskusji z recenzentami.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie literatury z zakresu procesu biosorpcji, występowania kadmu w środowisku wodnym oraz jego toksyczności, analizie rynku światowej produkcji piwa, analizie literaturowej składu i właściwości wysłodzin browarnianych jako odpadu poprodukcyjnego, zaplanowaniu koncepcji badań, wykonaniu części eksperymentów polegających na ocenie możliwości usuwania jonów Cd(II) z roztworów wodnych (przy pomocy metody ASA) przy użyciu wysłodzin browarnianych będących odpadem w procesach produkcji piwa. Samodzielnie scharakteryzowałem materiał odpadowy wysłodzin browarnianych poprzez ocenę składu i właściwości fizykochemicznych wieloma metodami badawczymi. Zanalizowałem wpływ różnych czynników na wydajność procesu biosorpcji i pojemność sorpcyjną, a także określiłem maksymalną wydajność usuwania jonów kadmu. Samodzielnie wykonałem analizę kinetyki procesu biosorpcji, równowagi i izoterm procesu.

H4. Kalak Tomasz*, Dudczak-Hałabuda Joanna, Tachibana Yu, Cierpiszewski Ryszard. Effective use of elderberry (*Sambucus nigra*) pomace in biosorption processes of Fe(III) ions. Chemosphere, 246, 2020, 125744, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125744>.

(* autor korespondencyjny, liczba punktów MEiN z roku publikacji: 100 pkt, IF z roku publikacji: 5,778, IF obecnie: 8,1, cytowania: 34)

Wkład w powstanie pracy:

Kalak Tomasz: pomysłodawca koncepcji badań, twórca hipotezy badawczej, analiza literatury, zaplanowanie i wykonanie części eksperymentów, nadzór nad przebiegiem eksperymentów, analiza wyników badań, merytoryczne i graficzne opracowanie wyników badań, samodzielne przygotowanie manuskryptu artykułu, całkowity udział w procesie publikacji, udział w dyskusji z recenzentami.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie literatury z zakresu metod usuwania jonów metali z roztworów wodnych, procesu biosorpcji, występowania żelaza w środowisku wodnym oraz jego toksyczności w wysokich stężeniach, analizie literaturowej składu i właściwości czarnego bzu. Zaplanowałem koncepcję badań, wykonałem część doświadczeń polegających na zbadaniu zdolności usuwania jonów Fe(III) (przy pomocy metody ASA) z roztworów wodnych przy użyciu wyłoków z czarnego bzu (*Sambucus nigra* L.) pochodzących z przetwórstwa w przemyśle spożywczym. Scharakteryzowałem materiał wyłoków czarnego bzu pod kątem oceny składu i właściwości fizykochemicznych przy pomocy różnych metod analitycznych. Zaplanowałem i brałem udział w określeniu wpływu różnych czynników na

wydajność procesu biosorpcji i pojemność sorpcyjną. Analizując wyniki badań, określiłem maksymalną wydajność usuwania jonów Fe(III) w danych warunkach, kinetykę procesu biosorpcji, równowagę i izotermę procesów.

H5. Kalak Tomasz*, Cierpiszewski Ryszard. Comparative studies on the adsorption of Pb(II) ions by fly ash and slag obtained from CFBC technology. Polish Journal of Chemical Technology, 21, 4, 2019, 72-81, <https://doi.org/10.2478/pjct-2019-0042>.

(* autor korespondencyjny, liczba punktów MEiN z roku publikacji: 20 pkt, IF z roku publikacji: 1,193, IF obecnie: 0,7, cytowania: 10)

Wkład w powstanie pracy:

Kalak Tomasz: pomysłodawca koncepcji badań, twórca hipotezy badawczej, analiza literatury, zaplanowanie i samodzielne wykonanie eksperymentów, analiza wyników badań, merytoryczne i graficzne opracowanie wyników badań, samodzielne przygotowanie manuskryptu artykułu, całkowity udział w procesie publikacji, udział w dyskusji z recenzentami.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie literatury z zakresu metod stosowanych w separacji jonów metali z roztworów wodnych, rodzajów stosowanych adsorbentów, technologii cyrkulacyjnego spalania osadów ściekowych w złożu fluidalnym (CFBC). Brałem udział w zaplanowaniu koncepcji badań, określiłem skład i właściwości fizykochemiczne popiołu lotnego i żużlu różnymi metodami analitycznymi, wykonałem doświadczenia polegające na ocenie zdolności usuwania jonów Pb(II) z roztworów wodnych przy użyciu popiołu lotnego i żużlu jako odpadów powstałych ze spalania komunalnych osadów ściekowych w technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym (CFBC). Zanalizowałem wpływ różnych czynników na wydajność procesu adsorpcji i pojemność adsorpcyjną. Dodatkowo samodzielnie porównałem wyniki badań obu adsorbentów, określiłem maksymalną wydajność usuwania jonów ołowiu przez badane adsorbenty, zanalizowałem kinetykę procesu adsorpcji, równowagę i izotermę procesów.

H6. Kalak Tomasz*, Marciszewicz Kinga, Piepiórka-Stepuk Joanna. Highly Effective Adsorption Process of Ni(II) Ions with the Use of Sewage Sludge Fly Ash Generated by Circulating Fluidized Bed Combustion (CFBC) Technology. Materials, 14, 2021, 3106, <https://doi.org/10.3390/ma14113106>.

(* autor korespondencyjny, liczba punktów MEiN z roku publikacji: 140 pkt, IF z roku publikacji: 3,623, IF obecnie: 3,1, cytowania: 15)

Wkład w powstanie pracy:

Kalak Tomasz: pomysłodawca koncepcji badań, twórca hipotezy badawczej, analiza literatury, zaplanowanie i samodzielne wykonanie części eksperymentów, analiza wyników badań, merytoryczne i graficzne opracowanie wyników badań, samodzielne przygotowanie manuskryptu artykułu, całkowity udział w procesie publikacji, całkowity udział w dyskusji z recenzentami.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie literatury z zakresu degradacji środowiska naturalnego metalami ciężkimi, metod stosowanych w separacji jonów metali z roztworów wodnych, w tym procesu adsorpcji, z zakresu występowania niklu w środowisku wodnym oraz jego szkodliwości, technologii cyrkulacyjnego spalania osadów ściekowych w złożu fluidalnym (CFBC), a także z zakresu ilości powstawania komunalnych osadów ściekowych w Polsce i Europie w ostatnim czasie. Zaplanowałem koncepcję badań, wykonałem część eksperymentów polegających na ocenie możliwości usuwania jonów Ni(II) z roztworów wodnych przy użyciu popiołu lotnego jako odpadu powstałego ze spalania komunalnych osadów ściekowych w technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym (CFBC). Analizie poddałem wpływ różnych czynników na wydajność procesu adsorpcji i pojemność adsorpcyjną. Określiłem maksymalną wydajność usuwania jonów niklu przy pomocy popiołu lotnego. Scharakteryzowałem materiał adsorbentu poprzez ocenę składu i właściwości fizykochemicznych wieloma metodami badawczymi. Zanalizowałem kinetykę procesu adsorpcji, równowagę i izotermę procesu.

H7. Kalak Tomasz. Efficient use of circulating fluidized bed combustion fly ash and slag generated as a result of sewage sludge incineration to remove cadmium ions. Desalination and Water Treatment, 264, 2022, 72–90, <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28575>.

(liczba punktów MEiN z roku publikacji: 100 pkt, IF z roku publikacji: 1,254, IF obecnie: 1,0, cytowania: 2)

Wkład w powstanie pracy:

Kalak Tomasz: pomysłodawca koncepcji badań, twórca hipotezy badawczej, analiza literatury, samodzielne zaplanowanie i wykonanie eksperymentów, analiza wyników badań, merytoryczne i graficzne opracowanie wyników badań, samodzielne przygotowanie manuskryptu artykułu, całkowity udział w procesie publikacji i dyskusji z recenzentami.

Mój wkład w powstanie tej pracy dotyczył analizy literatury z zakresu zagrożeń zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi, występowania kadmu w środowisku oraz jego szkodliwości. Samodzielnie wykonałem eksperymenty polegające na zbadaniu możliwości usuwania jonów Cd(II) z roztworów wodnych przy użyciu popiołu i żużlu powstałych w wyniku technologii fluidalnego spalania osadów ściekowych. Eksperymentalnie zbadałem wpływ masy adsorbentów, pH początkowego, stężenia początkowego kadmu w roztworze wyjściowym i czasu kontaktu na wydajność procesu adsorpcji i pojemność sorpcyjną. Ponadto scharakteryzowałem

adsorbenty poprzez ocenę składu i właściwości fizykochemicznych różnymi metodami badawczymi.

H8. Kalak Tomasz*, Tachibana Yu. Utilizing sewage sludge slag, a by-product of the circulating fluidized bed combustion process, to efficiently remove copper from aquatic environment. *Energies*, 2023, 16, 5688. <https://doi.org/10.3390/en16155688>.

(* autor korespondencyjny, liczba punktów MEiN z roku publikacji: 140 pkt, IF z roku publikacji: 3,200, IF obecnie: 3,0, cytowania: 0)

Wkład w powstanie pracy:

Kalak Tomasz: pomysłodawca koncepcji badań, twórca hipotezy badawczej, analiza literatury, zaplanowanie i wykonanie wszystkich eksperymentów, analiza wyników badań, merytoryczne i graficzne opracowanie wyników badań, przygotowanie manuskryptu artykułu, całkowity udział w procesie publikacji i dyskusji z recenzentami.

Mój wkład w powstanie tej pracy dotyczył analizy literatury z zakresu zagrożeń zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi, występowania miedzi w środowisku oraz jego szkodliwości, procesów przetwarzania komunalnych osadów ściekowych, udziałów ilościowych w wytwarzaniu osadów ściekowych przez kraje Unii Europejskiej, procesów przetwarzania ścieków, a także termicznego przekształcania osadów ściekowych z wykorzystaniem technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym. Samodzielnie wykonałem eksperymenty polegające na zbadaniu możliwości usuwania jonów Cu(II) z roztworów wodnych przy użyciu żużlu powstałego w wyniku technologii fluidalnego spalania osadów ściekowych. Eksperymentalnie zbadałem wpływ masy adsorbentów, pH początkowego, stężenia początkowego miedzi w roztworze wyjściowym i czasu kontaktu na wydajność procesu adsorpcji i pojemność sorpcyjną. Ponadto scharakteryzowałem adsorbent poprzez ocenę składu i właściwości fizykochemicznych różnymi metodami badawczymi. Zanalizowałem kinetykę procesu adsorpcji, równowagę, model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej i izotermę procesu. Mój wkład polegał również na analizie i interpretacji wyników badań, graficznym opracowaniu wyników, napisaniu wszystkich rozdziałów manuskryptu, całkowitym udziale w procesie publikacji i dyskusji z recenzentami.

H9. Kalak Tomasz*, Tachibana Yu. Removal of lithium and uranium from seawater using fly ash and slag generated in the CFBC technology. *RSC Advances*, 11, 2021, 21964-21978, <https://doi.org/10.1039/D0RA09092A>.

(* autor korespondencyjny, liczba punktów MEiN z roku publikacji: 100 pkt, IF z roku publikacji: 3,361, IF obecnie: 3,9, cytowania: 11)

Wkład w powstanie pracy:

Kalak Tomasz: pomysłodawca koncepcji badań, twórca hipotezy badawczej, analiza literatury, zaplanowanie i wykonanie części eksperymentów, analiza wyników badań, merytoryczne i graficzne opracowanie wyników badań, przygotowanie manuskryptu artykułu, całkowity udział w procesie publikacji i dyskusji z recenzentami.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie literatury z zakresu właściwości litu i uranu oraz występowania w środowisku naturalnym, rynku światowej produkcji litu i uranu, zaplanowaniu koncepcji badań, wykonaniu części eksperymentów polegających na ocenie składu i właściwości fizykochemicznych popiołu lotnego i żużlu różnymi metodami badawczymi, ocenie możliwości usuwania jonów litu i uranu z Morza Japońskiego przy użyciu popiołu lotnego i żużlu jako odpadów powstałych ze spalania komunalnych osadów ściekowych w technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym (CFBC). Analizie poddano wpływ różnych czynników na wydajność procesu adsorpcji i pojemność adsorpcyjną. Określono maksymalną wydajność usuwania jonów litu i uranu. Zanalizowano kinetykę procesu adsorpcji, równowagę i izotermę procesu. Mój wkład polegał również na analizie i interpretacji wyników badań, graficznym opracowaniu wyników, napisaniu wszystkich rozdziałów manuskryptu, całkowitym udziale w procesie publikacji i dyskusji z recenzentami.

H10. Kalak Tomasz*, Cierpiszewski Ryszard, Ulewicz Małgorzata. High Efficiency of the Removal Process of Pb(II) and Cu(II) Ions with the Use of Fly Ash from Incineration of Sunflower and Wood Waste Using the CFBC Technology. *Energies*, 14, 2021, 1771. <https://doi.org/10.3390/en14061771>.

(* autor korespondencyjny, liczba punktów MEiN z roku publikacji: 140 pkt, IF z roku publikacji: 3,004, IF obecnie: 3,0, cytowania: 25)

Wkład w powstanie pracy:

Kalak Tomasz: współtwórca koncepcji badań, twórca hipotezy badawczej, analiza literatury, zaplanowanie i wykonanie części eksperymentów, analiza wyników badań, merytoryczne i graficzne opracowanie wyników badań, samodzielne przygotowanie manuskryptu artykułu, całkowity udział w procesie publikacji, udział w dyskusji z recenzentami.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie literatury z zakresu zagrożeń środowiska naturalnego metalami ciężkimi, występowania ołowiu i miedzi oraz ich toksyczności, metod separacji metali, rynku światowej produkcji słonecznika i powstawania jego odpadów, rynku odpadów generowanych w przemyśle drzewnym. Brałem udział w zaplanowaniu koncepcji badań, wykonałem część eksperymentów polegających na ocenie możliwości usuwania jonów Pb(II) i Cu(II) z roztworów wodnych przy użyciu popiołu lotnego pochodzącego ze spalania

odpadów słonecznika (20%, m/m) i odpadów drzewnych (80%, m/m) w technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym (CFBC). Analizie poddałem wpływ różnych czynników na wydajność procesu adsorpcji i pojemność adsorpcyjną. Określiłem maksymalną wydajność usuwania jonów ołowiu i miedzi. Scharakteryzowałem materiał odpadowy popiołu lotnego poprzez ocenę składu i właściwości fizykochemicznych różnymi technikami analitycznymi. Zanalizowałem kinetykę procesu adsorpcji, równowagę i izotermy procesu.

H11. Kalak, Tomasz*, Kaczmarek Mateusz, Nowicki Piotr, Pietrzak Robert, Tachibana Yu, Cierpiszewski Ryszard. Preparation of nitrogen-enriched pine sawdust-based activated carbons and their application for copper removal from the aquatic environment. Wood Science and Technology 2022, 56, 6, 1721-1742. <https://doi.org/10.1007/s00226-022-01423-9>.

(* autor korespondencyjny, liczba punktów MEiN z roku publikacji: 200 pkt, IF z roku publikacji: 3,1, IF obecnie: 3,1, cytowania: 10)

Wkład w powstanie pracy:

Kalak Tomasz: pomysłodawca koncepcji badań, twórca hipotezy badawczej, analiza literatury, udział w zaplanowaniu i wykonaniu części eksperymentów, analiza wyników badań, merytoryczne i graficzne opracowanie wyników badań, samodzielne przygotowanie manuskryptu artykułu, całkowity udział w procesie publikacji, udział w dyskusji z recenzentami,

Kaczmarek Mateusz: wykonanie części eksperymentów (część badań dotyczących procesów adsorpcji),

Nowicki Piotr: przygotowanie adsorbentów do badań, udział w recenzowaniu manuskryptu artykułu, udział w dyskusji z recenzentami,

Pietrzak Robert: analiza literatury, udział w przygotowaniu adsorbentów do badań,

Tachibana Yu: udział w recenzowaniu manuskryptu artykułu, udział w dyskusji z recenzentami,

Cierpiszewski Ryszard: analiza literatury, udział w planowaniu badań, udział w analizie wyników badań, udział w dyskusji z recenzentami.

Prowadzone przeze mnie badania naukowe (reprezentujące monotematyczny cykl publikacji), stanowiące osiągnięcie naukowe ujęte w przewodzie habilitacyjnym finansowane były z następujących źródeł:

- 1) Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Wydział Towaroznawstwa, Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych: środki finansowe na działalność statutową na rok 2015, 2016 i 2017.

Projekt badawczy pt.: „Metody usuwania metali ze środowiska i odpadów przemysłowych”.

Kierownik projektu badawczego: dr hab. inż. Ryszard Cierpiszewski, prof. UEP

Wykonawca projektu badawczego: dr inż. Tomasz Kalak

Efektom projektu badawczego były doniesienia konferencyjne i publikacje.

- 2) Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Wydział Towaroznawstwa (od 2019 r.: Instytut Nauk o Jakości), Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych (od 2019 r.: Katedra Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań): środki finansowe na działalność statutową na lata 2018, 2019 i 2020.

Projekt badawczy pt.: „Badanie biomateriałów i biokomponentów przeznaczonych do zastosowania w aspekcie ochrony środowiska naturalnego”.

Kierownik projektu badawczego: dr hab. inż. Ryszard Cierpiszewski, prof. UEP

Wykonawca projektu badawczego: dr inż. Tomasz Kalak.

Efektom projektu badawczego były doniesienia konferencyjne i publikacje.

- 3) Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Instytut Nauk o Jakości, Katedra Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań: środki finansowe na działalność statutową na rok 2021.

Projekt badawczy pt.: „Badanie biomateriałów i biokomponentów przeznaczonych do zastosowania w aspekcie ochrony środowiska naturalnego”.

Kierownik projektu badawczego: prof. dr hab. inż. Ryszard Cierpiszewski

Wykonawca projektu badawczego: dr inż. Tomasz Kalak.

Efektom projektu badawczego były doniesienia konferencyjne i publikacje.

4.3. Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Prowadzone przeze mnie badania naukowe miały charakter interdyscyplinarny, wymagały wykorzystania technik badawczych z różnych dziedzin naukowych, wśród których wymienić można: inżynierię materiałową, radiochemię, inżynierię chemiczną, chemię (analityczną, organiczną, nieorganiczną, fizyczną), fizykę, inżynierię środowiska, ochronę środowiska, inżynierię produkcji, technologię chemiczną, biotechnologię. Prace badawcze realizowane były w dyscyplinie naukowej „towaroznawstwo” (dziedzina nauk ekonomicznych), które było dyscypliną obowiązującą do 30.09.2018 r. W późniejszych aktach prawnych dokonujących podziału na dziedziny i dyscypliny naukowe nie uwzględniono takiej dyscypliny i nie ma obecnie możliwości ubiegania się o nadanie stopnia naukowego w dyscyplinie „towaroznawstwo”. Niniejsza zmiana została przeprowadzona w połowie mojej pracy na stanowisku adiunkta. Można stwierdzić, iż mój dorobek naukowy ma charakter przejściowy, gdyż gromadzony był przed, w trakcie i po reformie szkolnictwa wyższego. Stąd zobligowany byłem poszukiwać nowej dyscypliny naukowej, w ramach której moje prace mogłyby być najbardziej zbliżone tematycznie. Taką dyscypliną, w której obszarze moje badania mogłyby spełnić wymagania formalne, wydaje się być „inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka”.

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna zatytułowana: *„Wykorzystanie wybranych materiałów odpadowych i produktów ubocznych spalania jako sorbentów do usuwania jonów metali ze środowiska wodnego”* obejmuje cykl jedenastu publikacji naukowych oznaczonych symbolami [H1] – [H11]. Artykuły [H1] – [H4] dotyczą oceny właściwości fizykochemicznych wybranych materiałów odpadowych pochodzących z przetwórstwa spożywczego, a także wykorzystania jako adsorbentów jonów metali Cu(II), Cd(II), Fe(III) z roztworów wodnych. Prace [H5] – [H9] dotyczą charakterystyki popiołu lotnego i żużlu jako produktów ubocznych powstałych w wyniku termicznego przekształcenia komunalnych osadów ściekowych przy wykorzystaniu technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym. Tego typu materiały odpadowe z oczyszczalni ścieków zostały wykorzystane w procesach usuwania jonów metali z roztworów wodnych (Pb(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II)) oraz wody morskiej (Li(I), U(VI)). W publikacji [H10] zaprezentowano popiół lotny jako produkt uboczny współspalania odpadów słonecznika (20%) i odpadów drzewnych (80%) w technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu

fluidalnym. Następnie odpad został wykorzystany w procesach adsorpcji jonów metali (Pb(II), Cu(II)) w modelowych roztworach wodnych. W pracach dokonano próby wyjaśnienia mechanizmu adsorpcji metali na badanych materiałach, poddano analizie kinetykę procesów adsorpcyjnych, równowagę i izotermę procesu. W pracy [H11] przedstawiono możliwości wykorzystania odpadów w postaci sprasowanych peletów z trocin sosnowych. Odpady zostały termicznie zwęglone w celu otrzymania węgla aktywnego, który poddano modyfikacji azotem. Materiał badawczy scharakteryzowano różnymi metodami analitycznymi i następnie przeprowadzono eksperymenty nad możliwością usuwania jonów Cu(II) w procesach adsorpcji w roztworach wodnych. Procesy adsorpcyjne poddano analizie pod kątem kinetyki, równowagi i izoterm procesu.

Niniejsze opracowanie stanowi skrócony opis najważniejszych osiągnięć w przeprowadzonych badaniach naukowych. Szczegółowe informacje dotyczące stosowanych metod badawczych, wyników badań właściwości fizykochemicznych i adsorpcyjnych wraz danymi liczbowymi, zdjęciami, rysunkami i tabelami zawarte są w załączonych publikacjach.

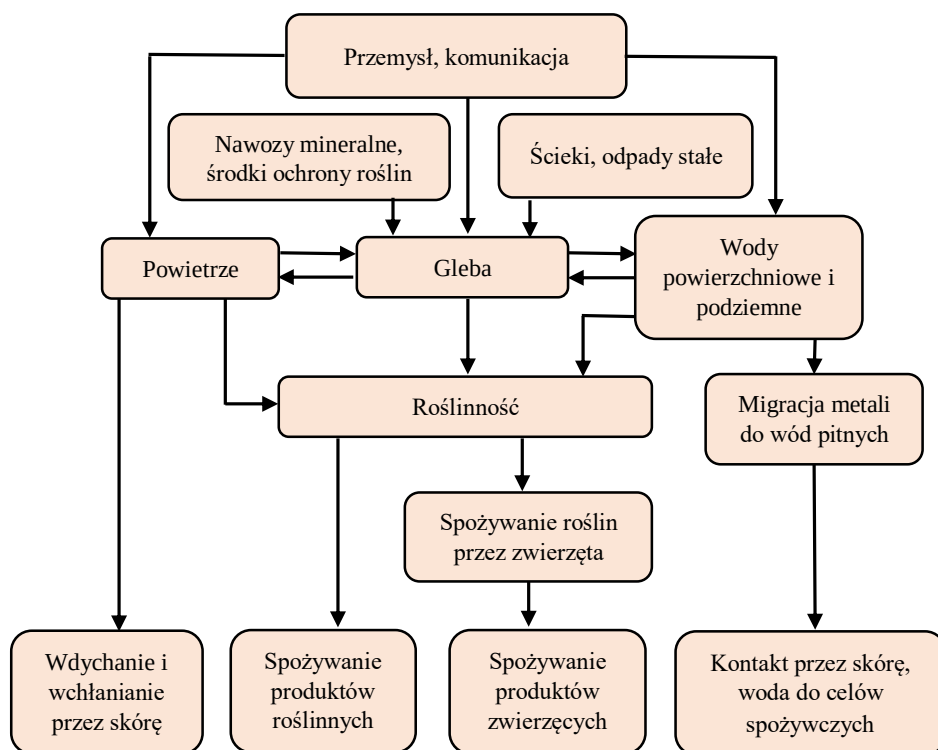
4.3.1. Wprowadzenie

Następstwem rozwoju cywilizacji jest nie tylko wzrost uprzemysłowienia, nowe technologie czy produkty przemysłowe, ale także działalność wpływająca na degradację środowiska naturalnego. Zanieczyszczenie środowiska stanowi obecnie poważny globalny problem i jedno z największych wyzwań, przed jakimi stoi dzisiejsze społeczeństwo. Wzrost światowej populacji, migracja ludności do dużych aglomeracji miejskich, wzrost rozwoju rolnictwa i produkcji przemysłowej spowodowały zachwianie równowagi w ekosystemach wodnych. Zanieczyszczeniami mogą być naturalnie występujące związki chemiczne lub ciała stałe, które wprowadzone do środowiska wywołują niekorzystne zmiany. Wśród zanieczyszczeń wyróżnia się nieorganiczne (substancje pochodzenia mineralnego, np. metale, sole, minerały) [1], organiczne (np. odpady żywnościowe, polibromowane etery difenylowe (PBDE), polichlorowane bifenyle (PCB), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), pestycydy naftowe i chloroorganiczne (OCP)) [2, 3] i biologiczne (np. roztocza, pyłki, bakterie, wirusy, grzyby, pleśnie, sierść zwierząt) [4]. Warto wskazać, że w wodach pitnych zostało zidentyfikowanych

ponad 800 związków nieorganicznych i organicznych, które nie są zdolne do biodegradacji w krótkim czasie, ale także wywołują poważne chorobotwórcze konsekwencje w organizmach żywych [5]. Niezależnie od rodzaju zanieczyszczeń, wszystkim poświęca się dużo badań ze względu na wpływ, jaki wywierają na środowisko.

Jednym z głównych zagrożeń są ścieki komunalne zawierające wiele toksycznych zanieczyszczeń. Innym zagrożeniem są zanieczyszczenia pochodzące z rolnictwa czy przemysłu, które istotnie wywierają wpływ na środowisko wodne. Większość z nich przedostaje się do wód powierzchniowych, powodując zmianę w równowadze i obniżenie ich jakości. Dlatego należy nieustannie monitorować zasoby wodne i reagować na pojawiające się skażenia. Do jednych z najpoważniejszych zagrożeń ekosystemów wodnych zalicza się metale ciężkie (o gęstości większej niż $4,5 \text{ g/cm}^3$, np. Cu, Cd, Co, Cr, Fe, Zn, Pb, Sn, Hg, Mn, Ni, As, Se, Mo, V, W). Wyróżnia je ta cecha, że nie ulegają biodegradacji, ale tylko biotransformacji, wykazują niebezpieczny trwały charakter i dużą mobilność w łańcuchu troficznym. W ostatnich latach działalności człowieka w wyniku zwiększającego się zanieczyszczenia środowiska wód powierzchniowych i gleb obserwuje się podwyższony poziom stężeń metali ciężkich [6-8]. Szczególnie można zaobserwować to zjawisko w wodach powierzchniowych śródlądowych, wodach glebowych, płytkich wodach gruntowych, a także morskich przybrzeżnych. Zanieczyszczenie wód należy traktować jako zagrożenie niezwykle poważne z uwagi na nadrzędną rolę wody w podtrzymaniu życia czy transferze pierwiastków w różnych środowiskach. Ze względu na stopień zagrożenia podzielono metale na takie o: a) bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia (SPZ), np. Cd, Hg, Pb, Cu, Zn; b) wysokim SPZ, np. Mo, Mn, Fe; c) średnim SPZ, np. Ni, Co; d) niskim SPZ, np. Sr, Zr. Tlenki, wodorotlenki, siarczki, siarczany, krzemiany, fosforany i związki organiczne to tylko przykłady form, w których występują metale. Transfer metali ciężkich do kolejnych ogniw łańcucha troficznego gleba - roślina - zwierzę - człowiek (Rys. 1), a w rezultacie do organizmów żywych jest ograniczony działaniem barier biologicznych. Warto jednak nadmienić, iż wysokie stężenie metali obniża skuteczność działania tych barier, co w konsekwencji przekłada się na negatywne oddziaływanie na środowisko, a także na zdrowie człowieka. Wśród najważniejszych źródeł metali ciężkich w glebie wymienić można skałę macierzystą, rolnictwo, gospodarkę komunalną, emisje przemysłowe, komunikacyjne. Do najważniejszych antropogenicznych źródeł zaliczyć należy przemysł chemiczny, metalurgiczny, wydobywczy, elektrownie, górnictwo i hutnictwo metali nieżelaznych,

składowanie odpadów, stosowanie nadmiernej ilości zanieczyszczonych nawozów mineralnych (głównie fosforowych), środków ochrony roślin, stosowanie odpadowego wapna do odkwaszania gleb, nawożenie osadami, transport, spływy powierzchniowe z dróg [9, 10]. Nieustannie zwiększająca się ilość metali w środowisku naturalnym wpływa negatywnie na procesy życiowe flory, fauny i człowieka, stąd powinno się je usuwać przy wykorzystaniu dostępnych technologii.



Rys. 1. Drogi transportu metali ciężkich w środowisku naturalnym.

Źródło: opracowanie na podstawie ref. [9]

W niniejszej pracy przedstawiono badania nad usuwaniem wybranych metali z roztworów wodnych, takich jak Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III), Li(I), U(VI), dlatego też podjęto się omówienia najważniejszych kwestii związanych z ich charakterystyką.

Spośród metali ciężkich na uwagę zasługuje miedź. Jest pierwiastkiem naturalnie występującym w skorupie ziemskiej, natomiast wzrost jego stężenia w środowisku jest wynikiem działalności antropogenicznej. Procesy przemysłowe, takie jak obróbka i przetwarzanie miedzi, produkcja przewodów elektrycznych czy wykorzystanie Cu w rolnictwie (jako składnik środków ochrony roślin) prowadzą do emisji i akumulacji miedzi w glebach oraz wodach

powierzchniowych, co może prowadzić do długotrwałego skażenia środowiska naturalnego [11]. Miedź jest również obecna w ściekach przemysłowych, zwłaszcza generowanych w wyniku działalności sektorów takich jak metalurgiczny, elektrotechniczny, chemiczny, rolniczy (nawozowy), górniczy, hutniczy, drukowany, farbiarski, galwanizacja czy produkcja baterii. Ścieki z zawartością miedzi (CCW) uważane są za jedne z najbardziej szkodliwych ścieków zawierających metale ciężkie [12]. Niewłaściwe gospodarowanie odpadami przemysłowymi skutkuje przedostawaniem się miedzi do systemów wodnych, co stanowi zagrożenie zarówno dla środowiska wodnego, jak i zdrowia publicznego [13]. Dodatkowo miedź należy do ważniejszych zasobów metali. Prognozuje się, iż globalne zapotrzebowanie na miedź do roku 2100 może być nawet 21 razy większe niż obecnie [14]. Światowe rezerwy miedzi wynosiły ok. 886 milionów ton w 2022 r. i przy obecnym tempie wydobywania mogą zostać wyczerpane w ciągu nawet najbliższych 40 lat [15]. Stąd, oczyszczanie ścieków zawierających miedź (CCW) może obniżyć szkodliwość dla środowiska i człowieka, a także zwiększyć odzysk tego metalu, co będzie skutkować korzyściami społecznymi, ekonomicznymi i środowiskowymi [16].

W roztworach wodnych Cu występuje głównie w postaci jonów uwodnionych, gdzie najczęściej spotykanym jest kompleks $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. W zależności od warunków środowiskowych (takich jak pH, stężenie ligandów, temperatura) Cu może tworzyć również inne kompleksy, na przykład z ligandami organicznymi lub nieorganicznymi (chlorki, siarczany). Procesy te wpływają na biodostępność oraz toksyczność miedzi w środowisku wodnym, a także na jej interakcje z innymi składnikami [17].

Nadmierne stężenie Cu w ekosystemach wodnych skutkuje wysoką toksycznością. Obecność miedzi może zaburzać funkcjonowanie enzymów, uszkadzać struktury tkankowe u ryb (np. skrzel) oraz hamować wzrost roślin wodnych. Nawet niewielkie przekroczenia naturalnych poziomów Cu skutkują zakłóceniami równowagi ekologicznej, co prowadzi do obniżenia bioróżnorodności i pogorszenia stanu ekosystemów wodnych [18]. Normy dotyczące dopuszczalnych stężeń miedzi w wodzie różnią się w zależności od kraju oraz zastosowania wody. Przykładowo, w Stanach Zjednoczonych Agencja Ochrony Środowiska (EPA) określiła maksymalne dopuszczalne stężenie miedzi w ściekach przemysłowych na poziomie 1,3 mg/l, podczas gdy w Unii Europejskiej często wymaga się bardziej rygorystycznych limitów, szczególnie w kontekście ochrony ekosystemów wodnych. Zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) dopuszczalny limit Cu^{2+} w wodzie pitnej wynosi 2 mg/l [19].

Z punktu widzenia roli jaką pełni w organizmie człowieka, miedź jest niezbędnym mikroelementem uczestniczącym w kluczowych procesach metabolicznych, takich jak synteza hemoglobiny czy działanie enzymów oksydoredukcyjnych. Jednakże przewlekłe narażenie na podwyższone stężenia Cu, szczególnie w wyniku skażenia wody pitnej lub środowiska pracy, może prowadzić do szeregu problemów zdrowotnych. Do najczęściej obserwowanych skutków toksycznych należą zaburzenia przewodu pokarmowego, uszkodzenia wątroby i nerek oraz, w skrajnych przypadkach, problemy neurologiczne. Stąd, regularne monitorowanie stężenia Cu jest istotne dla zapobiegania negatywnym skutkom zdrowotnym i ekologicznym [20].

Kadm występuje w przyrodzie jako składnik skał i minerałów, przy czym naturalne stężenia Cd są zazwyczaj niskie. Znaczne podwyższenie zawartości Cd w środowisku wynika głównie z działalności antropogenicznej, która powoduje akumulację kadmu w glebach, wodach powierzchniowych i podziemnych. Procesy takie jak erozja, wietrzenie skał oraz transport wód gruntowych mogą prowadzić do lokalnych wzrostów stężeń tego metalu [21]. Do przemysłowych źródeł emisji kadmu należą przeważnie procesy związane z produkcją stopów, baterii, farb, nawozów oraz recyklingiem odpadów elektronicznych. Dodatkowo, spalanie paliw kopalnych i nieodpowiednia utylizacja elektroodpadów przyczyniają się do emisji Cd do atmosfery, który następnie osiada na powierzchnię lądów i zbiorników wodnych [23]. Kadm charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w wodzie, gdzie występuje głównie w postaci kationu Cd^{2+} , natomiast w warunkach wysokiego pH alkalicznego – w postaci $HCdO_2^-$. W roztworach wodnych ulega specjacji, tj. tworzy związki o niskiej rozpuszczalności, takie jak węglany, siarczany czy hydroksydy, a także kompleksy z ligandami organicznymi, co wpływa na jego mobilność i biodostępność [24]. Metal ten jest obecny w ściekach przemysłowych, szczególnie na skutek działalności zakładów metalurgicznych i elektrotechnicznych. Nieodpowiednie gospodarowanie odpadami przemysłowymi zawierającymi Cd skutkuje przedostawaniem się kadmu do systemów wodnych i gleb [21]. Z kolei nadmiar stężenia Cd prowadzi do jego bioakumulacji w organizmach wodnych, co może powodować poważne zaburzenia metaboliczne, uszkodzenia tkanek i osłabienie systemów odpornościowych u ryb oraz innych organizmów wodnych. Długotrwała ekspozycja na kadm skutkuje degradacją ekosystemów wodnych oraz zmniejszeniem bioróżnorodności [22].

Kadm charakteryzuje się wysoką toksycznością zarówno dla środowiska naturalnego, jak i dla zdrowia człowieka. U ludzi przewlekła ekspozycja na kadm może prowadzić do uszkodzeń

nerek, wątroby, zaburzeń kostnych oraz zwiększonego ryzyka nowotworów. Długotrwałe oddziaływanie na organizm wywołuje nowotwory płuc, trzustki, nerek. W ekosystemach wodnych nadmierne stężenia Cd powodują zaburzenia wzrostu, problemy reprodukcyjne oraz zwiększają śmiertelność organizmów wodnych, co w efekcie zakłóca równowagę biologiczną [23]. Według WHO zalecane maksymalne stężenie kadmu w wodzie pitnej wynosi 3 µg/l, a według EPA – 5 µg/l, aby chronić zdrowie ludzi oraz ekosystemy przed długotrwałym działaniem metalu [25]. W związku z tym, skuteczne monitorowanie stężenia oraz wdrażanie zaawansowanych technologii oczyszczania ścieków są istotne dla minimalizowania negatywnego wpływu kadmu na środowisko [22, 25].

Ołów jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej, jednak jego naturalne stężenia są zazwyczaj niskie. Występuje głównie w postaci minerałów, takich jak galena (PbS), cerusyt (PbCO₃) czy anglesyt (PbSO₄). Procesy wietrzenia tych minerałów mogą prowadzić do uwalniania jonów Pb²⁺ do wód powierzchniowych i gruntowych, choć w większości przypadków poziomy te są niskie [26]. Działalność przemysłowa znacząco zwiększa koncentrację ołowiu w środowisku. Spośród źródeł należy wymienić następujące: przemysł metalurgiczny (produkcja i przetwarzanie metali, hutnictwo), produkcja i recykling akumulatorów kwasowo-ołowiowych, przemysł chemiczny (produkcja barwników, pigmentów, szkła czy stabilizatorów do tworzyw sztucznych), historyczne stosowanie tetraetyloołowiu jako dodatku do benzyny, którego pozostałości w atmosferze wpływały na środowisko [27]. Skutkiem działalności przemysłowej oraz konsumpcyjnej jest obecność Pb w ściekach przemysłowych. Procesy oczyszczania ścieków często nie usuwają całkowicie Pb, co powoduje jego dalszą akumulację w osadach oraz przepływ do ekosystemów wodnych [28]. Nadmierne stężenie Pb w wodach prowadzi do zaburzeń w funkcjonowaniu organizmów wodnych. Nawet niewielkie ilości rozpuszczalnych jonów Pb²⁺ mogą zakłócać procesy metaboliczne, hamować wzrost, a także negatywnie wpływać na reprodukcję ryb i bezkręgowców. Efektem tego jest zmniejszenie różnorodności biologicznej oraz pogorszenie stanu ekosystemu wodnego [29]. Dla ludzi, chroniczne narażenie na Pb może skutkować zatruciem (plumbizmem), objawiającym się uszkodzeniami układu nerwowego, szczególnie u dzieci, oraz problemami kardiologicznymi, nerkowymi i hematologicznymi. Ze względu na zdolność Pb do bioakumulacji, szczególnie w kościach, nawet niskie stężenia mogą prowadzić do długoterminowych skutków zdrowotnych [28].

W środowisku wodnym Pb występuje w następujących formach jonowych: Pb^{2+} , HPbO_2^- , PbO_2^{2-} , PbO_4^{4-} , PbO_3^{2-} . Ołów może być związany w postaci związków kompleksowych, gdzie wiąże się z anionami (np. chlorki, węglany, siarczany) lub z ligandami organicznymi. Forma jonowa jest szczególnie biodostępna i tym samym bardziej toksyczna, natomiast tworzenie się kompleksów może ograniczać jego rozpuszczalność i zmniejszać toksyczność, choć również wpływa na przenoszenie i akumulację w organizmach [26]. Zgodnie z wytycznymi WHO oraz regulacjami krajowymi maksymalne dopuszczalne stężenie Pb w wodzie pitnej nie powinno przekraczać 0,01 mg/l. W przypadku ścieków, szczególnie przemysłowych, limity te mogą być wyższe, jednak celem jest ograniczenie emisji Pb do środowiska do poziomów, które nie zagrażają ekosystemom wodnym [27, 28].

Nikiel występuje w skorupie ziemskiej jako składnik minerałów, takich jak pentlandyt czy garnieryt. Procesy wietrzenia tych minerałów powodują uwalnianie jonów Ni^{2+} do gleby i wód gruntowych, przy czym naturalne stężenia niklu w środowisku są zazwyczaj niskie [30]. Znaczące zanieczyszczenie środowiska niklem pochodzi głównie z działalności przemysłowej, gdzie do głównych źródeł należą: produkcja stopów i stali nierdzewnej (hutnictwo i przetwarzanie rud niklu), galwanizacja i powlekanie powierzchni (przy użyciu roztworów niklowych), produkcja baterii i akumulatorów zawierających Ni, spalanie paliw kopalnych oraz odpady przemysłowe – które mogą zawierać nikiel jako składnik dodatków lub zanieczyszczeń. W wyniku tych działalności ścieki przemysłowe mogą zawierać znaczne ilości Ni. Oprócz tego, odpady z procesów metalurgicznych i recyklingu, a także ścieki komunalne z obszarów intensywnego użytkowania przemysłowego, stanowią źródło emisji niklu zarówno w formie pyłów, jak i rozpuszczonych jonów, które trafiają do powietrza, wód powierzchniowych i gruntowych. Brak efektywnego usuwania niklu podczas oczyszczania ścieków może prowadzić do jego akumulacji w osadach i wodach powierzchniowych [31].

W środowisku wodnym nikiel może występować w postaci wolnych jonów (Ni^{2+}) oraz jako część kompleksów z ligandami organicznymi (np. aminokwasy, kwasy humusowe) lub nieorganicznymi (np. węglan, hydroksyd). Forma wolna jest zwykle bardziej toksyczna, ponieważ jest łatwiej przyswajalna przez organizmy wodne. Tworzenie się kompleksów może zmieniać biodostępność niklu i wpływać na jego zachowanie w środowisku [30]. Nadmierne stężenie Ni w wodach może powodować szereg niekorzystnych efektów ekologicznych. Jony niklu, szczególnie w formie rozpuszczalnej, są toksyczne dla wielu organizmów wodnych, a mianowicie wpływają

na procesy metaboliczne, uszkodzają komórki, powodują zakłócenia enzymatyczne i stres oksydacyjny, hamują wzrost, obniżają reprodukcję oraz mogą prowadzić do zaburzeń w układzie nerwowym ryb i bezkręgowców. W konsekwencji obserwuje się spadek różnorodności biologicznej i degradację ekosystemów wodnych [32]. Dla ludzi, przewlekła ekspozycja na nikiel wiąże się z ryzykiem alergii skórnych, problemów oddechowych, a także uszkodzeń nerek i układu krążenia. Ze względu na bioakumulację niklu, nawet niskie stężenia mogą w dłuższej perspektywie powodować poważne skutki zdrowotne [32, 33]. Zgodnie z dyrektywą Rady 98/83/WE maksymalne dopuszczalne stężenie niklu w wodzie pitnej wynosi 20 µg/l, natomiast EPA określiła bezpieczny poziom równy 0,1 mg/l. W ściekach przemysłowych i komunalnych limity te mogą być wyższe, jednak celem regulacji jest ograniczenie emisji niklu do środowiska, aby zapobiec negatywnym skutkom ekologicznym [33].

Naturalne zasoby żelaza najczęściej występują jako składniki skał, minerałów (takich jak hematyt, magnetyt) oraz osadów. Metal Fe(III) jest uwalniany do gleby oraz wód powierzchniowych i gruntowych w wyniku naturalnych procesów geologicznych i wietrzenia [34]. Innym źródłem emisji żelaza do środowiska jest działalność przemysłowa. W procesach takich jak produkcja stali, obróbka rud żelaza oraz recykling odpadów metalowych, uwalniane są duże ilości Fe(III) w postaci pyłów oraz rozpuszczonych form jonowych, które trafiają do atmosfery, ścieków i odpadów przemysłowych. Dodatkowo, zrzuty ścieków z instalacji przemysłowych mogą zawierać żelazo w postaci rozpuszczalnych kompleksów, co wpływa na jego dalszą dystrybucję w ekosystemach wodnych. W ściekach przemysłowych, a także w odpadach komunalnych, żelazo może pochodzić z procesów obróbczych, zanieczyszczonych instalacji wodno-kanalizacyjnych oraz zużytych materiałów budowlanych. Procesy oczyszczania ścieków często nie usuwają całkowicie żelaza, co prowadzi do jego akumulacji w osadach i w dalszej perspektywie – do zanieczyszczenia wód powierzchniowych [35].

W roztworach wodnych Fe(III) występuje głównie w dwóch postaciach: jako wolne jony hydroksylowane oraz jako kompleksy z ligandami organicznymi, takimi jak kwasy humusowe. Forma wolna jest mniej stabilna i ma tendencję do tworzenia osadów, natomiast kompleksacja może zwiększać rozpuszczalność żelaza, wpływając jednocześnie na jego toksyczność, biodostępność i zdolność do osadzania się w środowisku wodnym [34]. Nadmierne stężenie Fe(III) w wodach może powodować szereg negatywnych efektów. Gromadzenie się żelaza w postaci osadów (np. tlenków, wodorotlenków) przyczynia się do zmętnienia wody, ograniczenia

przepływu światła, co wpływa na rozwój organizmów wodnych. Dodatkowo, nadmiar żelaza może prowadzić do powstawania nieestetycznych przebarwień wody i osadów, a także zakłócać procesy biologiczne, takie jak samooczyszczanie się wód [36].

Międzynarodowe wytyczne, w tym normy WHO, określają dopuszczalne stężenia żelaza w wodzie pitnej na poziomie około 200 - 300 $\mu\text{g/l}$, głównie ze względu na wpływ na smak, zapach i estetykę wody, choć żelazo nie jest uznawane za substancję silnie toksyczną dla człowieka. W przypadku ścieków, limity mogą być wyższe, ale dąży się do minimalizacji emisji żelaza, aby zapobiec osadzaniu się go w ekosystemach wodnych [37]. Fe(III) jest pierwiastkiem niezbędnym dla wielu organizmów, jednak nadmiar żelaza w środowisku wodnym może prowadzić do zakłócenia procesów biologicznych, zmniejszenia dostępności tlenu oraz zmiany warunków siedliskowych. Dla ludzi, wysokie stężenia żelaza w wodzie pitnej mogą powodować problemy estetyczne, jednakże organizm ludzki reguluje wchłanianie tego pierwiastka. Niemniej jednak, przewlekła ekspozycja na zanieczyszczoną wodę może wpływać na układ pokarmowy oraz powodować osadzanie się żelaza w tkankach, co w skrajnych przypadkach prowadzi do uszkodzeń narządów [36, 37].

Lit jest pierwiastkiem uznawanym za jeden z najistotniejszych minerałów w działalności człowieka. Związki litu są stosowane w wielu gałęziach przemysłu, takich jak farmacja, szkło, ceramika, baterie i akumulatory, katalizatory, smary, szkliwa do powłok ceramicznych i emalii, energetyka jądrowa i innych. W związku z ochroną środowiska i redukcją emisji CO₂ do atmosfery, przemysłowy rozwój pojazdów elektrycznych i przenośnych urządzeń elektronicznych spowodował ogromne zapotrzebowanie na związki litu do produkcji baterii. Wraz ze wzrostem zużycia litu, problemem mogą być ograniczone ilości tego pierwiastka pozyskiwane do produkcji. Według najnowszych szacunków branżowych globalne zużycie litu przeznaczonego na produkcję akumulatorów litowo-jonowych wynosi około 90 tys. ton litu czystego rocznie. Przy zastosowaniu standardowego przelicznika, odpowiada to mniej więcej 480 tys. ton litu w postaci litu węglanowego [38]. Obecnie globalna produkcja litu, zarówno z rud (głównie spodumenu) jak i z solanek, wynosi około 0,02 mln ton czystego litu rocznie, co odpowiada to około 100 tys. ton LCE (litu węglanowego). Łączne zasoby szacuje się na około 16 mln ton czystego Li [39]. Poszukiwanie innych źródeł Li wydaje się niezbędne do zaspokojenia przyszłych potrzeb rynku. Obiecującym źródłem Li mogą być oceany, w których złoża mogą szacunkowo wynosić 230 - 240 miliardów ton [40]. Średnie stężenie Li w wodzie morskiej jest szacowane na ok. 0,17 – 0,18 mg/l

[41]. Należy nadmienić, że pomimo obecności dużych ilości Li rozpuszczonego w wodzie morskiej, nie są one uważane jako rezerwy Li do zastosowania przemysłowego, z powodu braku taniej technologii selektywnego pozyskiwania Li z wody morskiej zawierającej dodatkowo ogromne ilości konkurencyjnych pierwiastków, takich jak Mg, K, Na itp. Naturalne zasoby Li występują również w słonych jeziorach, np. w Argentynie (ok. 19 mln ton), Chile (9,8 mln ton), Boliwii (21 mln ton), co stanowiło co najmniej 30% światowej produkcji Li w 2021 r. Na podstawie analizy wody pitnej w Japonii, Austrii, USA, Anglii, Grecji, Włoszech i na Litwie stwierdzono obecność litu w stężeniu od 3,8 $\mu\text{g/l}$ do 46,3 $\mu\text{g/l}$, a niekiedy nawet powyżej 80 $\mu\text{g/l}$. Stąd pierwiastek ten jest obecny w ściekach zarówno przemysłowych jak i komunalnych [42].

Uran jest pierwiastkiem radioaktywnym i zaliczany jest do substancji toksycznych. Związki uranu przedostają się do środowiska w wyniku powolnego uwalniania ze złóż naturalnych, spalania węgla i innych paliw kopalnych, zrzutów odpadów po flotacyjnych, stosowania nawozów fosforowych zawierających uran oraz emisji z reaktorów jądrowych [43]. Światowe wydobycie uranu wyniosło ok. 48 888 ton w 2022 roku, a największymi producentami są Kazachstan, Kanada, Australia oraz Namibia [44]. Przy obecnym światowym tempie zużycia uranu przewiduje się, że rezerwy U dla energii jądrowej mogą wystarczyć jedynie na około 80 - 120 lat. Tym samym energetyka jądrowa częściowo zaspokoi zwiększone zapotrzebowanie na energię światową. Oprócz lądowego wydobycia uranu alternatywą może być jego odzysk z wody morskiej, w której średnie stężenie wynosi około 14 nM. Woda morska zawiera w swoich rezerwach około 4,5 miliarda ton U (przy średnim stężeniu ok. 3,3 $\mu\text{g/l}$), co może wystarczyć do zasilania światowych reaktorów jądrowych przez około 13 000 lat [45]. Podobnie jak w przypadku litu, możliwe jest również odzyskiwanie U z wody morskiej za pomocą procesu adsorpcji. Istnieje wiele adsorbentów zdolnych do wiązania jonów U, jednakże są drogie i dlatego zwiększają koszty całego procesu wydobycia. Dlatego też, aby przemysłowy odzysk uranu z wody morskiej był opłacalny, należy znaleźć i zaproponować tanie adsorbenty, które będą zdolne do odzyskiwania jonów U z wody morskiej w dłuższym czasie.

Usuwanie jonów metali ze środowiska wodnego i ścieków stanowi trudne zadanie ze względu na ich zdolność do rozpuszczania w roztworach wodnych. Istnieje wiele przemysłowych procesów ich usuwania, a wśród nich można wymienić mechaniczne (filtracja ciśnieniowa, próżniowa, odśrodkowa, separacja membranowa, sedymentacja odśrodkowa i grawitacyjna), fizykochemiczne (wymiana jonowa, ekstrakcja, współstrącenie, flotacja, koagulacja, sorpcja,

odwrócona osmoza, ultrafiltracja, elektrodializa, elektroliza), chemiczne (utlenianie i redukcja, neutralizacja, strącanie chemiczne), biologiczne (oczyszczanie na złożach biologicznych osadem czynnym) [46-55]. Jednakże niektóre z tych metod są zbyt kosztowne, energochłonne, posiadają wady, mniej efektywne i niekiedy są uważane za niewykonalne, zwłaszcza jeśli zawartość jonów metali w ściekach czy wodach powierzchniowych mieści się w zakresie 1 - 100 mg/l [56-59]. Dodatkowo całkowite usunięcie metalu wiąże się zastosowaniem drogiej aparatury wymagającej serwisowania, z pochłanianiem dużej ilości odczynników chemicznych i energii, co prowadzi do kolejnych problemów środowiskowych związanych z utylizacją odpadów [60-62]. Co więcej, wiele metod nie nadaje się do zastosowania w małych gałęziach przemysłu [63]. Występowanie wielu ujemnych stron tych konwencjonalnych technik uzasadnia poszukiwanie innych zrównoważonych i proekologicznych metod oczyszczania.

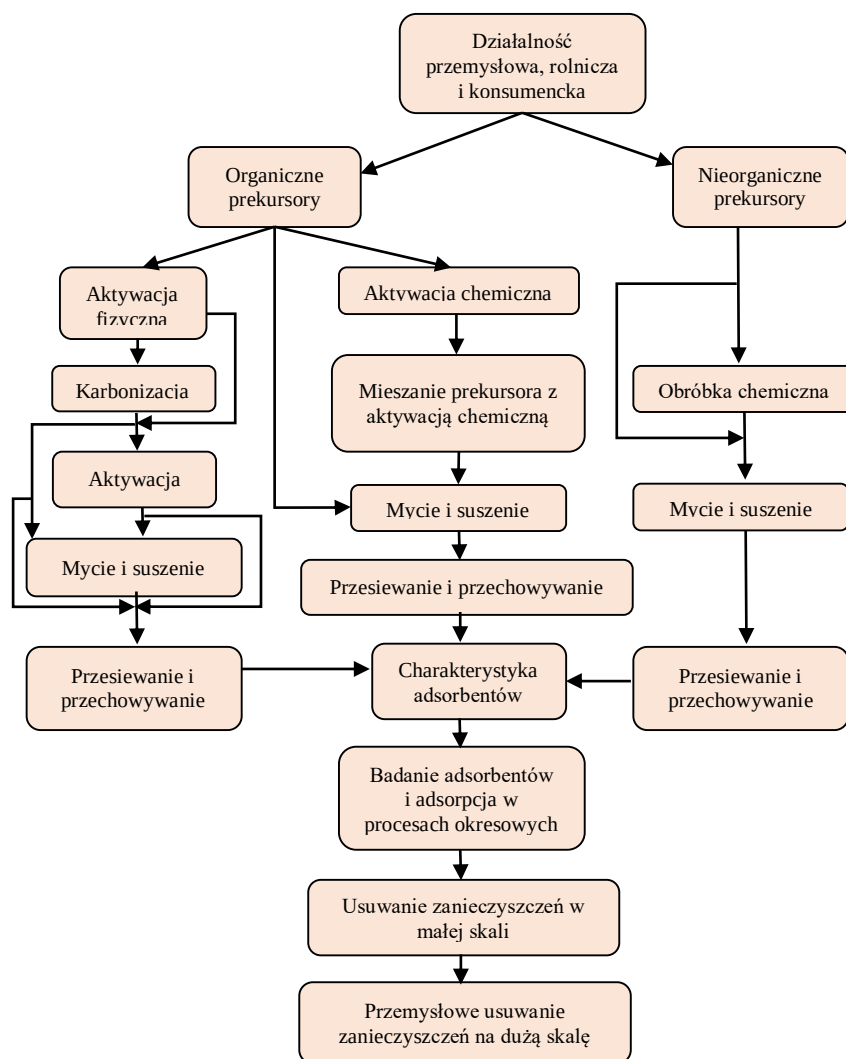
Oprócz wspomnianych wcześniej technik, poszukuje się nowych alternatywnych metod oczyszczania, które będą spełniać dzisiejsze wymagania technologiczne, ekonomiczne czy środowiskowe. W ciągu ostatnich lat coraz większe zainteresowanie dotyczy procesów adsorpcji i biosorpcji. Adsorpcja polega na wiązaniu różnych substancji na powierzchni materiału sorpcyjnego (np. węgla aktywnego, popiołu lotnego), natomiast biosorpcja jest odmianą adsorpcji wykorzystującą sorbenty pochodzenia biologicznego (np. odpady roślinne). Procesy te znajdują coraz szersze zastosowanie z powodu licznych korzyści takich jak: możliwość wykorzystania biomasy (w tym tanich materiałów odpadowych pochodzących z różnych gałęzi przemysłu) do usuwania metali ciężkich, wiązanie wielu jonów metali jednocześnie, wysoka efektywność procesu oraz jego niskie koszty (nie wymaga dużych nakładów inwestycyjnych), minimalizacja odpadów pochodzenia chemicznego lub biologicznego, możliwość stosowania w szerokim zakresie warunków procesu (temperatury, pH), oczyszczanie dużych ilości ścieków, brak potrzeby stosowania dodatkowych substancji chemicznych oraz drogiej i zaawansowanej aparatury, możliwość regeneracji biomasy, a także odzysku metali. Mechanizm procesów adsorpcyjnych opiera się na oddziaływaniach fizycznych, takich jak siły van der Waalsa, oraz chemicznych, w tym tworzeniu wiązań chemicznych między jonami metali a grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchni adsorbentu. Efektywność adsorpcji zależy od właściwości sorbentu, takich jak jego struktura porowata i obecność miejsc aktywnych, dawki sorbentu, a także od parametrów roztworu, takich jak pH czy stężenie jonów metali. Mechanizm biosorpcji obejmuje różne etapy, w tym sorpcję powierzchniową, wymianę jonową oraz kompleksowanie z grupami funkcyjnymi

obecnymi w strukturach biopolimerów, takich jak celuloza, chityna czy lignina. Grupy te, w tym karboksylowe, aminowe czy hydroksylowe, mają zdolność do wiązania kationów metali w roztworach wodnych. Efektywność biosorpcji zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj i dawka biosorbentu, jego modyfikacja oraz warunki procesowe, takie jak pH, stężenie jonów metali czy obecność innych jonów w roztworze. Często obserwuje się dwufazowy przebieg kinetyki: szybkie wiązanie powierzchniowe w pierwszych minutach, a następnie wolniejsze etapy dyfuzji w głąb sorbentu. W obu procesach istotne znaczenie mają grupy funkcyjne obecne na powierzchni sorbentów, które oddziałują z jonami metali. Zrozumienie mechanizmów adsorpcji i biosorpcji jest istotne dla optymalizacji procesów oczyszczania wód z metali ciężkich oraz projektowania efektywnych systemów sorpcyjnych [64, 65].

W literaturze można znaleźć wiele badań nad wykorzystaniem materiałów odpadowych pochodzących z różnych gałęzi przemysłu. Najczęściej wymienia się odpady pochodzenia naturalnego (węgiel, torf, drewno, trociny, chwasty, kora, resztki roślin, liście, itp.), odpady rolnicze (resztki warzyw i owoców, otręby pszenne, słoma, łuski sojowe, itp.), odpady przemysłowe lub produkty uboczne (wytłoki owocowe i warzywne, popiół lotny, żużel, osady ściekowe, pozostałości po fermentacji, resztki gastronomiczne, itp.) [64]. W zależności od rodzaju materiałów odpadowych, zawierają one wartościowe składniki, a tym samym różne grupy funkcyjne, które są zdolne do skutecznego wiązania jonów metali na drodze precypitacji, kompleksowania, chelatowania, adsorpcji fizycznej czy wymiany jonowej [65]. Na Rys. 2 przedstawiono ogólny schemat etapów procesu wytwarzania tanich adsorbentów i ich zastosowania do oczyszczania ścieków [66-68].

Poważnym zagrożeniem dla środowiska oraz wyzwaniem dla współczesnego świata jest problem zagospodarowania dużej liczby odpadów. Szacuje się obecnie, iż światowa populacja wytwarza rocznie ok. 2 miliardów ton odpadów komunalnych i tendencja jest nieustannie rosnąca [69]. Zgodnie z raportem GUS w Polsce w 2022 r. zebrano 13,42 milionów ton odpadów komunalnych, z czego do odzysku trafiło 61,1% - 8,199 mln ton (recykling – 26,7% - 3,585 mln ton, kompostowanie lub fermentacja – 14,2% - 1,899 mln ton, przekształcenie termiczne z odzyskiem energii - 20,2% - 2,714 mln ton), a pozostałe odpady trafiły na składowiska - 38,1% - 5,108 mln ton. Z gospodarstw domowych odebrano 11,6 mln ton odpadów, co stanowiło 86,3% wszystkich zebranych odpadów komunalnych [70]. Duża część odpadów jest wciąż składowana, co wiąże się z generowaniem kosztów, a procesy rozkładu niestety są długotrwałe, przyczyniają

się do wytwarzania dużych ilości gazów i toksycznych odcieków. Globalna emisja metanu (przyczyniającego się do powstawania zmian klimatu) ze składowisk odpadów wynosi ok. 15%, jednakże dokładne oszacowanie nie jest zadaniem łatwym [71, 72]. Mając te dane na uwadze, wprowadza się regulacje prawne nakazujące stopniową redukcję składowanych odpadów biodegradowalnych, a ostatecznym celem jest całkowity zakaz ich składowania. Działania takie mają na celu poszukiwanie nowych rozwiązań na ponowne wykorzystanie odpadów zgodnie z aktualnym trendem gospodarki o obiegu zamkniętym i gospodarki zrównoważonego rozwoju.



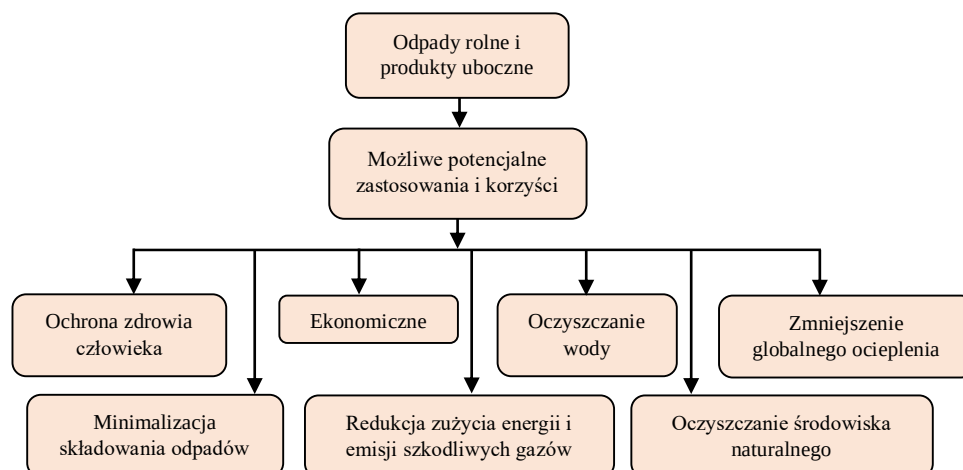
Rys. 2. Etapy postępowania procesowego tanich adsorbentów i ich zastosowania do oczyszczania ścieków.

Źródło: opracowanie na podstawie ref. [66-68]

W ostatnim czasie Ministerstwo Środowiska przyjęło strategię ekologiczną na najbliższe lata i opracowano plan polityki ekologicznej państwa 2030 – „strategia rozwoju w obszarze środowiska i gospodarki wodnej” (PEP2030). Jednym z celów jest wdrożenie pełnego odzysku odpadów na poziomie lokalnym zgodnie z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). Założenie to daje szansę na lepsze wykorzystanie i odzysk dostępnych zasobów materiałowych i energetycznych, ograniczenie ilości składowanych odpadów poprzez poszukiwanie rozwiązań na ich ponowne wykorzystanie. W sferze gospodarki wodno-ściekowej celem jest zagospodarowanie osadów ściekowych i wykorzystanie oczyszczonych ścieków jako wody technologicznej lub utrzymania zieleni miejskiej. Planem objęte jest również zagospodarowanie wód opadowych i roztopowych (recykling wody). Niezbędne są działania prowadzące do zrównoważonego i bardziej wydajnego wykorzystania zasobów, w takim kierunku, aby nieustanne zwiększanie poziomu konsumpcji nie przyczyniało się do zanieczyszczania środowiska, w tym wzrostu ilości powstających odpadów, przekroczeń poziomu zanieczyszczenia wód powierzchniowych (w tym morskich) czy przekraczania dopuszczalnych norm jakości powietrza. Na uwagę zwraca się fakt, że nieodpowiednia gospodarka odpadami wpływa na zmiany klimatu i zanieczyszczenia powietrza, bezpośrednio ingerując w wiele ekosystemów i gatunków zwierząt i roślin. Część odpadów można poddać procesom spalania lub przeznaczyć do recyklingu. Wśród najnowocześniejszych metod spalania na uwagę zasługuje technologia cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym, pozwalająca na znaczną redukcję masy odpadów oraz na odzysk energii z wykorzystaniem do produkcji ciepła lub energii elektrycznej. Można w ten sposób częściowo zastąpić energię wytwarzaną ze spalania węgla i innych paliw. Odzysk energii z odpadów i recykling wpływają na redukcję emisji gazów cieplarnianych i innych substancji. Wykorzystanie materiałów odpadowych pochodzących z recyklingu jest szansą na ograniczenie wydobycia i wytwarzania nowych materiałów i produktów. Wdrażanie nowych innowacyjnych technologii w zakresie postępowania z odpadami przekłada się na zmniejszenie negatywnego wpływu na klimat i środowisko [73].

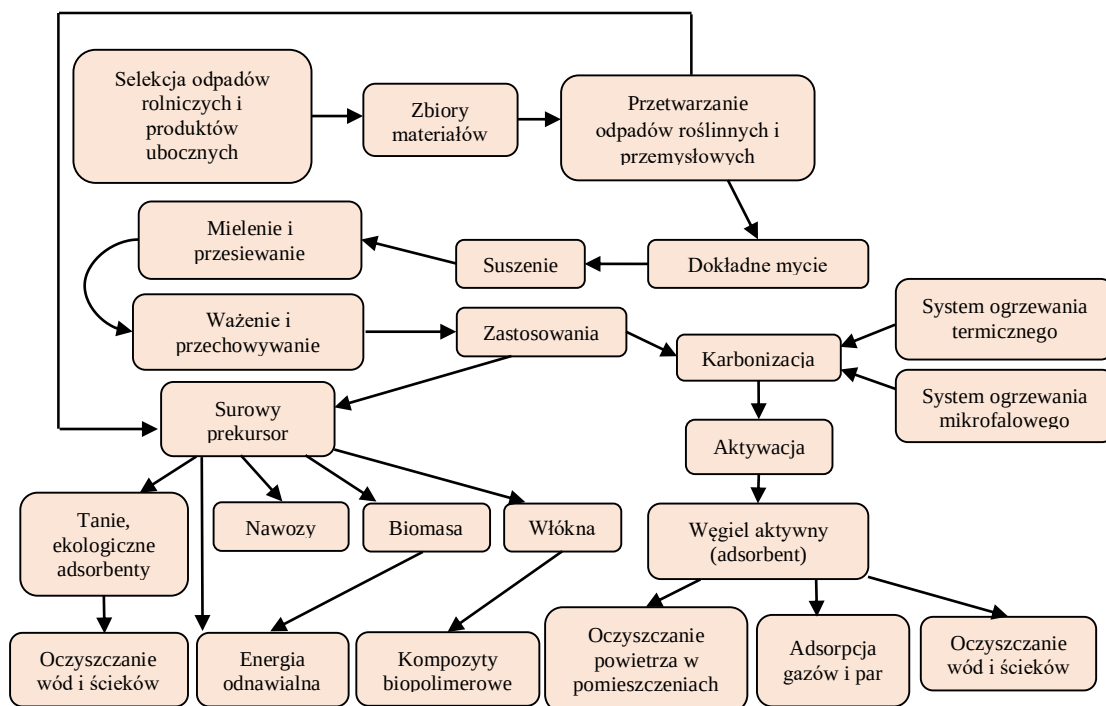
Komisja Europejska opracowała i 2 marca 2020 r. przyjęła nowy pakiet regulacji o wdrażaniu modelu gospodarki o obiegu zamkniętym jako część szerszej strategii Europejskiego Zielonego Ładu. Celem jest przejście od tradycyjnego, liniowego modelu gospodarczego (produkcja – konsumpcja – odpady) do modelu o obiegu zamkniętym, który stawia na ponowne wykorzystanie surowców i pożytecznych materiałów odpadowych, recykling, redukcję odpadów,

przedłużanie cyklu życia produktów oraz ponowne wprowadzanie na europejski rynek jako nowe produkty. Ustalenia dotyczą problemów ochrony środowiska o zasięgu międzynarodowym, w tym wpływ nieodpowiedniej gospodarki odpadami na emisje gazów cieplarnianych, zanieczyszczenie powietrza i zaśmiecanie ekosystemów, w tym morskiego. Zakres dotyczy również wprowadzenia obowiązkowych kryteriów dotyczących projektowania produktów (np. ich trwałości, możliwości naprawy czy recyklingu), zwiększenia odpowiedzialności producentów za cały cykl życia produktów, wsparcia dla innowacji i inwestycji w technologie umożliwiające efektywniejsze wykorzystanie zasobów, rozwoju systemów zbiórki, recyklingu oraz odzysku materiałów. Działania te mają wspomóc przedsiębiorców i konsumentów w okresie przechodzenia na system gospodarki o obiegu zamkniętym, w którym odpady stopniowo stają się zasobem wykorzystywanym w sposób zrównoważony. Następstwem zamkniętego obiegu cyklu życia materiałów odpadowych będzie zwiększenie recyklingu i ponownego użycia, co przyniesie korzyści gospodarce i przede wszystkim środowisku. Na Rys. 3 przedstawiono możliwe kierunki wykorzystania odpadów rolniczych i produktów ubocznych procesów przemysłowych. Maksymalne wykorzystanie wszystkich odpadów, surowców i produktów w obiegu zamkniętym sprzyja oszczędzaniu energii, zmniejszaniu negatywnych skutków występowania odpadów i zmniejszaniu emisji gazów cieplarnianych. Planowane działania związane są z całym cyklem życia produktów, począwszy od produkcji i konsumpcji, poprzez gospodarkę odpadami i rynek wtórny [74-77]. Rys. 4 wskazuje na możliwość recyklingu materiałów odpadowych jako surowców niewymagających dużego przetworzenia, a także mogących służyć jako adsorbenty do usuwania zanieczyszczeń.



Rys. 3. Ogólny diagram możliwego zastosowania odpadów rolnych i produktów ubocznych procesów przemysłowych.

Źródło: opracowanie na podstawie ref. [66-68]



Rys. 4. Ogólny schemat recyklingu odpadów rolnych i produktów ubocznych procesów przemysłowych.

Źródło: opracowanie na podstawie ref. [67, 68]

Ograniczenie ilości szkodliwych substancji oraz CO₂ emitowanych do środowiska naturalnego możliwe jest dzięki wykorzystaniu biomasy odpadowej do celów energetycznych. Materiały te jako alternatywne źródło energii są realnym rozwiązaniem, które jest już wykorzystywane przez wiele krajów na całym świecie. Obecnie biomasa odpadowa znajduje głównie zastosowanie w produkcji biopaliw w procesach konwersji mechanicznej, termochemicznej lub biochemicznej. Stanowią zrównoważone źródło paliwa, które może stopniowo zastępować wyczerpujące się zasoby paliw kopalnych i minimalizować ilość generowanych odpadów stałych i emisji gazów cieplarnianych. Z uwagi na to, że materiał biomasy jest zróżnicowany, a jego charakterystyka uzależniona jest od warunków klimatycznych panujących w danym regionie świata, należy poszukiwać optymalnych rozwiązań technologicznych w zakresie wykorzystania każdego rodzaju biomasy do oczyszczania środowiska wodnego z zanieczyszczeń, w tym metali ciężkich, jak również do konwersji na biopaliwa, a następnie na energię elektryczną i ciepło. Produkcja bioenergii z biomasy rolniczej ma pozytywny wpływ na środowisko naturalne, ale także generuje zyski w sferze gospodarczej i społecznej. Nowe technologie i rozwiązania oznaczają więcej miejsc pracy, ożywiają lokalną gospodarkę i zwiększają dochody rolników. Wykorzystanie biomasy odpadowej do produkcji

energii jest obiecującym kierunkiem rozwoju, gdzie stosowane technologie ograniczają emisję szkodliwych substancji do środowiska i są neutralne pod względem emisji CO₂ [78].

4.3.2. Cel rozprawy habilitacyjnej

Biorąc pod uwagę opisane powyżej aspekty związane zagrożeniami ekologicznymi, a także wytyczne Ministerstwa Środowiska zawarte między innymi w opracowaniu „Polityka ekologiczna państwa 2030 – strategia rozwoju w obszarze środowiska i gospodarki wodnej” – PEP2030 (sugerującym zapewnienie bezpieczeństwa ekologicznego Polski oraz wysokiej jakości życia dla wszystkich mieszkańców, a także w tym kontekście zalecającym ograniczanie ilości generowanych materiałów odpadowych, zagospodarowanie odpadów komunalnych ulegających biodegradacji), jak również politykę ekologiczną Polski w ramach Ramowej Konwencji ONZ w sprawie Zmian Klimatu (UNFCCC) z dnia 9 maja 1992 roku (Nowy Jork), zwanej także “Konwencją Klimatyczną” zobowiązującej do znacznej redukcji emisji gazów cieplarnianych, **celem naukowym przedstawionej rozprawy habilitacyjnej była ocena przydatności wybranych materiałów odpadowych pochodzenia roślinnego i przemysłowego w aspekcie usuwania jonów metali ze środowiska wodnego. Przedstawione prace badawcze wpisują się w założenia modelu gospodarki o obiegu zamkniętym i gospodarki zrównoważonego rozwoju.**

Wykorzystanie tego typu materiałów może przyczynić się do znacznego obniżenia ilości odpadów składowanych na wysypiskach, gdyż wiele z nich stanowi zasoby naturalne i odnawialne, mogące być przetworzonymi na nowe wartościowe materiały przyjazne środowisku naturalnemu. Po niewielkiej obróbce wstępnej lub nawet bez niej mogą być z powodzeniem stosowane do usuwania różnych zanieczyszczeń, w tym metali ciężkich ze środowiska wodnego i ścieków. Innym istotnym uzasadnieniem podjęcia niniejszej tematyki badawczej jest aspekt ekonomiczny. Stosowanie materiałów odpadowych jako adsorbentów wiąże się ze znaczną redukcją kosztów w porównaniu ze stosowaniem drogich adsorbentów komercyjnych używanych na skalę przemysłową, takich jak materiały syntetyczne, węgle aktywne i inne. Odpowiednie gospodarowanie odpadami może przybliżyć do osiągnięcia sytuacji zero odpadowej, a co się z tym wiąże redukcją kosztów związanych ze składowaniem odpadów.

Przedstawione wyniki badań mają dodatkowo aspekt poznawczy. Wykorzystanie materiałów odpadowych z różnych gałęzi przemysłu do usuwania zanieczyszczeń w postaci jonów metali ze środowiska wodnego jest tematyką poznaną i nadal podejmowaną w wielu pracach badawczych. Jednakże sposób i mechanizm wiązania poszczególnych jonów metali w roztworach wodnych przez wiele materiałów w procesach adsorpcji i biosorpcji nie został dotąd poznany i wymaga prowadzenia badań. Nieustannie obserwuje się nadmierne zanieczyszczanie środowiska naturalnego różnego rodzaju zanieczyszczeniami w wyniku działalności człowieka, dynamicznego rozwoju przemysłu, wprowadzania nowych technologii. Aby spowolnić ten proces lub zapobiec zanieczyszczaniu środowiska lądowego, wodnego czy powietrza wprowadzane są przez instytucje rządowe okresowo coraz nowsze przepisy legislacyjne dotyczące ograniczeń, zakazów, krótko- i długoterminowych celów, ale także zaleceń opracowywania i wdrażania nowych technologii pozwalających na skuteczniejsze zarządzanie gospodarką odpadami i ochronę środowiska przez ograniczenie emisji zanieczyszczeń. Wykorzystanie materiałów odpadowych z wielu gałęzi przemysłu jako adsorbentów jonów metali ze środowiska wodnego wpisuje się w tego rodzaju założenia i strategię działania.

4.3.3. Hipotezy badawcze

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury krajowej i zagranicznej stwierdzono, że badania podejmowane nad możliwościami zagospodarowania odpadów z różnych gałęzi przemysłu nie wyczerpały potrzeby podejmowania studiów nad właściwościami funkcjonalnymi materiałów odpadowych. W literaturze wciąż poświęca się uwagę aspektom oczyszczania wód z metali z uwagi na wciąż obecne zanieczyszczenie nimi. W związku z tym podczas planowania procedury badawczej została postawiona hipoteza zakładająca, że odpady przemysłu spożywczego, browarniczego, drzewnego, produkty uboczne spalania w oczyszczalni ścieków, produkty uboczne spalania biomasy odpadowej w elektrowni oraz węgle aktywne powstałe w wyniku karbonizacji sprasowanych peletów z odpadowych trocin sosnowych dzięki obecności aktywnych substancji chemicznych mogą być wartościowymi surowcami wtórnymi i mogą być wykorzystane jako alternatywne źródło sorbentów w procesach usuwania jonów metali ze środowiska wodnego. Stąd, mogą mieć zastosowanie przy poprawie jakości wody w różnych przemysłowych procesach takich jak oczyszczanie ścieków czy uzdatnianie wody.

Określona hipoteza wpłynęła na postawienie następujących hipotez szczegółowych:

H₁: Odpady przetwórstwa spożywczego (suszone wyłoki jeżyny (*Rubus* L.) oraz czarnego bzu (*Sambucus nigra*)) oraz odpady z przemysłu browarniczego (suszone wysłodziny browarniane) mogą efektywnie wiązać jony metali, takie jak Cu(II), Fe(III) czy Cd(II), w roztworach wodnych w wyniku procesów sorpcyjnych.

H₂: Produkty uboczne spalania komunalnych osadów ściekowych, takie jak popiół lotny, żużel oraz popiół lotny powstały w wyniku współspalania odpadów rolniczych (słonecznika) i drzewnych, wykazują zdolność do efektywnego wiązania jonów metali w roztworach wodnych (Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II)), a także jonów Li(I) i U(VI) w wodzie morskiej w wyniku procesów sorpcyjnych.

H₃: Węgiel aktywny uzyskany w wyniku karbonizacji sprasowanych peletów z trocin sosnowych, będących odpadem przemysłu drzewnego, jest zdolny do efektywnego wiązania jonów Cu(II) w roztworach wodnych w wyniku procesów sorpcyjnych.

4.3.4. Metodologia badań

Do badań przeprowadzonych w ramach powiązanych tematycznie opublikowanych prac głównego osiągnięcia habilitacyjnego (H1 – H11) wykorzystano odpady z wybranych gałęzi przemysłu:

- odpady z przemysłu spożywczego w postaci suszonych wyłoków jeżyny (*Rubus* L.),
- odpady z przemysłu spożywczego w postaci suszonych wyłoków czarnego bzu (*Sambucus nigra*),
- odpady z przemysłu browarniczego w postaci wysłodzin browarnianych,
- odpady w postaci popiołu i żużlu jako produktów ubocznych spalania komunalnych osadów ściekowych w technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym,
- odpady w postaci popiołu jako produktu ubocznego współspalania odpadów słonecznika (powstałych w wyniku przetwórstwa rolniczego) i odpadów drzewnych (powstałych w wyniku przetwórstwa w przemyśle drzewnym) w technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym,
- węgiel aktywny powstały w wyniku karbonizacji sprasowanych peletów z trocin sosnowych będących odpadem przemysłu drzewnego.

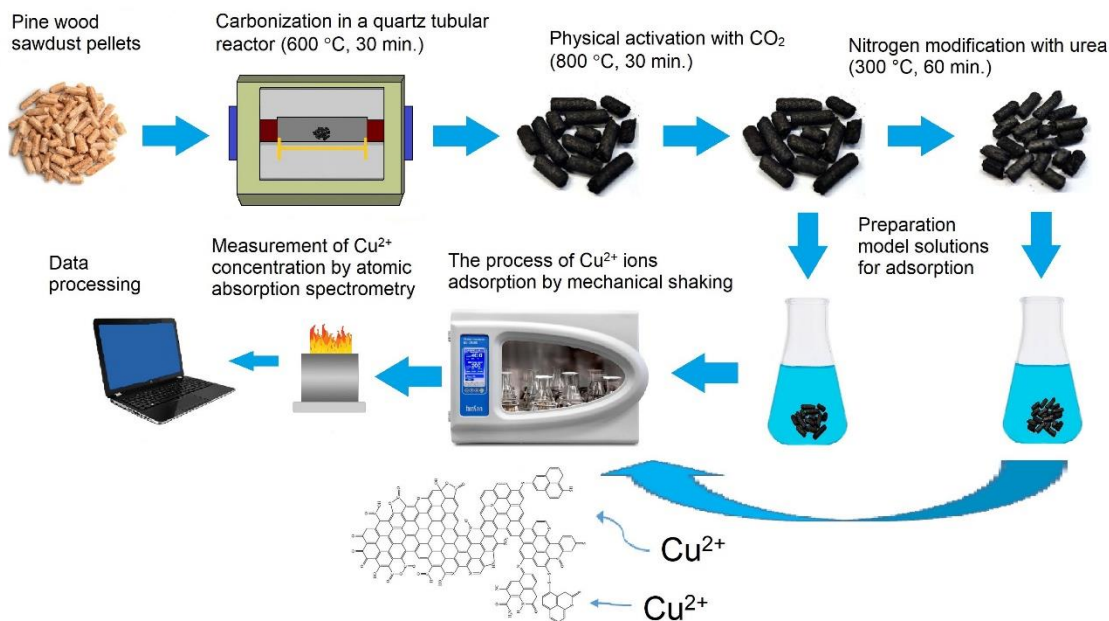
Do pozostałych badań prowadzonych przy współpracy z różnymi ośrodkami naukowymi i opublikowanych poza pracami głównego osiągnięcia habilitacyjnego (B1 – B14, C1 – C20, D1 – D33) wykorzystano odpady z następujących gałęzi przemysłu oraz adsorbenty syntetyczne:

- odpady z przemysłu spożywczego w postaci suszonych wyłoków agrestu (*Ribes uva-crispa* L.),
- odpady z przemysłu spożywczego w postaci suszonych wyłoków papryki (*Capsicum annuum* L.),
- zsyntetyzowane organiczne adsorbenty kompozytowe typu taninowego,
- hydroksyapatyt.

Przygotowanie materiałów do badań

Próbki biomasy odpadowej (jeżyna, czarny bez, wysłodziny browarniane, agrest, papryka) były suszone w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 60 °C do stałej masy, a następnie studzone w eksykatorze. W dalszej kolejności próbki porcjami rozdrabniano w blenderze i ręcznie przesiewano przez sita w celu wyselekcjonowania ziaren o średnicy mniejszej niż 0,212 mm. Przygotowane w ten sposób próbki wykorzystywano do analiz. Natomiast pozostałe frakcje rozdrabniano w młynku i ponownie przesiewano. Częstki mniejsze niż 0,212 mm dołączano do próbek po pierwszym przesianiu.

Odpady w postaci popiołu lotnego i żużlu wykorzystane w niniejszych badaniach pobierano ze zbiornika fluidalnego (Rys. 5) i przygotowywano zgodnie z polskimi normami PN-EN 14899:2006 i PN-EN 15002:2006. Próbki suszono w temperaturze 105 °C do stałej masy do uzyskania wilgotności < 0,2%. Następnie próbki były ręcznie przesiewane przez sita i cząstki o średnicy mniejszej niż 0,212 mm wykorzystywano do badań.



Rys. 6. Etapy przygotowywania próbek badawczych i procesu adsorpcji jonów Cu(II).
Źródło: publikacja [H11]

Charakterystyka materiałów adsorpcyjnych

Badania fizyko-chemiczne, mające na celu scharakteryzowanie materiałów adsorpcyjnych, zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu różnych metod badawczych, takich jak: oznaczanie składu granulometrycznego metodą przesiewową zgodnie z normą PN-C-97555.01, gęstość nasypowa zgodnie z normą PN-S-96035:1997, rozkład wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej, analiza morfologii próbek adsorbentów przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i składu pierwiastkowego przy użyciu dołączonego mikroanalizatora z dyspersją energii rentgenowskiej (EDS), analiza morfologii za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), analiza składu pierwiastkowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), analiza składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF), oznaczanie potencjału Zeta, analiza termogravimetryczna (TGA), oznaczanie powierzchni właściwej i średniej średnicy porów metodą Brunauera, Emmetta i Teller (BET), oznaczanie objętości porów metodą Barret, Joyner i Halenda (BJH), analiza struktury powierzchni z zastosowaniem osłabionego całkowitego odbicia z transformatą Fouriera w średniej podczerwieni (FT-IR ATR).

Badanie procesów adsorpcyjnych jonów metali

Badanie adsorpcji jonów metali na adsorbentach przeprowadzono metodą okresowego wytrząsania. Z roztworów wzorcowych poszczególnych metali (standardowe roztwory do spektroskopii absorpcji atomowej ASA) sporządzano roztwory podstawowe o stężeniu 1 g/dm^3 , przenosząc ilościowo zawartość ampulek do kolb miarowych o pojemności 1 dm^3 i uzupełniając wodą destylowaną do kreski. Z roztworów podstawowych poszczególnych metali pobierano porcje do sporządzenia roztworów wzorcowych o różnych stężeniach (np. 2, 4, 6, 10 mg/dm^3 i inne), które wykorzystywano do sporządzenia krzywej wzorcowej do pomiarów stężenia jonów metali metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) lub spektrometrii emisyjnej z mikrofalową plazmą azotową (MP-AES).

Z roztworu podstawowego określonego metalu o stężeniu 1 g/dm^3 pobierano pipetą automatyczną określoną ilość roztworu i przenoszono do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 . Później dodawano do kolby porcje wody destylowanej i dodając kroplami roztwory $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH oraz $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl ustalano pH początkowe roztworu w zakresie od 2 do 7. Następnie roztwory w kolbie uzupełniono wodą destylowaną do kreski i badano ostateczne pH początkowe roztworu wyjściowego o danym stężeniu metalu. W ten sposób przygotowywano roztwory wyjściowe o różnym pH początkowym w celu przeprowadzenia badań nad wpływem pH na adsorpcję metali. W przypadku badania wpływu stężenia jonów metalu na proces adsorpcji przygotowywano roztwory wyjściowe o różnych stężeniach metalu (np. 10, 20, 40, 60, 80, 100 mg/dm^3) przy różnych wartościach pH początkowego. Podczas badań wpływu naważki adsorbentu na wydajność adsorpcji stosowano różne ilości adsorbentów (np. w zakresie od 2,5 do 100 g/l) w danych warunkach pH i stężenia metalu w roztworze. W celu określenia wpływu czasu kontaktu faz wybierano najkorzystniejsze warunki procesu na podstawie wcześniejszych analiz i przeprowadzano badania w czasie od kilku minut nawet do 8 godzin. Wówczas po każdym określonym czasie zdejmowano kolejne kolbki z wytrząsarki i poddawano analizie na zawartość jonów metali.

Badania procesów adsorpcji polegały na tym, iż w kolbkach stożkowych o pojemności 50 cm^3 odważano na wadze analitycznej naważki adsorbentów z dokładnością $\pm 0,001 \text{ g}$, a następnie dodawano 20 cm^3 roztworów wyjściowych metalu o pH 2 – 7, a następnie zabezpieczono przed parowaniem za pomocą korków lub parafilmu. Kolbki z adsorbentami i roztworem wyjściowym umieszczano w uchwytach wytrząsarki i wytrząsano w określonym czasie

z prędkością 150 - 200 obr./min. Następnie zdejmowano kolbki z wytrząsarki, ich zawartość przenoszono do probówek wirówkowych, zamykano je parafilmem, a następnie wirowano przez 15 minut przy prędkości obrotowej 4000 obr./min. Z roztworów nad adsorbentem pobierano pipetą porcje do kolbek stożkowych. Stężenie jonów metalu w roztworach wyjściowych o pH 2 – 7 oraz w roztworach po adsorpcji badano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej z atomizacją w płomieniu acetylenowo – powietrznym (F-AAS) lub spektrometru emisyjnego z mikrofalową plazmą azotową (MP-AES). Aparaty obliczały stężenie metalu w badanych próbkach na podstawie krzywej wzorcowej wykreślonej z wprowadzonych wcześniej roztworów wzorcowych metalu. Potem badano pH równowagowe roztworów wyjściowych po adsorpcji. Próbkki adsorbentów po adsorpcji przenoszono ilościowo z probówek wirówkowych na sączki z bibuły filtracyjnej i przemywano porcjami wody destylowanej, a następnie suszono do stałej masy w temperaturze 60 °C (próbki biomasy) i 105 °C (próbki popiołu i żużłu). Po wysuszeniu próbki wraz z sączkami przechowywano w eksykatorze, aby później wykonać badania FT-IR, SEM. Na rysunku 7 przedstawiono schemat etapów postępowania zakresu przeprowadzonych badań. Podczas badań analizowano wpływ kilku czynników na proces adsorpcji takich jak: pH początkowe, stężenie początkowe metalu, wielkość naważki adsorbentu i czas kontaktu na granicy faz. Wszystkie związki chemiczne użyte w pracy badawczej były czyste do analiz. W badaniach stosowana była woda destylowana. Pomiary przeprowadzano w temperaturze pokojowej (23 ± 1 °C), pod ciśnieniem normalnym i wyniki przedstawiono jako wartości średnie z trzech powtórzeń. Wydajność adsorpcji A [%] i pojemność adsorpcyjną q_e [mg/g] obliczano odpowiednio zgodnie z równaniami (1) i (2):

$$A = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

gdzie: C_0 i C_e [mg/dm³] - odpowiednio stężenia początkowe i równowagowe jonu metalu, V [dm³] - objętość roztworu, m [g] - masa adsorbentu.

Kinetyka adsorpcji jonów metali

W procesach prowadzenia adsorpcji istotne jest określenie zmian szybkości procesu adsorpcji jonów metali w czasie w zależności od różnych czynników. Słuszne więc wydaje się wykorzystanie równania kinetycznego wykazującego zależność pomiędzy stężeniem adsorbentu

a szybkością procesu. W związku z tym, w celu określenia szybkości procesu adsorpcji jonów metali na adsorbentach odpadowych, zastosowano modele kinetyczne w postaci modelu pseudo-pierwszego rzędu oraz pseudo-drugiego rzędu.

Model pseudo-pierwszego rzędu, zaproponowany przez Lagergrena w 1898 r., służy do określenia szybkości adsorpcji proporcjonalnej do różnicy pomiędzy równowagowym i chwilowym stężeniem adsorbentu zaadsorbowanego na adsorbencie zgodnie z równaniem (3):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

gdzie: q_t [mg/g] - ilość jonów metalu zaadsorbowanych w dowolnym czasie t [min.]; q_e [mg/g] - maksymalna ilość jonów metalu zaadsorbowanych na masę adsorbentu w stanie równowadze; k_1 [1/min.] - stała szybkości adsorpcji pseudo-pierwszego rzędu.

Model pseudo-drugiego rzędu, zaproponowany przez Ho w 1995 r., wykazuje zależność iż szybkość zajmowania dostępnych miejsc aktywnych przez adsorbat jest wprost proporcjonalna do kwadratu liczby miejsc niezajętych zgodnie z równaniem (4):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

gdzie: k_2 [g/(mg min.)) - stała szybkości adsorpcji pseudo-drugiego rzędu.

W celu określenia mechanizmu kontrolującego kinetykę procesu adsorpcji wykorzystano model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej zaproponowany przez Webera-Morrisa w 1963 r. zgodny z równaniem (5):

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (5)$$

gdzie: q_t [mg/g] – ilość zaadsorbowanych jonów metalu w czasie t [min.], k_{id} [mg/g/min^{0.5}] - stała szybkości dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej, $t^{0.5}$ - pierwiastek kwadratowy z czasu [min^{0.5}], C [mg/g] – stała wprost proporcjonalna do grubości warstwy granicznej.

W przypadku, gdy zależność $q_t = f(t^{0.5})$ przechodzi przez początek układu współrzędnych ($C = 0$) i przybiera kształt prostoliniowy, wtedy dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa kontroluje proces adsorpcji. W momencie gdy ta zależność nie przechodzi przez początek układu współrzędnych ($C \neq 0$), wówczas dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa bierze udział w procesie adsorpcji, jednakże nie kontroluje jej szybkości. W przypadku, gdy zależność $q_t = f(t^{0.5})$ jest wieloliniowa, wówczas dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa informuje o dwu lub wieloetapowym procesie adsorpcji. W pierwszym etapie następuje dyfuzja jonów metalu do zewnętrznej powierzchni adsorbentu w roztworze. W drugim etapie dyfuzja limituje szybkość procesu adsorpcji. W trzecim etapie następuje osiągnięcie stanu równowagi procesu.

Stan równowagi adsorpcji

Istotną częścią badań procesu adsorpcji jest analiza interakcji pomiędzy jonami metali a adsorbentem w stanie równowagi. W tym celu badania równowagi procesu adsorpcji dla tego układu w różnych warunkach eksperymentalnych wykonano przy wykorzystaniu modeli izoterm Langmuira i Freundlicha. Model izoterm Langmuira zakłada, iż process adsorpcji odbywa się w centrach aktywnych w warstwie monomolekularnej, gdzie jedna cząstka może być zaadsorbowana przez jedno centrum aktywne i brak jest wzajemnego oddziaływania cząsteczek zaadsorbowanych. Model izoterm przyjmuje postać równania (6):

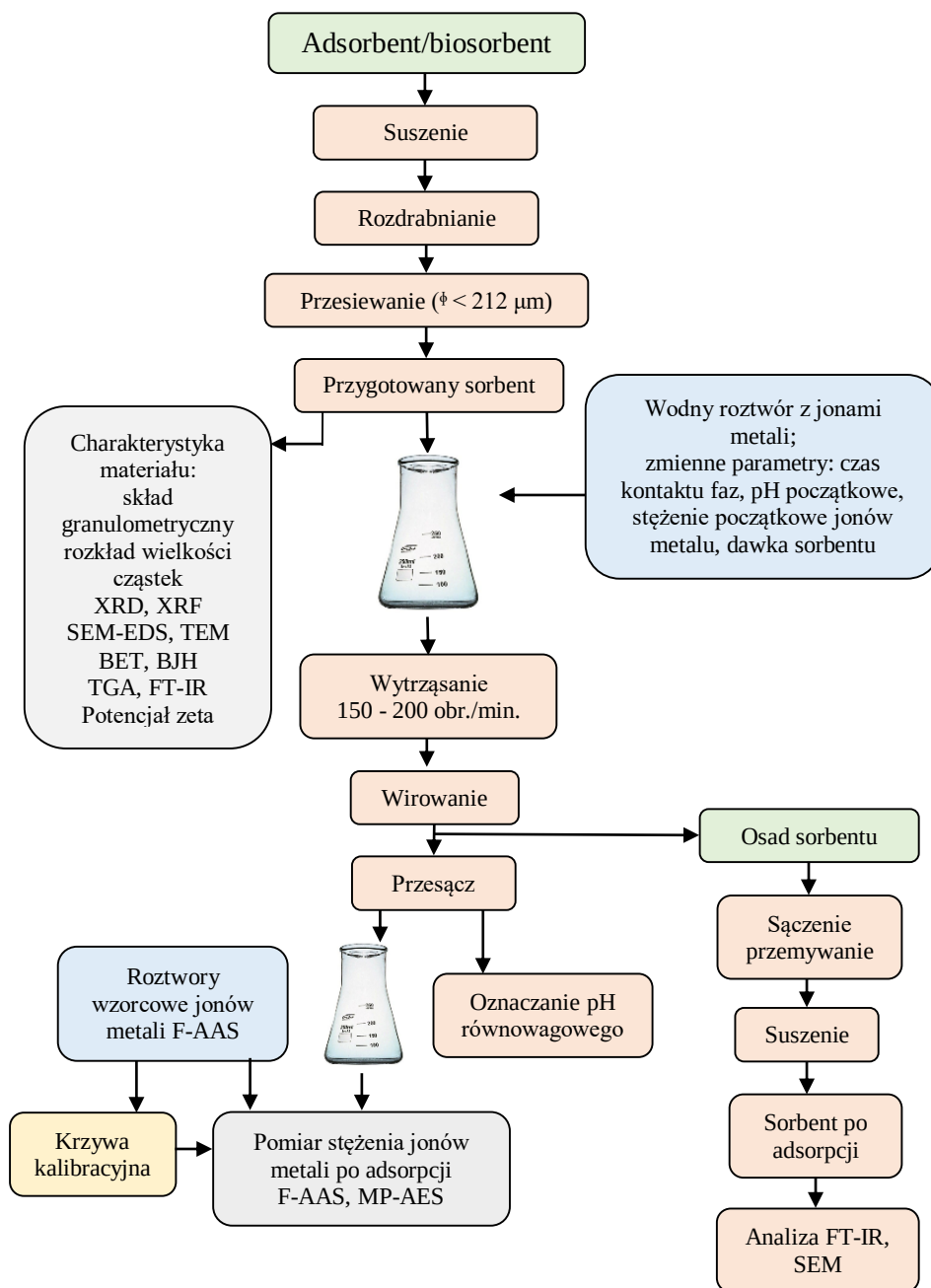
$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

gdzie: q_{max} [mg/g] - maksymalna monowarstwowa pojemność adsorpcyjna, K_L - stała Langmuira związana z energią adsorpcji, C_e [mg/L] - stężenie równowagowe po procesie adsorpcji.

Model izoterm Freundlicha zakłada, iż centra aktywne nie są energetycznie jednorodne, a process adsorpcji zachodzi na powierzchniach heterogenicznych. Model izoterm zapisuje się w postaci równania (7):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

gdzie: K_F [mg/g (L/mg)^{1/n}] - stała Freundlicha związana z pojemnością adsorpcyjną, $1/n$ - intensywność adsorpcji.



Rys. 7. Schemat zakresu prowadzonych badań.

Źródło: opracowanie własne

4.3.5. Omówienie najważniejszych wyników z prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

Zanieczyszczenie środowiska wodnego jest jednym z największych wyzwań współczesnej cywilizacji. Przemysłowe oczyszczanie obejmuje wiele technik, które w wielu przypadkach są bardzo kosztowne i energochłonne. Świat nauki i przemysłu zaczął poszukiwania w kierunku alternatywnych rozwiązań będących jednocześnie tańszymi, ekologicznymi, mniej energochłonnymi i nie wymagających skomplikowanych operacji technologicznych. Największe zainteresowanie jest skupione wokół procesów adsorpcyjnych i biosorpcyjnych. Obecnie wykorzystuje się wiele sorbentów pochodzenia nieorganicznego (np. sita molekularne [79], żele krzemionkowe [80], zeolity [81], tlenek glinu [82], itp.) i organicznego (np. węgle aktywne [83–85], nanorurki węglowe [86], uporządkowane węgle mezoporowate [87], sorbenty pochodzenia roślinnego [88], itp.). Interesujące perspektywy otwierają się przed materiałami odpadowymi pochodzenia roślinnego i przemysłowego, zwłaszcza w obecnym czasie, kiedy nadmiar produkowanych odpadów lub nieodpowiednia gospodarka odpadami są właściwie problemem globalnym. W literaturze można znaleźć coraz więcej doniesień na temat wykorzystania materiałów odpadowych jako adsorbentów do usuwania metali czy innych zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Niewątpliwie dużą ich zaletą jest niski koszt dzięki ogólnej dostępności w przyrodzie czy możliwości wykorzystania produktów ubocznych procesów produkcyjnych. Surowce naturalne, dostępne regionalnie odpady roślinne, rolnicze i produkty uboczne procesów przemysłowych jako adsorbenty do usuwania metali ze ścieków dają wiele korzyści, w tym możliwość osiągnięcia stanu ‘zero waste’ i gospodarki o obiegu zamkniętym [89]. Aby być konkurencyjnym w stosunku do syntetycznych komercyjnych adsorbentów, materiały odpadowe powinny charakteryzować się odpowiednio wysoką wydajnością adsorpcji i pojemnością adsorpcyjną. Stąd powinny wykazywać stabilność chemiczną i termiczną, wytrzymałość mechaniczną, wysoką selektywność umożliwiającą szybką separację, zdolność do regeneracji, niską rozpuszczalność w cieczach, dobre właściwości transferowe i kinetyczne [90].

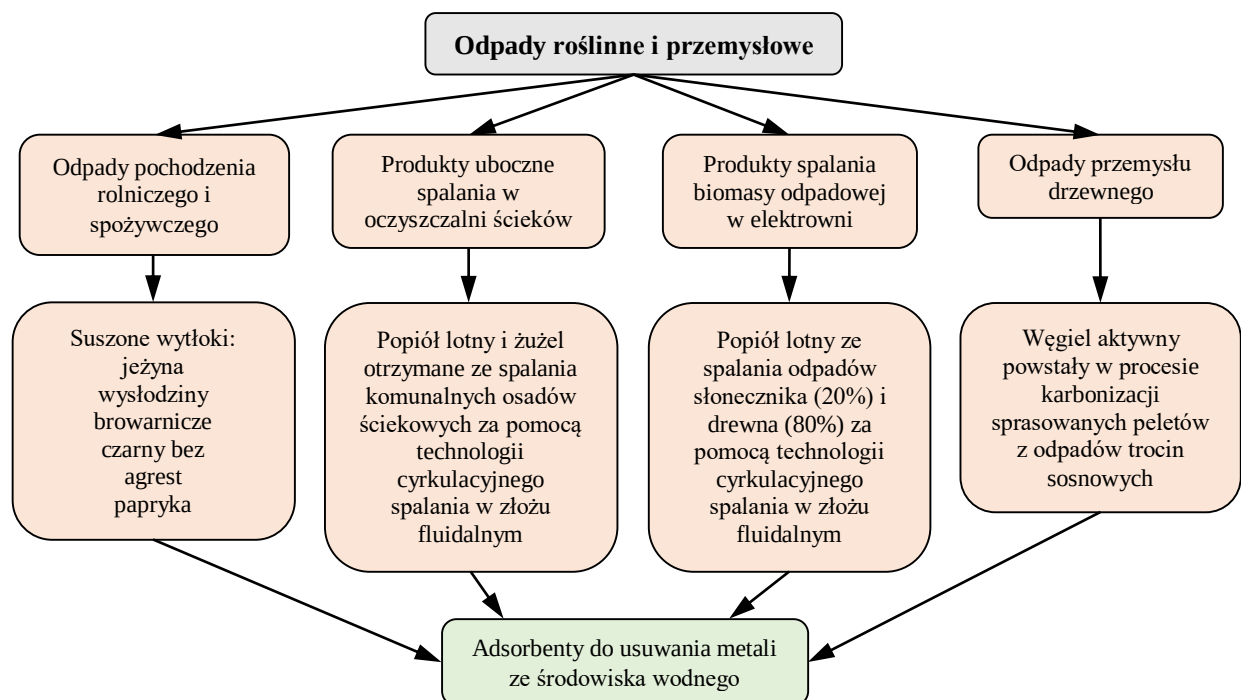
Zastosowanie odpadów roślinnych, rolniczych i produktów ubocznych procesów przemysłowych jako tanich adsorbentów do usuwania metali ze środowiska wodnego znajduje uzasadnienie potwierdzone publikowanymi wynikami badań. Wśród badanych odpadów wykorzystanych jako biosorbenty przez wielu autorów można przytoczyć następujące przykłady: wytloki jabłkowe, słoma pszenna [91], skórka jabłka [92], słoma pszenna, kolby kukurydzy, łuska

jęczmienna [93], łodygi kukurydzy [94], odpady celulozowe [95], skórka banana [96], skórka pomarańczy [97], odpady herbaty [98], turecka kawa, łupiny orzecha włoskiego [99], łupina orzecha kokosowego [100], rdzeń kokosa [101], łupiny orzecha pekan [102], łupiny orzecha, fusy kawy [103], łuski orzeszków ziemnych [104], łuska ryżowa [105], kiść owoców palmowych [106], trociny [107], zrębki [108], kora [109], rdzeń bagassy [110], rośliny wodne [111] i inne. Do korzyści płynących z wykorzystania biomasy należą łatwość obsługi, brak konieczności skomplikowanego przetwarzania i przygotowywania biosorbentów, brak toksyczności lub niski jej poziom, w wielu przypadkach wysoka zdolność adsorpcyjna i selektywna adsorpcja jonów metali, niski koszt biosorbentów, łatwa dostępność w najbliższym regionie, możliwość regeneracji i ponownego wykorzystania, niskie zużycie energii czy brak emisji szkodliwych gazów do atmosfery. Mimo wielu korzyści wykorzystanie surowej biomasy odpadowej jako biosorbentu może mieć również negatywne skutki. Niektóre naturalne odpady uzyskują niską wydajność adsorpcji, co wymaga zabiegów modyfikacji chemicznej lub fizycznej powierzchni sorbentu. Dodatkowo może występować większe chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT) i ogólny węgiel organiczny (OWO) ze względu na obecność wolnych rozpuszczalnych związków organicznych w materiałach roślinnych. Zmniejszenie zawartości tlenu w wodzie może wynikać ze wzrostu ChZT, BZT i OWO i może stanowić zagrożenie dla organizmów wodnych. Stąd w wielu przypadkach odpady roślinne wymagają modyfikacji lub przetworzenia przed wykorzystaniem do adsorpcji metali [112].

Produkty uboczne procesów przemysłowych wykazują często zdolność adsorpcyjną w stosunku do jonów metali w roztworach wodnych. Odpady produkcyjne często są składowane zamiast być wykorzystanym w użyteczny sposób w innych procesach. Pozytywną ich cechą jest fakt, że są łatwo dostępne i koszty są niskie. Nieopłacalne jest obecnie składowanie odpadów poprodukcyjnych, stąd publikowanych jest wiele prac na temat ich potencjalnych zastosowań. Przykładami przemysłowych produktów ubocznych, które zostały zbadane pod kątem ich zdolności adsorpcyjnych mogą być osad wielkopiecowy [113], odpady szlamu, lignina – odpad łągu czarnego z przemysłu papierniczego [114], muł czerwony [115] i wiele innych.

Badania prowadzone w ramach realizowanej rozprawy habilitacyjnej koncentrowały się na wykorzystaniu wybranych odpadów roślinnych i przemysłowych powstałych w wyniku przeprowadzanych procesów produkcyjnych do wykazania możliwości usuwania jonów metali z roztworów wodnych na drodze adsorpcyjnej. W tym celu wykorzystane zostały odpady

po pochodzenia rolniczego i spożywczego, produkty uboczne oczyszczania ścieków, produkty spalania biomasy odpadowej w elektrowni czy odpady przemysłu drzewnego (Rys. 8).



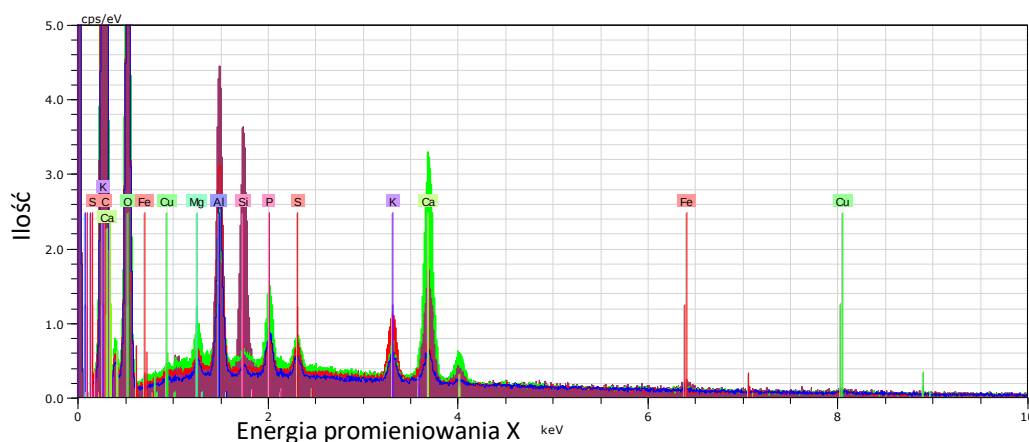
Rys. 8. Materiały odpadowe wykorzystane w procesach adsorpcji jonów metali.

Źródło: opracowanie własne

Przeprowadzone prace badawcze nie wnoszą nowych rozwiązań w zakresie wykorzystania metod badawczych, ponieważ są one znane i powszechnie stosowane w wielu ośrodkach badawczo-naukowych. Jednakże należy podkreślić, iż nowością niniejszego opracowania jest wykorzystanie po raz pierwszy lokalnie dostępnych na terenie Rzeczypospolitej Polskiej odpadów z różnych gałęzi przemysłu, które wykorzystano w procesach sorpcyjnych do usuwania wybranych jonów metali ze środowiska wodnego. Zaprezentowane prace mogą być źródłem do próby praktycznego zastosowania badanych lokalnych odpadów w procesach oczyszczania wód i ścieków w Polsce i za granicą. Korzyścią pośrednią może być dodatkowo odzysk metali. Wstępne badania literaturowe potwierdziły, iż w momencie podjęcia prac badawczych nie znaleziono w żadnych publikacjach wyników uzyskanych w niniejszym osiągnięciu naukowym.

Początkowe badania realizowane w ramach rozprawy habilitacyjnej skupiały się na wykorzystaniu wybranych odpadów roślinnych przemysłu spożywczego oraz ocenie ich zdolności sorpcyjnych względem metali ciężkich Cu(II), Cd(II) i Fe(III). W publikacji [H1] przedstawione

zostały badania dotyczące wykorzystania suszonych wyłoków jeżyny (*Rubus L.*) do procesów adsorpcyjnych jonów Cu(II) w roztworach wodnych. Materiał wyjściowy poddano procesom rozdrabniania mechanicznego, przesiewania i rozdzielania biomasy na różne frakcje o wielkości ziaren $\varphi < 0,212$ mm, $0,212 \div 0,3$ mm, $0,3 \div 0,5$ mm. Następnie suszono w temperaturze 60 °C i przechowywano w eksykatorze. Na początku zbadano właściwości chemiczne i fizyczne badanego materiału kilkoma metodami. Skład pierwiastkowy wraz z mapowaniem rozkładu intensywności pierwiastków określono metodą SEM-EDX, dzięki czemu wykazano obecność pierwiastków C, O, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Fe i Cu (Rys. 9). Największe ilości stanowią pierwiastki węgiel (44,1%) i tlen (49,6%), co jest charakterystyczne dla materii organicznej, a także zaobserwowano odmienny rozkład poszczególnych pierwiastków.

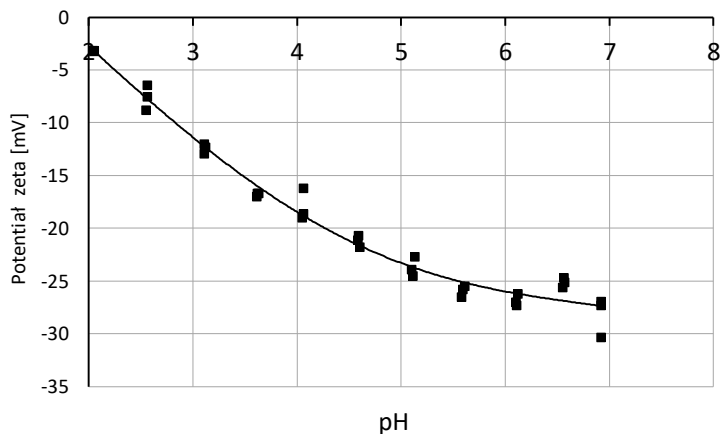


Rys. 9. Widmo SEM-EDX wyłoków jeżyny.

Źródło: publikacja [H1]

Przeprowadzono analizę BET i wyznaczono niskotemperaturowe izotermy adsorpcji i desorpcji BET oraz parametry takie jak: powierzchnia właściwa ($S_{\text{BET}} = 0,193 \text{ m}^2/\text{g}$), skumulowana objętość porów adsorpcji ($V = 0,000152 \text{ cm}^3/\text{g}$), skumulowana objętość porów desorpcji ($V = 0,000208 \text{ cm}^3/\text{g}$), adsorpcyjna średnica porów (10,266 nm), desorpcyjna średnica porów (11,0427 nm). Izotermy adsorpcji i desorpcji odpowiadają modelowi adsorpcji typu II. Płaska część krzywej jest związana z tworzeniem się monowarstwy. W biomacie zidentyfikowano pory o średnicy w zakresie od 2,0 do 50 nm, co oznacza, że zakwalifikowano je do grupy mezoporów [116]. Analizę termogravimetryczną przeprowadzono w temperaturze od 29 do 600 °C. W wyniku tych pomiarów zaobserwowano stopniową utratę masy materiału biomasowego wraz ze wzrostem temperatury. W wyniku interpretacji stwierdzono, iż w poszczególnych etapach dochodziło do

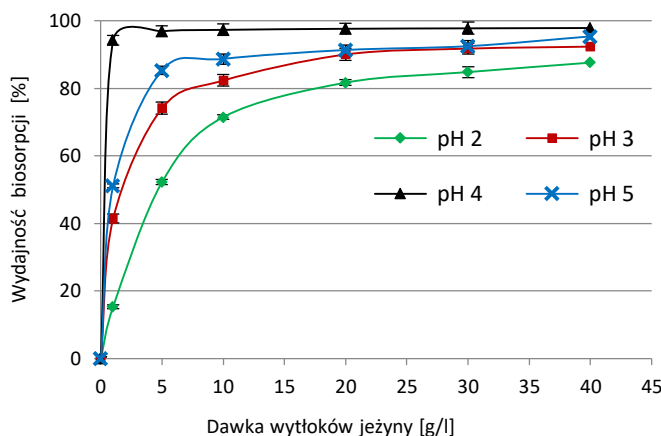
odparowania zaadsorbowanej wody z próbki wytlóków, odparowania substancji lotnych (np. CO₂) czy rozkładu lipidów, węglowodanów i białek. Na podstawie analizy elektrokinetycznego potencjału zeta wykazano, iż ładunek elektrostatyczny nie osiągnął punktu izoelektrycznego (IEP), a poniżej IEP przyjmował jedynie wartości ujemne (Rys. 10).



Rys. 10. Zależność potencjału zeta od równowagowego pH.

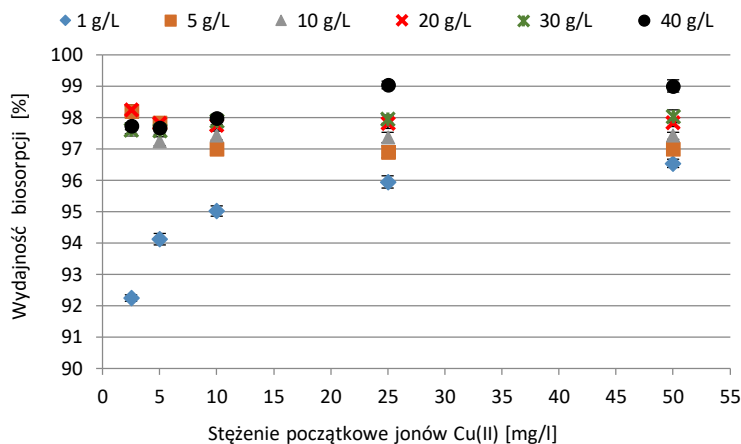
Źródło: publikacja [H1]

Następne badania skupiały się na analizie procesów adsorpcji jonów Cu(II) w roztworach wodnych i takie czynniki jak dawka biosorbentu, początkowe stężenie jonów Cu(II), początkowe i równowagowe pH badanych roztworów oraz czas kontaktu były brane pod uwagę. Badania wpływu dawki jeżyny na efektywność biosorpcji jonów Cu(II) przeprowadzono w następujących warunkach: początkowe stężenie jonów Cu(II) 10,0 mg/l, początkowe pH 2 - 5, prędkość obrotowa 150 obr/min, $T = 23 \pm 1$ °C, czas kontaktu 60 min. W czasie pierwszych 5 minut odnotowywano szybki wzrost adsorpcji Cu(II) i maksymalne parametry uzyskano przy dawce 40 g/l następująco: 87,7% (pH 2), 92,5% (pH 3), 97,98% (pH 4), 95,4% (pH 5) (Rys. 11). Dalsze zwiększanie dawki jeżyny nie było konieczne, gdyż nie zaobserwowano dalszej poprawy. Ponadto pojemność sorpcyjna spadała przy wszystkich wartościach pH z 9,43 mg/g (dawka 1 g/l, pH 4) do 0,22 mg/g (dawka 40 g/l, pH 2). Parametr ten był najwyższy przy najmniejszych dawkach (1 g/l), natomiast adsorpcja Cu(II) była najniższa, co mogło oznaczać osiągnięcie stanu nasycenia. Spadek pojemności biosorpcji w kolejnych reakcjach można przypisać agregacji lub nakładaniu się miejsc aktywnych, co skutkuje zmniejszeniem całkowitej powierzchni biosorbentu. Przy dużych dawkach sorbentu dostępna ilość jonów Cu(II) jest niewystarczająca do pokrycia wszystkich miejsc aktywnych biosorbentu, co zwykle skutkuje niską pojemnością sorpcyjną.



Rys. 11. Wpływ dawki wyłoków jeżyny na efektywność biosorpcji jonów Cu(II) ($C_0 = 10 \text{ mg/l}$, pH 2 - 5, czas kontaktu 60 min.).
Źródło: publikacja [H1]

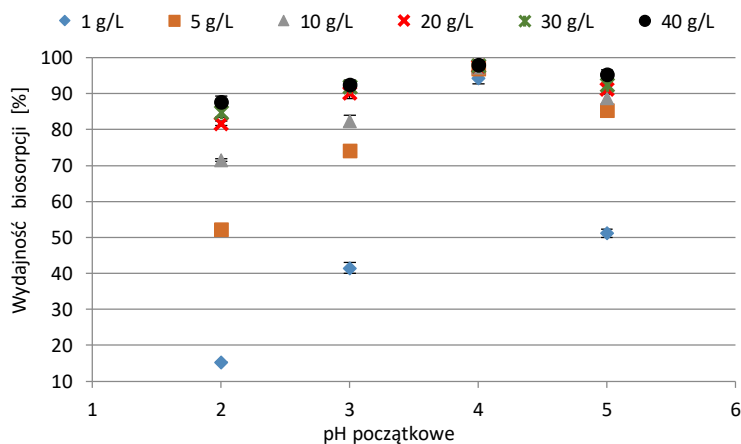
Wpływ stężenia początkowego jonów Cu(II) na proces sorpcyjny przedstawiono na Rys. 12. Wzrost efektywności adsorpcji zaobserwowano w przypadku dawek sorbentu 1 g/l i 40 g/l. W pozostałych przypadkach nie było tendencji wzrostowej ani spadkowej, a wyniki pozostały stabilne (96,9 – 98,2%) w zakresie od 2,5 do 50 mg/l. Już najmniejsze stężenie 2,5 mg/l (przy pH 4) było wystarczające do zainicjowania wymiany jonowej na granicy faz wodnej i stałej, a adsorpcja osiągnęła poziom powyżej 90%. Prawdopodobnie zachodził proces wewnątrzcząsteczkowej dyfuzji jonów Cu(II) na powierzchni biomasy. Największe usunięcie wynoszące 99% uzyskano dla dawki sorbentu 40 g/l i stężeń początkowych 25 i 50 g/l (pH 4). Ponadto zaobserwowano stały wzrost pojemności adsorpcyjnej w zakresie od wartości minimalnych (0,06 – 2,3 mg/g) do wartości maksymalnej wynoszącej 48,3 mg/g. Wyniki badań wskazują, iż stężenie początkowe jonów Cu(II) wpływa na nasycenie powierzchni wyłoków jeżynowych.



Rys. 12. Wpływ stężenia początkowego jonów Cu(II) na efektywność biosorpcji (stężenie początkowe Cu(II) 2,5 - 50 mg/l, dawka adsorbentu 1 - 40 g/l, pH 4, czas kontaktu 60 min.).

Źródło: publikacja [H1]

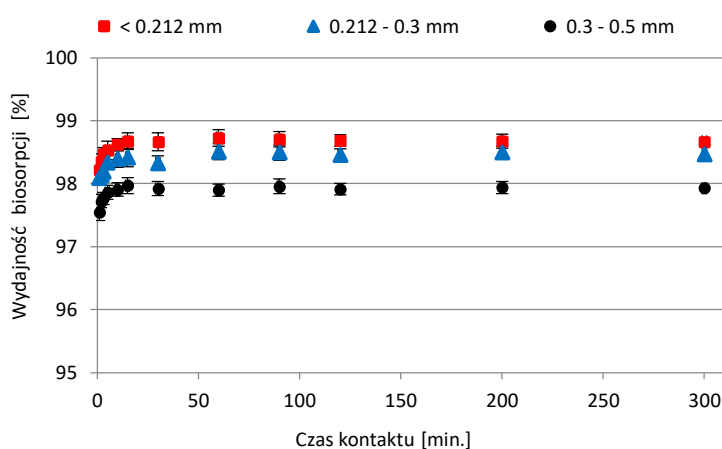
Wpływ pH początkowego na efektywność procesu przedstawiono na Rys. 13. Najlepsze rezultaty uzyskano przy pH 4 dla dawek biosorbentu 1 g/l (94,3%), 5 g/l (97%), 10 g/l (97,4%), 20 g/l (97,7%), 30 g/l (97,9%), 40 g/l (97,98%). Natomiast największe wartości pojemności sorpcyjnej przy pH 4 były następujące: 9,4 mg/g (dawka sorbentu 1 g/l), 1,94 mg/g (5 g/l), 0,97 mg/g (10 g/l), 0,49 mg/g (20 g/l), 0,33 mg/g (30 g/l), 0,24 mg/g (40 g/l). Analiza uzyskanych wyników zasugerowała, iż najprawdopodobniej za wiązanie jonów Cu(II) odpowiadał mechanizm wymiany jonowej kationowej, co znalazło również potwierdzenie w literaturze [117-121].



Rys. 13. Wpływ pH początkowego roztworu wyjściowego Cu(II) na efektywność biosorpcji (stężenie początkowe Cu(II) 10 mg/l, dawka adsorbentu 1 - 40 g/l, pH 2 - 5, czas kontaktu 60 min.).

Źródło: publikacja [H1]

Badania wpływu czasu kontaktu na biosorpcję przy użyciu różnych wielkości ziaren sorbentu zaprezentowano na Rys. 14. Uzyskane wyniki potwierdziły doniesienia literaturowe i najlepszą skuteczność adsorpcji uzyskano dla biomasy o najmniejszej średnicy cząstek ($\varphi < 0,212$ mm). Maksymalną sorpcję uzyskano w ciągu pierwszych 15 minut procesu, a do 300 minut nie zaobserwowano znaczących zmian. Wyniki były następujące: $\varphi < 0,212$ mm (98,7%), 0,212 - 0,3 mm (98,5%), 0,3 - 0,5 mm (97,9%). Możliwy mechanizm sorpcji mógł obejmować wymianę jonową, chemisorpcję i przyciąganie elektrostatyczne. Równowaga procesu osiągnięta była stopniowo poprzez zajęcie centrów aktywnych przez kationy metalu [122-124].

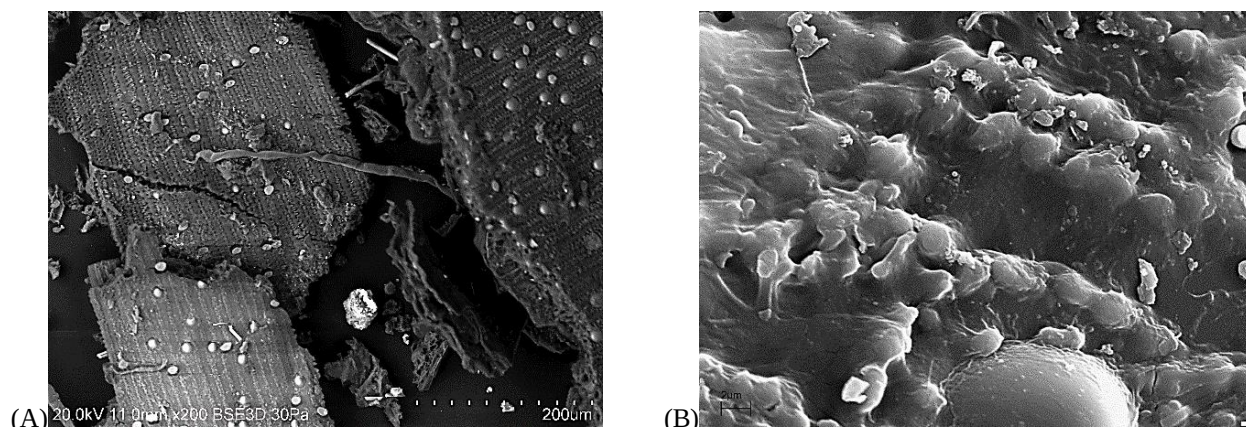


Rys. 14. Wpływ czasu kontaktu na skuteczność usuwania jonów Cu(II) w zależności od wielkości cząstek jeżyny (stężenie początkowe Cu(II) 10 mg/l, pH 4, dawka adsorbentu 40 g/l).
Źródło: publikacja [H1]

Analiza FT-IR wykazała zmiany intensywności pasm oraz niewielkie przesunięcia pików, co może świadczyć o wiązaniu jonów Cu(II). Analiza procesu wykazała, że model pseudo-drugiego rzędu i model Langmuira lepiej pasują do danych eksperymentalnych. Podsumowując, należy stwierdzić, że wytloki jeżyny posiadają zdolność usuwania jonów Cu(II) z dużą wydajnością procesu i postawiona hipoteza badawcza została potwierdzona. Uzyskane wyniki badań mogą być realnym rozwiązaniem dla przemysłowego wykorzystania tych odpadów do oczyszczania wody, co wpisuje się w aktualne światowe trendy w zakresie zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym.

W publikacjach [H2] i [H3] przedstawiono badania dotyczące wykorzystania wysłodzin browarnianych, odpadów powstałych podczas produkcji piwa w przemyśle browarniczym, w procesach usuwania jonów Cu(II) i Cd(II) z roztworów wodnych. Osady browarniane zebrane

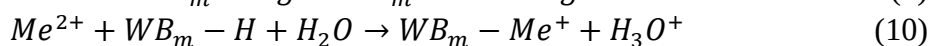
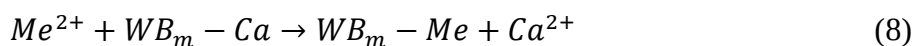
z procesu produkcyjnego stanowiły mokrą biomasę, stąd były suszone w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 60 °C do stałej masy, a następnie umieszczone w pojemnikach polietylenowych i schłodzone w eksykatorze. Następnie wysłodziny rozdrabniano mechanicznie i przesiewano przez sita w celu wyselekcjonowania ziaren o średnicy mniejszej niż 0,212 mm. Przygotowane w ten sposób próbki poddano dalszym badaniom. Materiał poddano analizie metodą SEM-EDS wraz z mapowaniem. Stwierdzono obecność takich pierwiastków jak: C, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, przy czym największy udział był w przypadku węgla i tlenu. Biomasa jest niejednorodna i składa się z mieszaniny wielu substancji, stąd zawartość pierwiastków i ich ilość mogą nieznacznie różnić się w różnych punktach pomiarowych próbki. W kolejnym etapie badań przeprowadzono analizę BET, na podstawie której wyznaczono średnicę porów (4,39 nm), objętość porów (0,0046 cm³/g) oraz powierzchnię właściwą (4,22 m²/g). Izoterma adsorpcji BET jest lekko wypukła w kierunku osi ciśnienia, co upodabnia ją kształtem do modelu izotermy typu III. Badania termograwimetryczne w zakresie temperatur 30 – 600 °C wykazały spadek masy, co tłumaczyć można początkowo odparowaniem wody, a w kolejnych etapach – pirolizą i zgazowaniem substancji lotnych, rozkładem białek, węglowodanów lub lipidów [125, 126]. W wyniku analizy potencjału zeta stwierdzono, że ładunek powierzchniowy zmniejszał się niemal w linii prostej od -3 mV (pH 2) do -31 mV (pH 7). Nie osiągnięto punktu izoelektrycznego (IEP), a ładunek elektrostatyczny był jedynie ujemny. Punkt IEP prawdopodobnie można osiągnąć w bardzo kwaśnym roztworze w zakresie pH 0 – 2. W zakresie pH 2 – 7 na powierzchni wysłodzin znajdowało się mniej cząstek ujemnych w stosunku do cząstek naładowanych dodatnio. Podobne wyniki opisano także w literaturze [127-129]. Do oceny morfologii biomasy wykorzystano analizę SEM (Rys. 15). Widoczne struktury mają nieregularne kształty o różnej wielkości, w tym większe, wydłużone czy mniejsze kuliste. Wiele cząstek pokrytych jest małymi kulistymi wypustkami na zewnętrznych komórkach okrywy nasiennej. Podobne obrazy SEM wysłodzin zostały również zaprezentowane w literaturze [130-134].



Rys. 15. Obrazy SEM wysłódzin browarniczych w powiększeniu: A): x200, B) x10000.

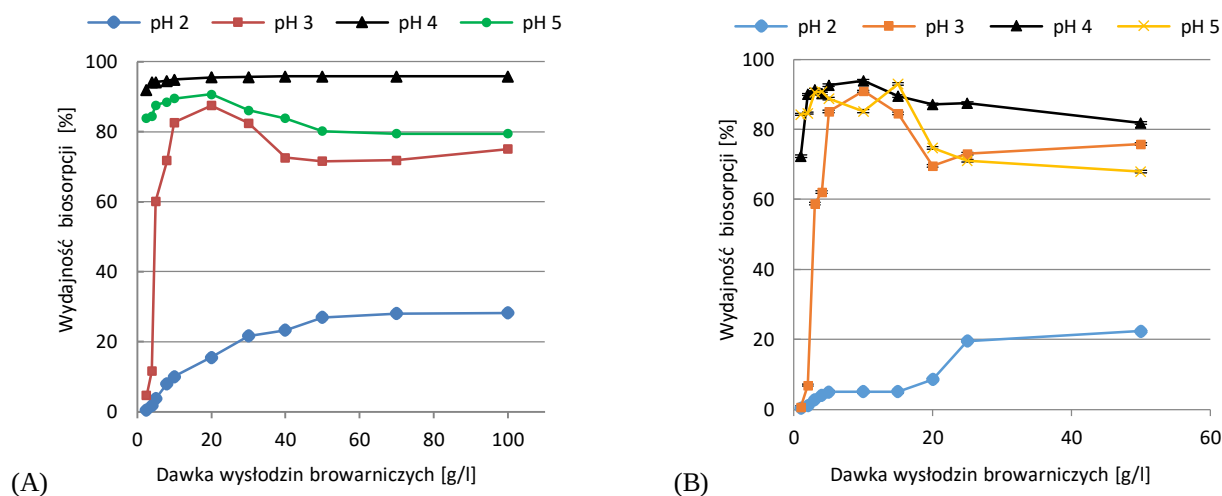
Źródło: publikacja [H2]

W dalszych etapach podjęto badania biosorpcji jonów Cu(II) [H2] i Cd(II) [H3] na przygotowanych próbkach wysłódzin browarnianych. Wpływ dawki biosorbentu na wydajność procesu przedstawiono na Rys. 16. Po analizie wyników badań stwierdzono, że zwiększenie dawki wysłódzin powoduje wzrost efektywności usuwania jonów Cu(II) i Cd(II), który jest również zależny od pH. Maksymalną sorpcję uzyskano przy dawce 10 g/l i wynosiła odpowiednio 96% dla Cu(II) i 94% dla Cd(II) (stężenie początkowe jonów metali 10 mg/l, pH 4), a najniższą skuteczność przy pH 2. Wraz ze wzrostem dawki sorbentu zanotowano spadek pojemności sorpcyjnej (z 7 – 8 mg/g do 0,04 – 0,06 mg/g), co można przypisać agregacji lub nakładaniu się miejsc aktywnych, co skutkuje zmniejszeniem całkowitej powierzchni sorpcyjnej biomasy. Analiza wpływu stężenia początkowego wykazała, iż maksymalną biosorpcję odnotowano dla dawek biosorbentu: a) Cu(II): 7,98 g/l (94,5%, pH 5), 70 g/l (95,8%, pH 4), b) Cd(II): 5 g/l (92,6%, pH 4), 10 g/l (93,9%, pH 4), 15 g/l (93%, pH 5) (Rys. 17). Przy początkowym pH 2 i 3 zaobserwowano stopniowy wzrost sorpcji aż do pH 4 i 5, gdzie osiągnięto najlepsze rezultaty. Gdy doświadczenia prowadzono przy pH 5, sorpcja nieznacznie spadła prawdopodobnie w wyniku konkurencji z jonami hydroksylowymi w miejscach aktywnych [118, 119, 135]. Interpretując wyniki badań można zasugerować, że sorpcja jonów Cu^{2+} i Cd^{2+} może odbywać się poprzez wymianę jonową z przykładowymi kationami Ca^{2+} i Mg^{2+} zgodnie z ogólnymi reakcjami (8-10):



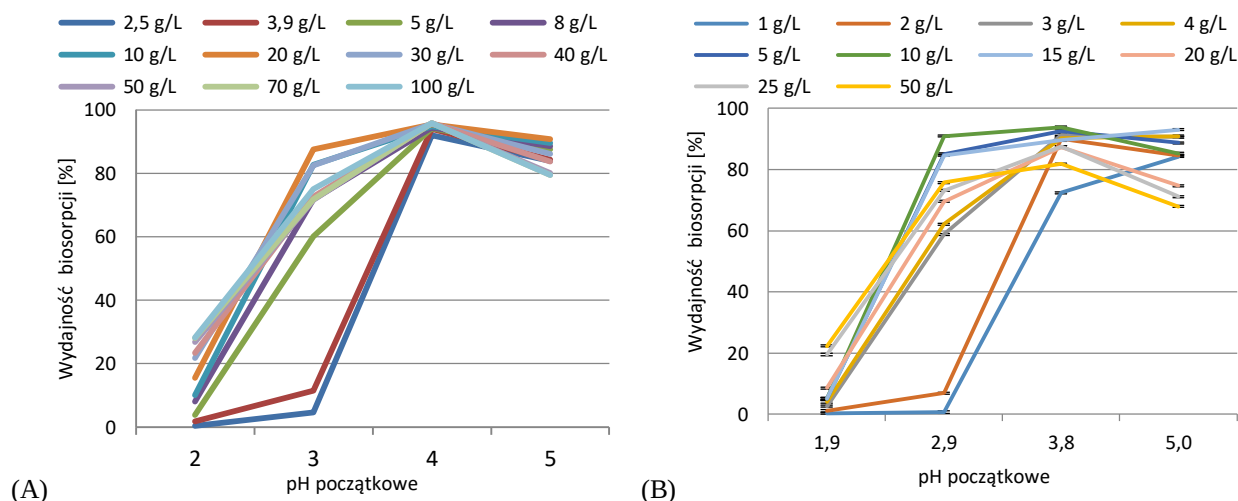
gdzie: Me^{2+} - kation metalu adsorbowanego Cu^{2+} lub Cd^{2+} , WB_m - matryca wysłódzin browarniczych.

Wpływ początkowego stężenia jonów Cu(II) na efektywność biosorpcji został poddany badaniom, a wyniki przedstawiono na Rys. 18. Ogólnie rzecz biorąc, we wszystkich przypadkach zaobserwowano wzrost efektywności adsorpcji. Najlepsze wyniki (Cu(II): 96%, Cd(II): 93,4%) zaobserwowano przy dawce wysłodzin wynoszącej 10 g/l i zakresie stężeń początkowych 10 - 50 mg/l. Do badań wpływu czasu kontaktu faz wybrano najkorzystniejsze warunki na podstawie wcześniejszych eksperymentów. Największą skuteczność biosorpcji na poziomie minimum 93% dla Cu(II) i Cd(II) zaobserwowano w ciągu pierwszych 5 - 10 minut reakcji, a w dłuższym czasie nie zaobserwowano żadnych zmian. Adsorpcja jonów metali została potwierdzona analizami FT-IR. Na podstawie analizy kinetyki procesów i izoterm adsorpcji wykazano, że modele pseudo-drugiego rzędu oraz model Freundlicha lepiej opisują badane procesy sorpcji obu metali. Zgodnie z równaniem Langmuira obliczona maksymalna pojemność sorpcyjna wyniosła 68,98 mg/g (Cu(II)) i 85,8 mg/g (Cd(II)).



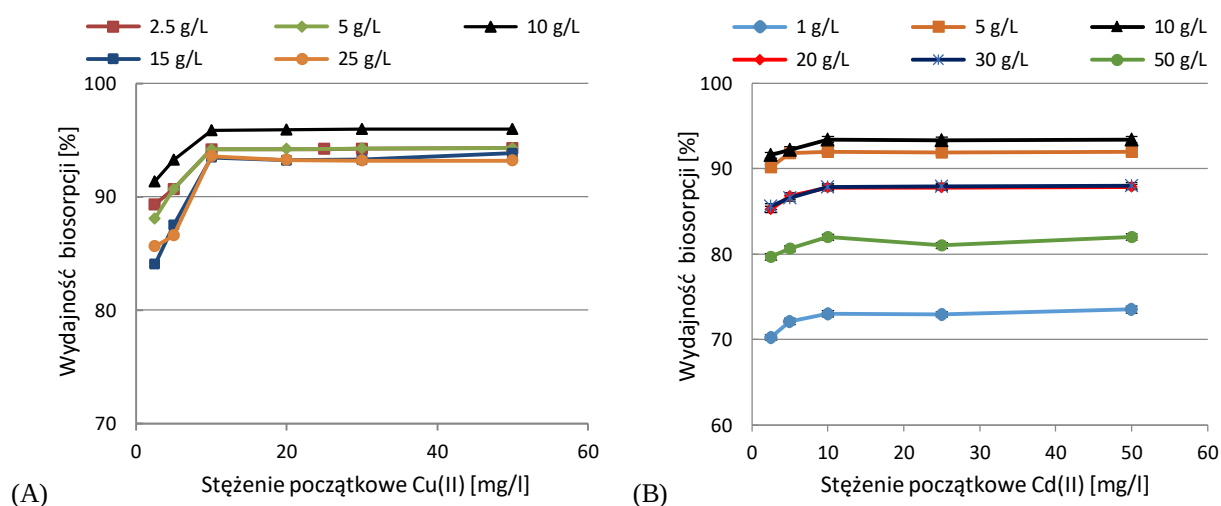
Rys. 16. Wpływ dawki wysłodzin browarniczych na wydajność adsorpcji jonów: A) Cu(II), B) Cd(II) (stężenie początkowe metali 10 mg/l, pH 2 - 5, czas kontaktu 60 min.).

Źródło: publikacja [H2] i [H3]



Rys. 17. Wpływ pH początkowego na wydajność adsorpcji jonów: A) Cu(II), B) Cd(II) (stężenie początkowe metali 10 mg/l, dawka adsorbentów 1 - 100 g/l, pH 2 - 5, czas kontaktu 60 min.).

Źródło: publikacja [H2] i [H3]



Rys. 18. Wpływ stężenia początkowego jonów metali na wydajność adsorpcji (stężenie początkowe metali 2,5 - 50 mg/l), dawka adsorbentów 1 - 50 g/l, pH 4, czas kontaktu 60 min.).

Źródło: publikacja [H2] i [H3]

Reasumując, należy przyjąć, że produkty uboczne przemysłu piwowarskiego w postaci wysłodzin browarnianych charakteryzują się wysoką efektywnością usuwania jonów Cu(II) i Cd(II) z roztworów wodnych i założona hipoteza badawcza została potwierdzona. Uzyskane wyniki badań mogą potencjalnie znaleźć zastosowanie w procesach usuwania metali ze ścieków komunalnych i przemysłowych jako alternatywne rozwiązanie.

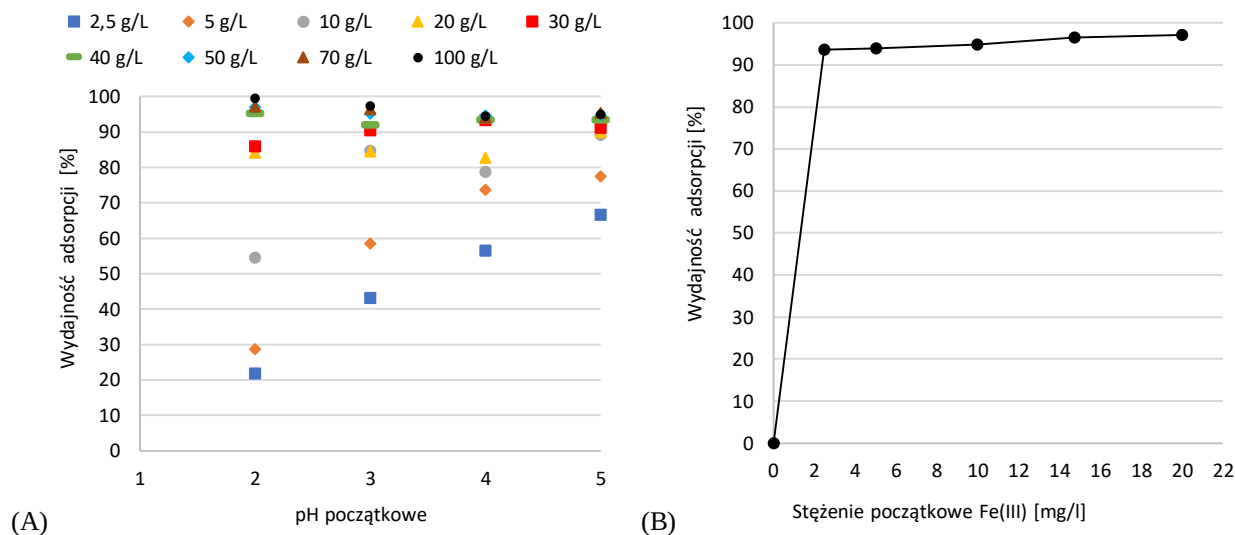
W badaniach opublikowanych w pracy [H4] wykorzystano wyłoki czarnego bzu (*Sambucus nigra* L.) pod kątem możliwości usuwania jonów Fe(III) z roztworów wodnych

w procesach biosorpcji. Materiał biomasy przygotowywano poprzez rozdrobnienie, przesianie i rozdzielanie na poszczególne frakcje. Następnie wybrano frakcje o średnicy ziaren mniejszej niż 0,212 mm, suszono w temperaturze 60 °C, a następnie przechowywano w eksykatorze. Do określenia składu pierwiastkowego wykorzystano metodę SEM-EDS. Widoczne w widmie piki odpowiadały pierwiastkom: C, O, Si, P, Al, K, S, Mg, Ca, Na, Fe, przy czym największy udział miał węgiel (41,26%) i tlen (26,45%). Analiza termogravimetryczna (29 – 600 °C) wykazała różne etapy rozkładu utraty masy materiału wraz ze wzrostem temperatury i obejmowały one odparowanie wody, wydzielanie substancji lotnych w wyniku pirolizy, a także rozkład lipidów, węglowodanów i białek. W wyniku analizy BET określono powierzchnię właściwą (2,642 m²/g), objętość porów (0,0025 cm³/g) oraz średnicę porów (3,85 nm, grupa mezoporów). Izotermy adsorpcji i desorpcji są charakterystyczne dla modelu adsorpcji typu II.

Efektywność adsorpcji Fe(III) wzrastała wraz ze wzrostem dawki czarnego bzu do 50 g/l, a najlepsze wyniki uzyskano przy pH 4 i 5. Maksymalną wydajność udało się osiągnąć na poziomie 97% (stężenie początkowe Fe(III) 10,6 mg/l). Pojemność adsorpcyjna obniżała się z 3,2 do 0,98 mg/g przy pH 5. Wpływ pH początkowego na adsorpcję przedstawiono na Rys 19A. Maksymalne wartości uzyskano w przedziale od 95% do 99% w całym zakresie pH 2 – 5 oraz dawkach sorbentu od 40 do 100 g/l. Wiązanie jonów żelaza z dużym prawdopodobieństwem mogło zachodzić zgodnie z mechanizmem wymiany kationowej. Nadmiar jonów wodorowych mógł powodować protonowanie różnych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni czarnego bzu i prowadzić do zmniejszenia liczby miejsc naładowanych ujemnie. Wraz ze wzrostem pH do 3 - 5 grupy kwasowe biomasy uległy deprotonowaniu i wzrosła możliwość adsorpcji dodatnich jonów żelaza. Fe(III) występuje w postaci jonowej w pH 2 - 5, co może być wyjaśnieniem uzyskania wysokiej zdolności sorpcyjnej w całym badanym zakresie pH. Zjawisko to można również wyjaśnić na przykładzie reakcji wiązania Fe³⁺ z grupami aminowymi obecnymi w materiale sorbentu. Przy niższym pH biosorpcja jest niższa na skutek protonowania grup aminowych do formy –NH³⁺, która zmniejsza liczbę centrów aktywnych dla wiązania Fe(III). Po zmianie warunków doświadczenia i zwiększeniu wartości pH do 3 - 5, efektywność adsorpcji Fe(III) wzrasta ze względu na zmniejszającą się liczbę protonowanych grup aminowych, co skutkuje wzrostem liczby miejsc wiązania. Przy pH powyżej 2 nieznaczny spadek efektywności procesu można również wytłumaczyć konkurencją jonów hydroksylowych w miejscach sorpcyjnych.

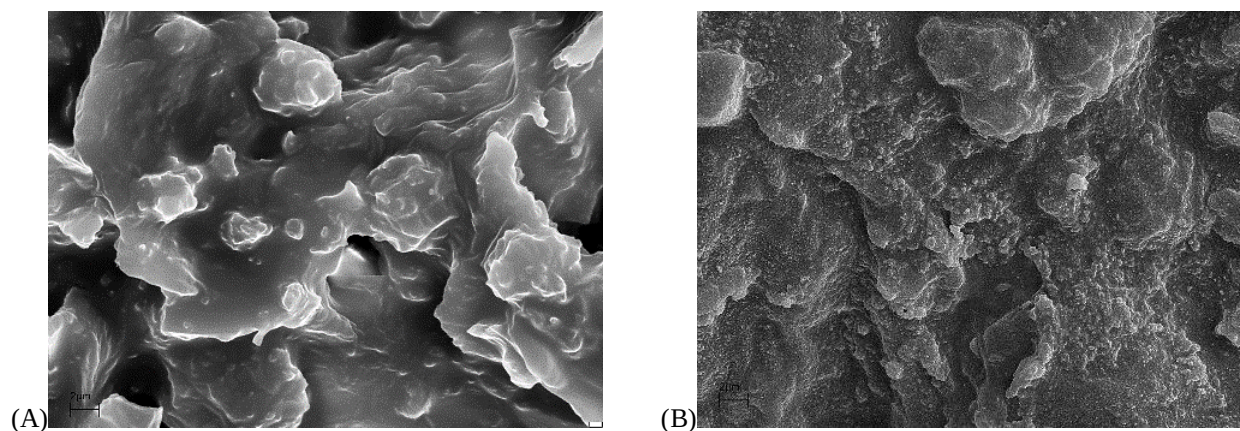
Na podstawie poprzednich wyników w dalszej części zbadano wpływ stężenia początkowego jonów Fe(III) przy optymalnej dawce adsorbentu 50 g/l i pH 4 (Rys. 19B). Gwałtowny wzrost adsorpcji następował już w zakresie stężenia początkowego Fe(III) od 0 do 2,5 mg/l, po czym dalsze zwiększanie stężenia nie powodowało znaczących zmian, a wydajność utrzymywała się na poziomie 94 – 97%. Dynamiczny przebieg procesu sorpcyjnego w pierwszym etapie może wynikać z dostępności dużej liczby miejsc aktywnych na powierzchni biosorbentu zdolnych do wiązania jonów metalu. Stężenie początkowe Fe(III) było wystarczającą siłą napędową do zainicjowania przejścia pomiędzy fazą wodną i fazą stałą. Z kolei w następnym etapie spowolnienie procesu może być związane z wysyceniem centrów aktywnych i siłami odpychającymi między cząstkami metalu zaadsorbowanymi na powierzchni biomasy a cząstkami obecnymi w roztworze wodnym. Przy wyższych stężeniach jony Fe(III) mogły dyfundować na powierzchnię czarnego bzu na drodze dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Badania czasu kontaktu międzyfazowego wykazały, iż maksymalną pojemność sorpcyjną uzyskano w ciągu pierwszych 5 minut procesu. Równowaga sorpcyjna osiągnięta była stopniowo poprzez zajmowanie centrów aktywnych przez kationy [136-138]. W dalszej części pracy przeanalizowano kinetykę i izotermę procesów sorpcyjnych Fe(III). Stwierdzono, że model pseudo-drugiego rzędu oraz model Langmuira lepiej opisują badane procesy biosorpcyjne. W wyniku obliczeń oszacowano maksymalną pojemność sorpcyjną wynoszącą $q_{max} = 33,2$ mg/g. Dodatkowo wiązanie jonów Fe(III) zostało potwierdzone analizą FT-IR oraz morfologii powierzchni sorbentu. Na Rys. 20 zaobserwowano, iż po procesach biosorpcji nastąpiły zmiany w teksturze materiału biomasy. Powierzchnia stała się bardziej szorstka i nieregularna z dużą ilością małych aglomeratów przylegających do większych części materiału. Miejsca porów uległy zamknięciu i nastąpiła większa aglomeracja cząstek.

Podsumowując, można stwierdzić, że odpady czarnego bzu skutecznie usuwają jony Fe(III) z roztworów wodnych dzięki korzystnym składnikom organicznym oraz odpowiednim właściwościom fizykochemicznym i określona hipoteza badawcza została potwierdzona. Tym samym osiągnięte to wytycza nowe horyzonty w wykorzystaniu tego biosorbentu do oczyszczania i poprawy jakości wód pochodzących z różnych źródeł.



Rys. 19. Wpływ: A) pH początkowego (stężenie początkowe Fe(III) 10,6 mg/l, czas kontaktu 60 min., pH 2 – 5, dawka adsorbentu 2,5 - 100 g/l), B) stężeń początkowych jonów Fe(III) (pH 4, czas kontaktu 60 min., dawka adsorbentu 50 g/l) na wydajność adsorpcji.

Źródło: publikacja [H4]



Rys. 20. Obrazy SEM czarnego bzu (x10000) przed (A) i po (B) adsorpcji Fe(III).

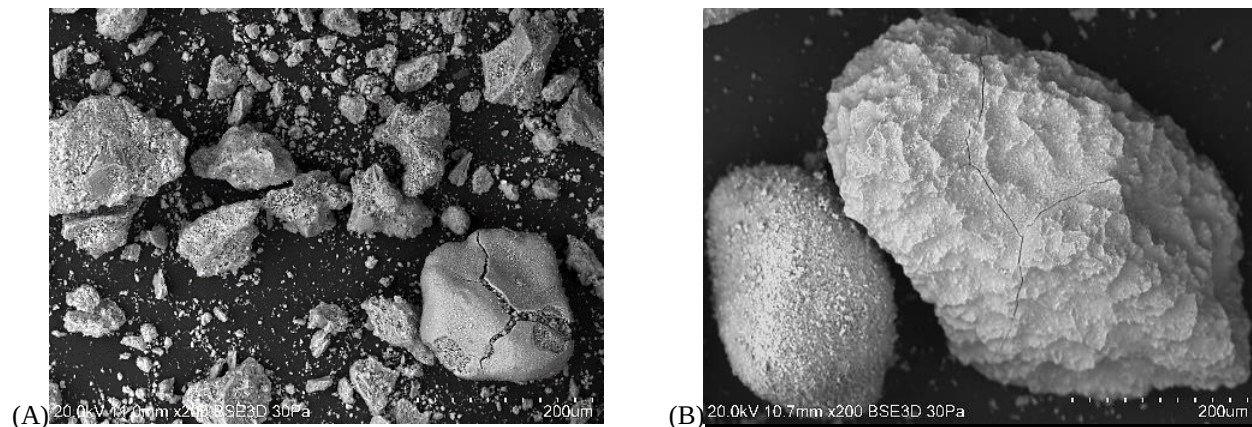
Źródło: publikacja [H4]

W pracach badawczych [H5] - [H9] skoncentrowano się na próbie przedstawienia nowych możliwości wykorzystania odpadów popiołu lotnego i żużlu, które są składowane w dużych ilościach w Polsce, ale problem ten dotyczy również innych regionów świata. W niniejszych badaniach wykorzystano popiół lotny i żużel, które są produktami ubocznymi powstałymi w wyniku termicznego przekształcenia komunalnych osadów ściekowych przy wykorzystaniu technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym. Ta technologia jest uważana w krajach Unii Europejskiej i na świecie jako jedna z najnowocześniejszych i najbardziej ekologicznych

rozwiązań. Stąd, coraz więcej tego typu instalacji powstaje w oczyszczalniach ścieków i elektrowniach. Prace [H5] – [H9] przedstawiają wyniki badań dotyczące procesów usuwania jonów metali z roztworów wodnych (Pb(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II)) oraz wody morskiej (Li(I), U(VI)).

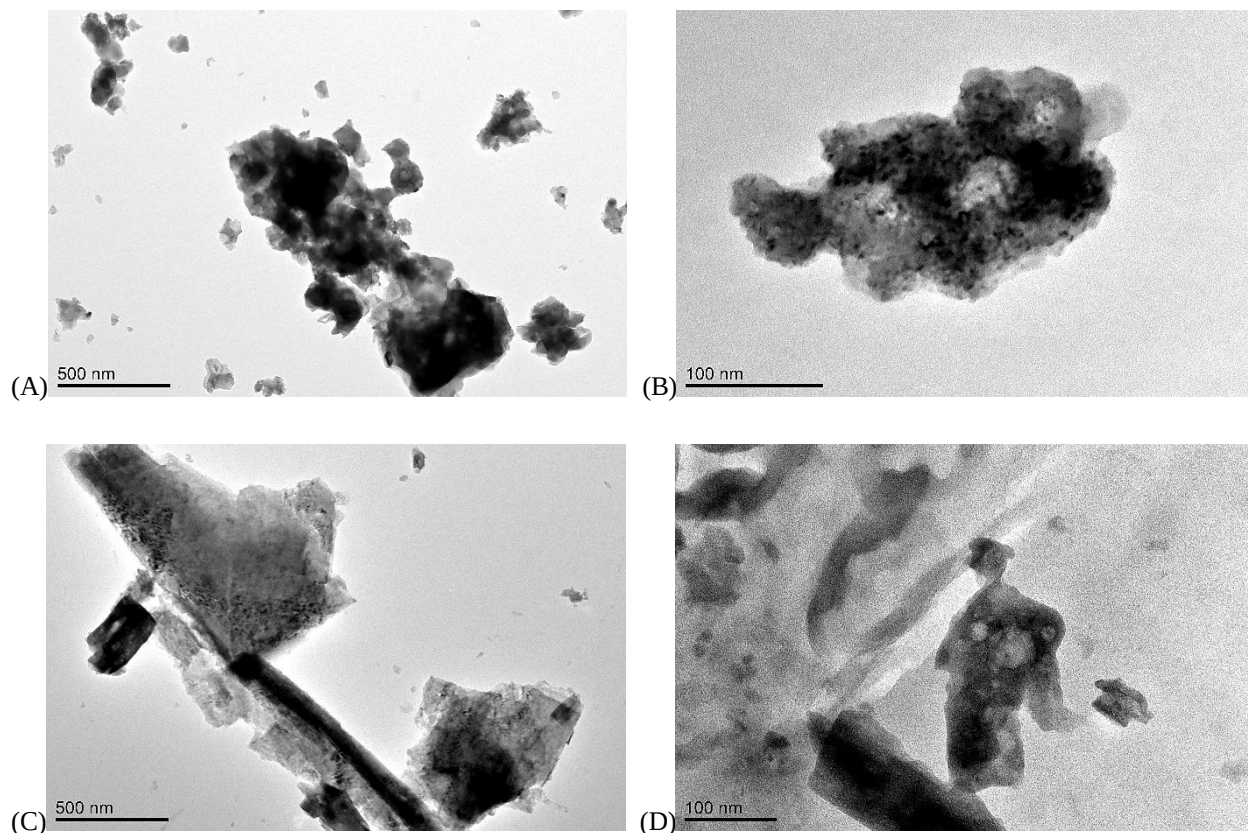
Wykorzystane w badaniach popiół lotny i żużel otrzymano z jednej oczyszczalni ścieków w Polsce. Próbki pobrano ze zbiornika fluidalnego instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych, a następnie przesiewano w laboratorium przez sita do uzyskania frakcji o średnicy ziaren mniejszej niż 0,212 mm i suszono temperaturze 105 °C do stałej masy. Próbki przechowywano w eksykatorze do wykorzystania w eksperymentach. W pierwszej kolejności dokonywano charakterystyki właściwości fizykochemicznych materiałów odpadowych za pomocą różnych technik analitycznych. Ilościowy skład wielkości ziaren dokonano metodą przesiewową i otrzymano następujące wyniki: a) cząstki popiołów lotnych: $\varphi < 0,212$ mm – 87,6%, $0,212 \div 0,500$ mm – 11,1%, $0,500 \div 1,0$ mm – 1,3%, b) cząstki żużla: $\varphi < 0,212$ mm – 13,04%, $0,212 \div 0,5$ mm – 73,6%, $0,500 \div 1,0$ mm – 11,4%, $1,0 \div 1,7$ mm – 0,62%, $> 1,7$ mm – 1,28%. Z literatury wynika, że im mniejszy rozmiar cząstek, tym większa skuteczność adsorpcji jonów metali, co wiąże się z większą powierzchnią i ilością centrów aktywnych [139]. Dlatego w doświadczeniach wykorzystano frakcje najmniejsze o średnicy mniejszej niż 0,212 mm. Wyznaczono gęstość nasypową poprzez luźne napełnienie próbek cylindrem i zagęszczenie na stole wibracyjnym. Wyniki wynosiły odpowiednio 0,71 i 1,44 g/cm³ dla popiołów lotnych oraz 0,82 i 1,34 g/cm³ w przypadku żużli. Przy pomocy metody SEM-EDS wyznaczono skład pierwiastkowy materiałów. W popiele lotnym zawarte są pierwiastki O, Ca, P, Al, Si, Fe, Mg, C, Na, S, K, Ti, Mn, Zn oraz odpowiadające im tlenki CaO, P₂O₅, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, CO₂, MgO, Na₂O, SO₃, K₂O, TiO₂, MnO, ZnO. Żużel zawiera głównie z Ca, O, Fe, S, P, Al, Si, C, Mg, Na, K, Ti, a także CaO, SO₃, Fe₂O₃, P₂O₅, SiO₂, CO₂, Al₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂. Pierwiastkami o największym udziale ilościowym są O, Ca, Si, P, Al. Na podstawie analizy termogravimetrycznej stwierdzono stały i prawie liniowy ubytek masy związany z utratą zaadsorbowanej wody, CO i innych lotnych związków organicznych, jak również z degradacją ścian powierzchniowych ziaren w wyniku uwolnienia się z ich wnętrza związków gazowych. Analiza BET wykazała, że powierzchnia właściwa popiołów lotnych i żużli wynosi odpowiednio 3,75 i 1,87 m²/g, objętość porów wynosi 0,014 i 0,0096 cm³/g, a średnica porów wynosi 17,6 i 21,2 nm (mezopory). Kształt izoterm adsorpcji odpowiada modelowi izotermi typu III. Analiza

potencjału zeta popiołu lotnego i żużlu wykazała jedynie wartości dodatnie ładunku powierzchniowego i brak osiągniętego punktu izoelektrycznego (IEP). Badanie powtórzono po adsorpcji jonów Pb(II) i zaobserwowano spadek krzywej wraz ze wzrostem pH oraz osiągnięcie IEP przy pH 3,5 – 3,7, co można tłumaczyć tym, że uzyskano równowagę pomiędzy jonami dodatnimi i ujemnymi. Na obrazach SEM popiołów lotnych i żużli (Rys. 21) widać cząstki o nieregularnych kształtach, porowatej powierzchni, zawierające różnej wielkości aglomeraty. Rys. 22 przedstawia obrazy TEM próbek badawczych. Stwierdzono obecność kłaczków o różnej wielkości i nieregularnym kształcie (struktura amorficzna). Cząsteczki mają różne odcienie, ciemniejsze strefy oznaczają grubsze warstwy materiału, a jaśniejsze strefy to cieńsze warstwy materiału. Nie zaobserwowano żadnych nieprzezroczystych części.



Rys. 21. Obrazy SEM (x200) popiołu lotnego (A) i żużlu (B).

Źródło: publikacja [H5]



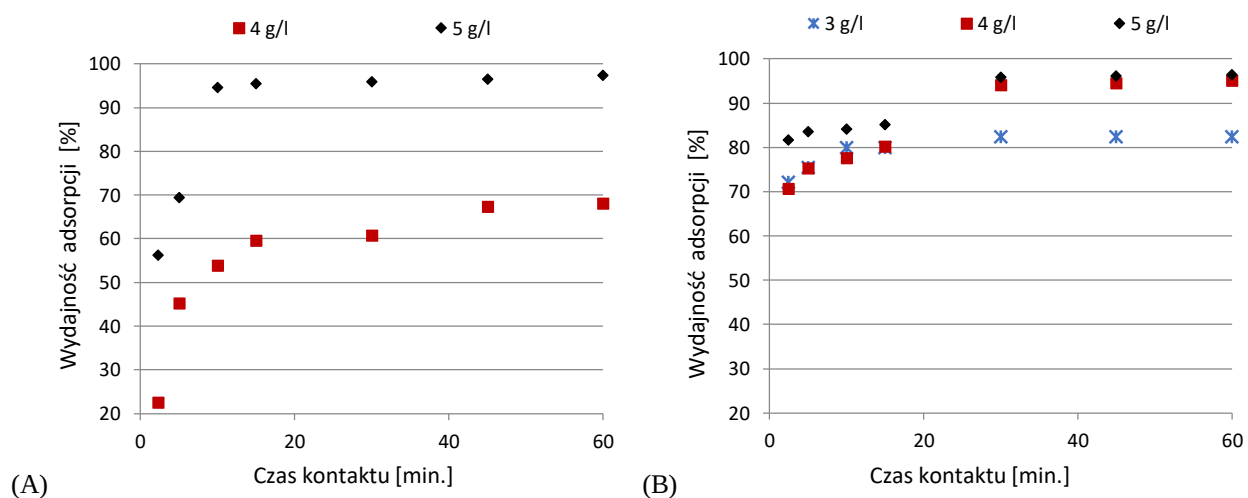
Rys. 22. Obrazy TEM popiołu lotnego (A, B) i żużlu (C, D).

Źródło: publikacja [H7]

Wyniki badań adsorpcji jonów Pb(II) na popiele lotnym i żużlu przedstawiono w publikacji [H5]. Na podstawie eksperymentów stwierdzono, że efektywność procesu adsorpcji wzrastała wraz ze wzrostem dawki adsorbentu do 5 g/l. Dalsze zwiększanie dawki sorbentu nie wpływało znacząco na zmianę. Przy większej masie adsorbentów miejsca aktywne dostępne do adsorpcji nie zostały w pełni wykorzystane, stąd zaobserwowano spadek pojemności adsorpcyjnej. W przypadku badań nad wpływem pH początkowego większą skuteczność procesu równą ok. 96% (popiół lotny) i 98% (żużel) zaobserwowano przy pH 1,6 – 2, dawce sorbentu 5 g/l i stężeniu początkowym 100 mg/l. Wyniki badań wpływu czasu kontaktu na adsorpcję zaprezentowano na Rys. 23. Równowaga adsorpcji następowała już po około 10 min. (popiół lotny) i 20 – 30 min. (żużel) i po tym czasie obserwowano wysoką wydajność procesu na poziomie 95 – 97% przy dawce sorbentu 5 g/l. Badania wpływu początkowego stężenia jonów Pb(II) przy dawce adsorbentów 1 i 2 g/l wykazały, iż w obu przypadkach krzywe utrzymały tendencję wzrostową i najlepsze wyniki wykazano przy stężeniu początkowym 100 mg/l jonów Pb(II). Zbadano kinetykę adsorpcji oraz obliczono i przeanalizowano parametry charakterystyczne dla izoterm. Zgodnie z

analizą kinetyki procesu i izoterm adsorpcji wywnioskowano, iż model pseudo-drugiego rzędu i model Freundlicha lepiej opisywały badane procesy adsorpcji.

Podsumowując, badania przedstawione w pracy [H5] wykazały, że wykorzystanie popiołu lotnego i żużlu umożliwiło osiągnięcie maksymalnej skuteczności adsorpcji jonów Pb(II) na poziomie odpowiednio 97,4% i 96,4% oraz obliczonej maksymalnej pojemności adsorpcji q_{max} wynoszącej odpowiednio 51,98 mg/g i 54,08 mg/g. Osiągnięcie to stwarza nowe perspektywy wykorzystania materiałów odpadowych powstałych w wyniku termicznego przekształcania osadów ściekowych.



Rys. 23. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję Pb(II) na popiele lotnym (A) i żużlu (B) (stężenie początkowe Pb(II) 99.7 mg/l and 94.3 mg/l, pH 2, czas kontaktu 2,5 - 60 min.).

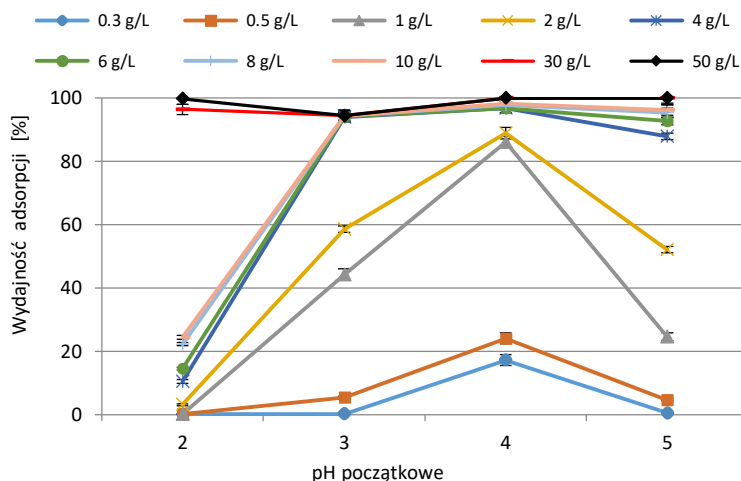
Źródło: badania własne

Praca [H6] prezentuje badania dotyczące wykorzystania popiołu lotnego w aspekcie wykazania możliwości usuwania jonów Ni(II) z roztworów wodnych. Parametr pH początkowego odgrywa ważną rolę w procesie adsorpcji. Dlatego zbadano wpływ tego czynnika na efektywność procesu, a wyniki zilustrowano na Rys. 24. Po analizie wyników stwierdzono, że we wszystkich przypadkach wykazano wzrost adsorpcji, a najlepsze rezultaty uzyskano przy pH początkowym 4,0 dla dawek adsorbentu 10 g/l (98,2%), 30 g/l (99,9%), 50 g/l (99,9%). Wysoka wydajność powyżej 90% została uzyskana w całym zakresie badanego pH 2 – 5 w przypadku dawek popiołu 30 i 50 g/l. Przy wyższym pH 5,0 spadek adsorpcji był zaobserwowany przy niższych dawkach sorbentu w zakresie 0,3 – 4 g/l. Popiół lotny zawiera dużo tlenków metali, których ładunek elektrostatyczny zależy od pH roztworu. W tych reakcjach najprawdopodobniej za wiązanie jonów

niklu odpowiadał mechanizm wymiany jonowej i kompleksowania poprzez wiązanie z grupami tlenowymi. Wyniki badań wpływu dawki popiołu oraz stężenia początkowego jonów Ni(II) zaprezentowano na Rys. 25A i 25B. Stwierdzono wzrost efektywności procesu wraz ze wzrostem dawki popiołu lotnego do 50 g/l. Maksymalne wyniki sorpcji są następujące: 99,7% (pH 2, 50 g/l), 94,3% (pH 3, 50 g/l), 99,9% (pH 4, 30 - 50 g/l), 99,9% (pH 5, 50 g/l). Ponadto zaobserwowano zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej począwszy od 162 mg/g (1 g/l, pH 4), a kończąc na 3,5 mg/g (50 g/l, pH 5). Z dużym prawdopodobieństwem miejsca aktywne na powierzchni sorbentu były w pełni zajęte przez jony Ni(II) przy mniejszych dawkach i nie były w pełni wykorzystywane w przypadku większych dawek popiołu. Spadek pojemności sorpcyjnej wynikał ze wzrostu masy adsorbentu, co skutkowało zwiększeniem liczby dostępnych miejsc dla jonów niklu. Analiza wpływu stężenia początkowego wykazała, że przy stężeniach jonów Ni(II) od 50 do 100 mg/l osiągnięto największą sorpcję wynoszącą 99,9%. Na Rys. 25B widać, iż stężenie równe 2,5 mg/l było wystarczające do zainicjowania wymiany jonowej na granicy faz wodnej i stałej. Z literatury wynika, że jony Ni(II) mają promień jonowy równy 70 pm. Wiele badań pokazuje, że na poziomie molekularnym im mniejszy promień jonowy metalu, tym większa jest jego skłonność do hydrolizy w roztworach wodnych. Zhydrolizowane cząsteczki mają mniejszą zdolność do adsorpcji, co przekłada się na zmniejszenie efektywności tego procesu [140, 141]. Dotychczasowe badania pozwoliły na ustalenie optymalnych warunków eksperymentalnych w kolejnym etapie dotyczącym wpływu czasu kontaktu międzyfazowego, a mianowicie: stężenie początkowe Ni(II) 100 mg/l, pH początkowe 4,0, dawka sorbentu 30 g/l. Maksimum sorpcji (99,7%) uzyskano w ciągu pierwszych 30 minut procesu, a po dłuższym czasie nie zaobserwowano istotnych zmian. Na podstawie analizy kinetyki i izoterm adsorpcji wywnioskowano, iż model pseudo-drugiego rzędu i model izotermi Freundlicha trafniej opisywały badane procesy adsorpcji. Maksymalna zdolność adsorpcyjna obliczona na podstawie równania Langmuira wyniosła $q_{max} = 130$ mg/g dla dawki popiołu 50 g/l.

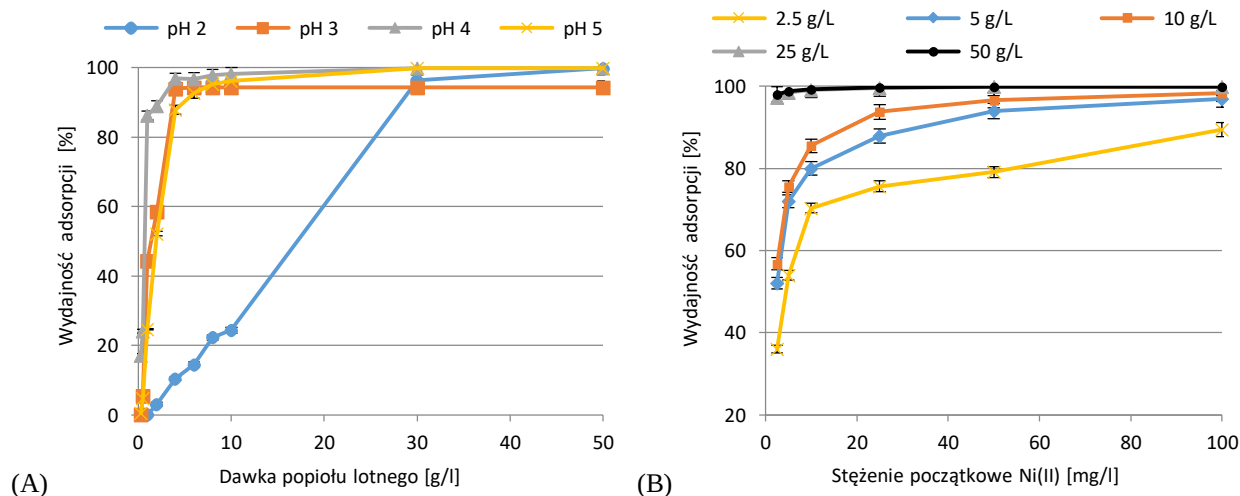
Podsumowując, w wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że odpady popiołu powstałe w wyniku cyrkulacyjnego spalania osadów ściekowych w złożu fluidalnym są zdolne do usuwania jonów Ni(II) z roztworów wodnych z bardzo dużą wydajnością procesu. Istotną sprawą jest fakt, że niniejsze wyniki badań ukazują realną możliwość przemysłowego wykorzystania popiołu lotnego w celu oczyszczania ścieków, poprawy jakości wody poprzez usuwanie jonów

metali ciężkich, co wpisuje się w aktualne światowe trendy w zakresie zrównoważonego rozwoju, gospodarki o obiegu zamkniętym i neutralności klimatycznej.



Rys. 24. Wpływ pH początkowego na wydajność adsorpcji jonów Ni(II) na popiele lotnym (stężenie początkowe Ni(II) 99,1 mg/l (pH 2), 105 mg/l (pH 3), 94,96 mg/l (pH 4), 88,2 mg/l (pH 5), pH początkowe 2 – 5, czas kontaktu 60 min.).

Źródło: publikacja [H6]

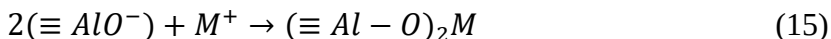
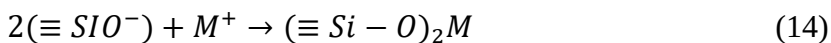
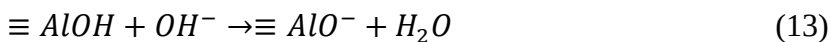
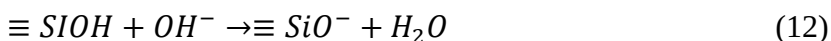


Rys. 25. Wpływ dawki popiołu lotnego (A) (stężenie początkowe 99,1 mg/l (pH 2), 105 mg/l (pH 3), 94,96 mg/l (pH 4), 88,2 mg/l (pH 5), czas kontaktu 60 min.) oraz stężenia początkowego Ni(II) (B) (stężenie początkowe Ni(II) 2,5 - 100 mg/l, dawka sorbentu 2,5 - 50 g/l, czas kontaktu 60 min.) na wydajność adsorpcji.

Źródło: publikacja [H6]

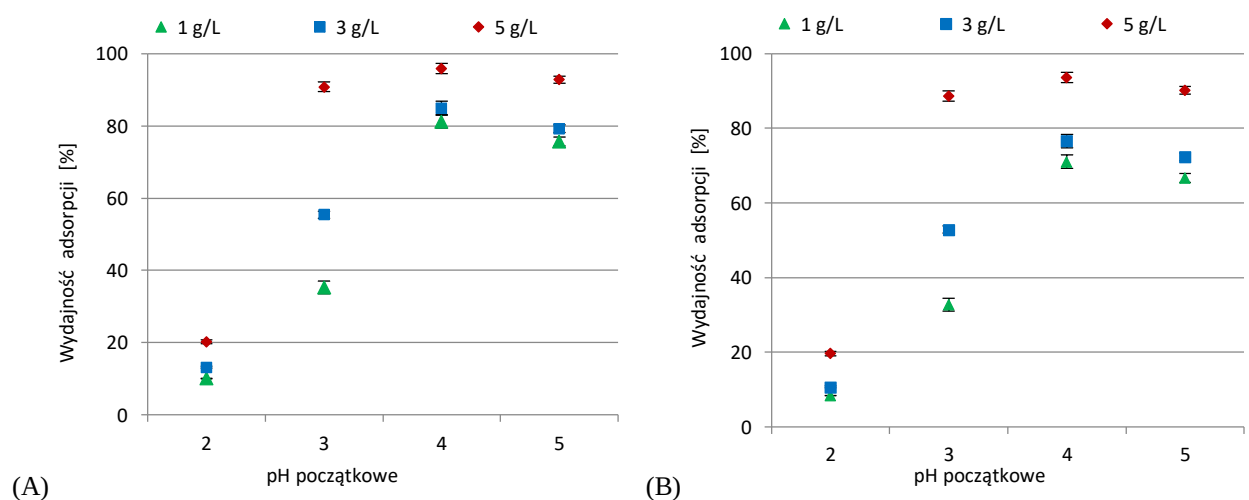
Badania opublikowane w pracy [H7] polegały na wykorzystaniu odpadów popiołu lotnego i żużłu, otrzymanych w wyniku termicznego przekształcenia osadów ściekowych technologią

cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym, w procesach adsorpcyjnych jonów Cd(II). Zgodnie z wynikami eksperymentów przedstawionych na Rys. 26A i 26B, najwyższą wydajność sorpcji uzyskano przy początkowym pH 4,0 dla dawek popiołu lotnego 1 g/l (81,1%), 3 g/l (84,9%), 5 g/l (95,9%) i dla żużlu 1 g/l (71%), 3 g/l (76,6%), 5 g/l (93,5%). Badane adsorbenty mają charakter zasadowy, dlatego ich dodatek w trakcie procesów powoduje podwyższenie pH roztworu. Obecność w sorbentach takich anionów jak OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} może przyczyniać się do wytrącania jonów kadmu z roztworu przy wyższym pH. Parametr pH wpływa na ładunek elektrostatyczny tlenków metali, których zawartość w tych adsorbentach jest wysoka. Zatem proces wiązania jonów Cd(II) może wynikać z wymiany jonowej i/lub kompleksowania poprzez wiązanie z grupami tlenowymi. Podczas procesów adsorpcji uwodniona powierzchnia adsorbentów może zostać protonowana przez znaczną ilość jonów wodorowych ($\text{MOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{M}(\text{OH})_2^+$). Efektem było zmniejszenie liczby ujemnie naładowanych cząstek i jednocześnie zwiększenie liczby dodatnio naładowanych centrów aktywnych. W roztworach zasadowych jony wodorotlenkowe reagują z uwodnionymi tlenkami, w wyniku czego powstają jony deprotonowane zgodnie z równaniem ogólnym 11 oraz równaniami 12-13 z udziałem Si i Al. Negatywnie naładowane cząstki powierzchniowe wykazują powinowactwo do przyciągania kationów metali (równanie 14 i 15). W związku z tym można przypuszczać, że kationy metali, będące zanieczyszczeniem wód, mogą być wiązane z grupami hydroksylowymi na drodze elektrostatycznej adsorpcji na powierzchni popiołu lub poprzez strącanie z roztworu (Rys. 27) [142].



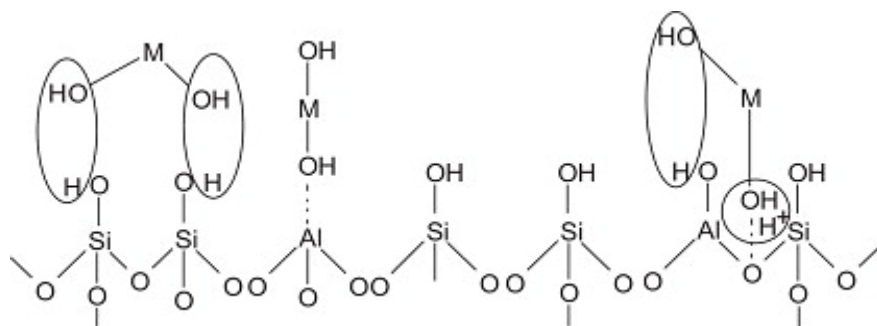
W roztworach kwaśnych kadm przyjmuje postać jonową Cd^{2+} , co pozwala konkurować z jonami H^+ . W efekcie następuje odpychanie elektrostatyczne, które nie sprzyja wiązaniu dodatnio naładowanych jonów kadmu, co skutkuje niższą efektywnością adsorpcji. Po podniesieniu początkowego pH do 3 - 4 powierzchnia sorbentów stała się bardziej ujemnie naładowana elektrostatycznie, grupy uległy prawidłowej deprotonacji w wyniku wymiany jonowej, co skutkowało większą adsorpcją jonów Cd^{2+} . Dodatkowo zwiększona dysocjacja powierzchniowych

grup hydroksylowych od powierzchni adsorbentu może przyczynić się do poprawy efektywności procesu [143]. Na Rys. 28 widać, że zwiększenie dawki sorbentów do 5 g/l było wystarczające do uzyskania wyników sorpcji na poziomie 97,9% (popiół lotny) i 98,1% (żużel). W pierwszej fazie procesu pojemność adsorpcyjna wzrastała do ok. 2,5 mg/g, a następnie powoli spadała do 0,4 mg/g przy większych dawkach sorbentów. Nagły wzrost w pierwszej fazie związany jest z najbardziej aktywnym etapem procesu adsorpcji, w którym wszystkie wolne miejsca aktywne są wypełniane jonami kadmu. Przy większych dawkach adsorbentów centra aktywne dostępne do dalszej adsorpcji nie zostały w pełni wykorzystane. Dlatego też zaobserwowano stopniowy spadek pojemności adsorpcyjnej [144]. Stężenie początkowe w zakresie 2,5 - 10 mg/l było wystarczające, aby nastąpiła wymiana jonowa na granicy faz (Rys. 29). Najlepsze wyniki, wynoszące 98% (popiół) i 95% (żużel), uzyskano dla dawki adsorbentu 5 g/l i stężenia początkowego 100 mg/l. Badania czasu kontaktu wykazały, że maksymalny poziom efektywności adsorpcji wynoszący 95,2% został osiągnięty w ciągu pierwszych 30 minut procesu i po dłuższym czasie nie nastąpiły żadne istotne zmiany. Analiza kinetyki procesu wykazała, że model pseudo-drugiego rzędu i model izotermi Freundlicha lepiej opisywały badane procesy sorpcji. Na podstawie obliczeń z równania Langmuira ustalono, że maksymalna pojemność sorpcyjna wynosiła 53,2 mg/g (popiół lotny) i 53 mg/g (żużel).

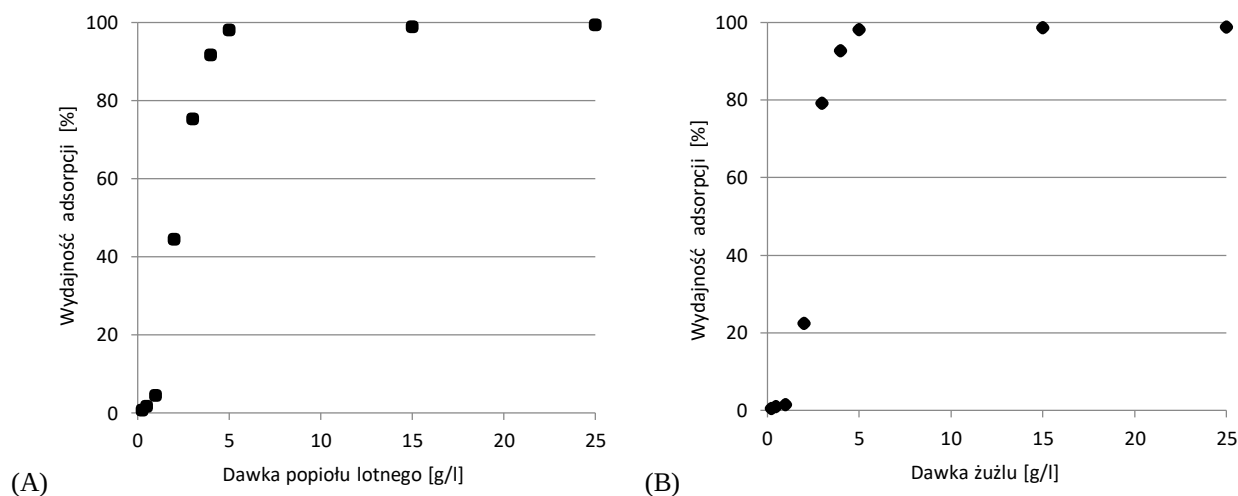


Rys. 26. Wpływ pH początkowego na wydajność adsorpcji jonów Cd(II) na popiele lotnym (A) i żużlu (B) (stężenie początkowe Cd(II) 100,1 mg/l, pH początkowe 2 – 5, dawka sorbentu 1 – 5 g/l, czas kontaktu 60 min., T = 23 °C, 200 obr./min.).

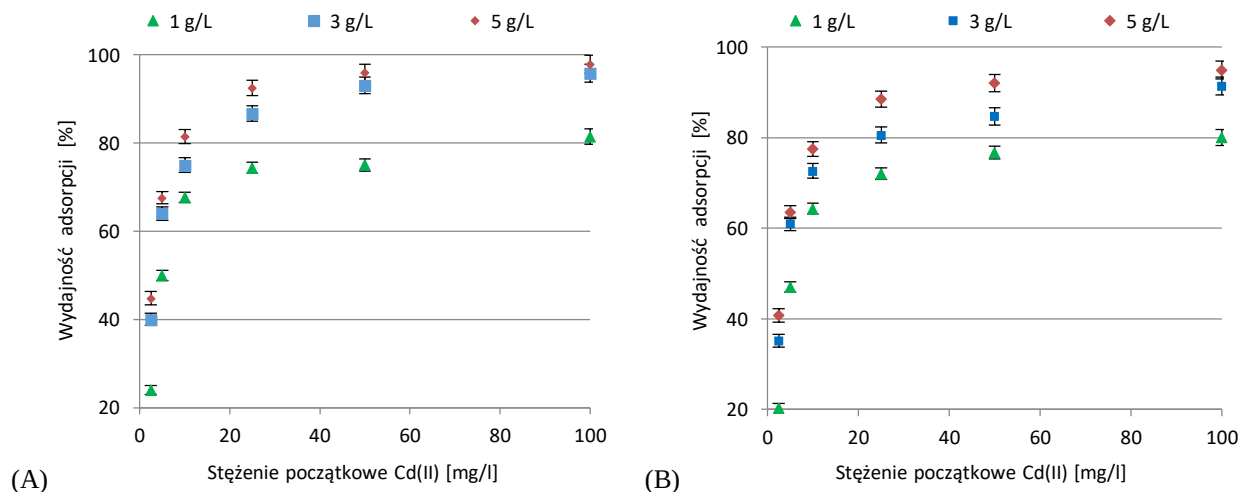
Źródło: publikacja [H7]



Rys. 27. Mechanizm adsorpcji jonów metali (M^{2+}) wiązanych z grupami hydroksylowymi na powierzchni popiołów lotnych [142]



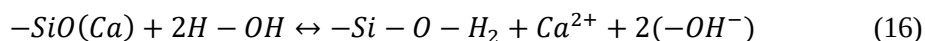
Rys. 28. Wpływ dawki popiołu lotnego (A) i żużlu (B) na wydajność adsorpcji jonów Cd(II) (stężenie początkowe Cd(II) 102,4 mg/l, pH początkowe 3,9, dawka sorbentu 0,25 – 25 g/l, czas kontaktu 60 min., $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 obr./min.).
Źródło: publikacja [H7]



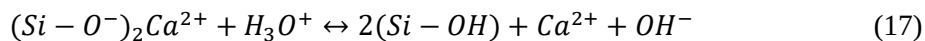
Rys. 29. Wpływ stężenia początkowego Cd(II) na wydajność adsorpcji przy udziale popiołu lotnego (A) i żużlu (B) (stężenie początkowe Cd(II) 2,5 - 100 mg/l, pH początkowe 4, dawka sorbentu 1 - 5 g/l, czas kontaktu 60 min., $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 obr./min.).
Źródło: publikacja [H7]

Przeprowadzone badania wykazały, że produkty uboczne spalania osadów ściekowych można z powodzeniem wykorzystać do usuwania jonów kadmu z roztworów wodnych. Osiągnięcie to niewątpliwie stanowi inspirację do dalszych eksperymentów w tym zakresie i może stanowić w przyszłości propozycję potencjalnego wykorzystania tych odpadów w procesach usuwania kadmu i innych metali ze ścieków komunalnych i przemysłowych.

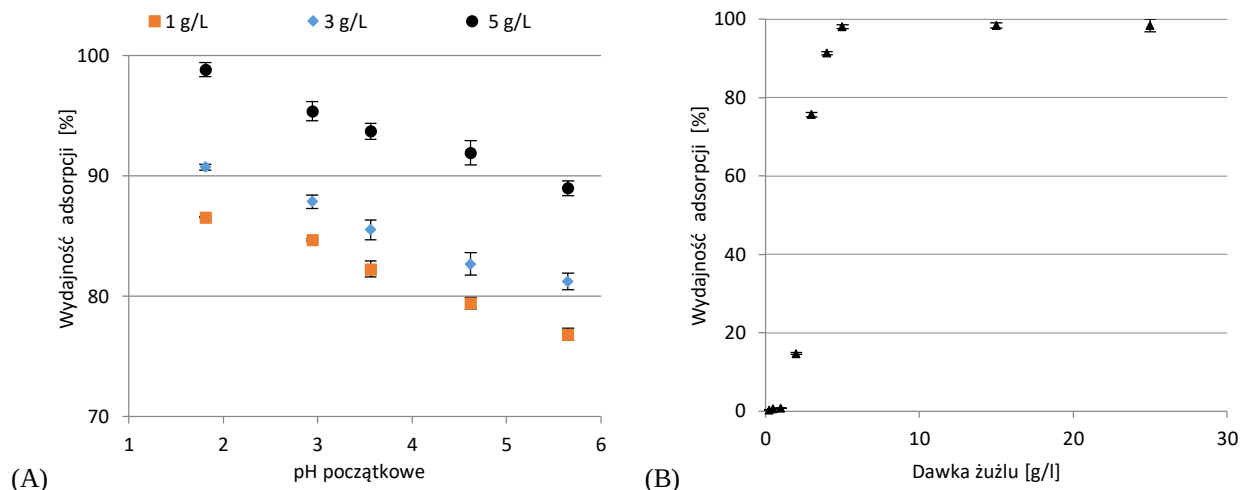
Odpady żużłowe zostały również wykorzystane jako adsorbenty w procesach usuwania jonów Cu(II) z roztworów wodnych, a rezultaty zostały przedstawione w pracy [H8]. Wysoką skuteczność adsorpcji uzyskano przy pH początkowym 1,8 w przypadku dawek żużłu 1 g/l (86,6%), 3 g/l (90,7%) i 5 g/l (98,8%) (Rys. 30A). Eksperymentalna pojemność adsorpcyjna kształtowała się w zakresie 19,5 - 14,7 mg/g. Na Rys. 30B wykazano szybki wzrost efektywności adsorpcji aż do 98% przy zastosowaniu dawek żużla 0,25 - 5 g/l. Zwiększanie ilości sorbentu w roztworze nie miało znaczenia ze względu na uzyskanie już prawie największej wydajności procesu. Podobne rezultaty zostały opisane w literaturze [140, 145]. Analiza izoterm wykazała, iż proces adsorpcji podlega wielowarstwowej sorpcji Cu²⁺ na żużlu, ponieważ lepiej pasuje do izotermy Freundlicha. Tworzenie się kompleksów pomiędzy jonami Cu²⁺ i grupami krzemowymi Si w żużlu poprzez wymianę jonów H⁺ może być przyczyną sorpcji Cu²⁺ przez wewnętrzną warstwę żużlu. Elektrostatyczne oddziaływanie z dodatnimi jonami Cu²⁺ jest wspomagane przez ujemnie naładowaną powierzchnię żużlu. W konsekwencji zachodzi adsorpcja wielowarstwowa związana z oddziaływaniem elektrostatycznym pomiędzy jonami Cu²⁺ i grupami tlenowymi (np. OH⁻, CO₃²⁻) na adsorbencie [146]. Oddziaływanie grup krzemowych żużlu w środowisku wodnym można określić zgodnie z równaniem 16:



Biorąc pod uwagę wysokie stężenie jonów H⁺ w środowisku kwaśnym, oczekuje się, że reakcja będzie przebiegać w lewo. Jednakże materiał żużłowy miał działanie neutralizujące. Gdy pH roztworu wzrosło, jony Ca²⁺ oddziaływały z jonami H⁺ z żużla, wykazując, że reakcja zachodziła, gdy żużel był obecny w roztworze wodnym. Równanie 17 można zapisać w następujący sposób dla jonów metali (M²⁺):

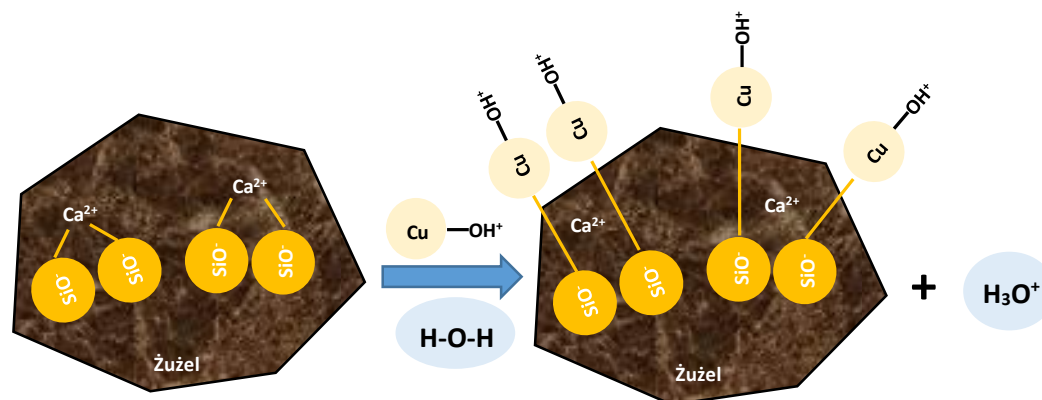


Zgodnie ze schematem na Rys. 31, atomy tlenu w grupach OH wraz z ich pojedynczą parą elektronów odgrywają znaczącą rolę w kompleksowaniu pomiędzy jonami metali i grupami OH.



Rys. 30. Wpływ pH początkowego roztworu (A) (stężenie początkowe Cu(II) 100 mg/l, pH początkowe 1,8 – 5,6, dawka żużlu 1 - 5 g/l, czas kontaktu 60 min., $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 obr./min.) oraz dawki żużlu (B) (pH początkowe 1,9, stężenie początkowe Cu(II) 100 mg/l, dawka żużlu 0,25 - 25 g/l, czas kontaktu 60 min., $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 obr./min.) na wydajność adsorpcji Cu(II).

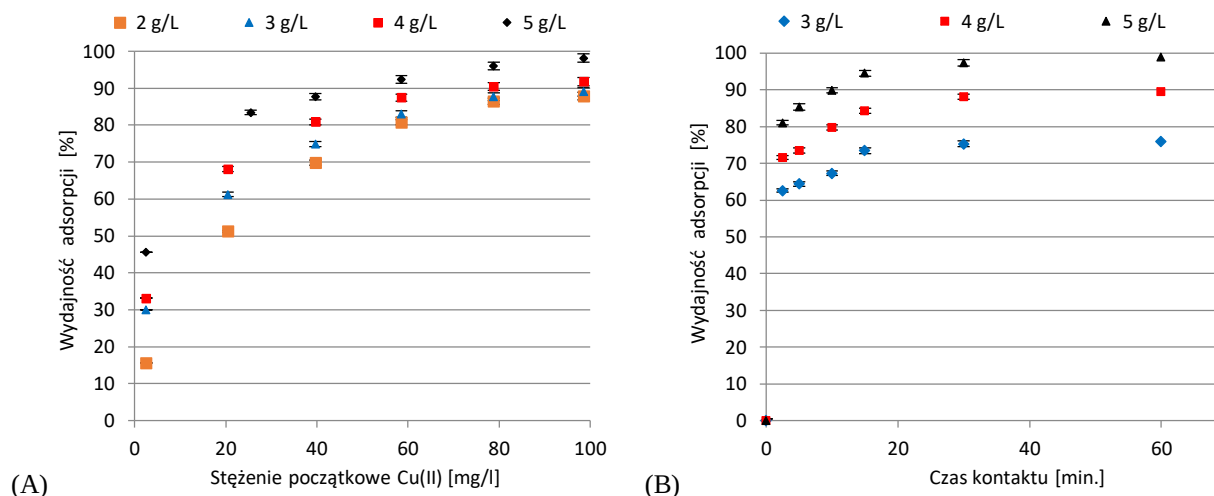
Źródło: publikacja [H8]



Rys. 31. Schematyczny diagram procesu adsorpcji jonów Cu^{2+} przez odpady żużlu.

Źródło: publikacja [H8]

W kolejnych eksperymentach wykazano, iż najkorzystniejsze wydajności adsorpcji zaobserwowano przy stężeniu początkowym Cu(II) 100 mg/l (98,2% - 5 g/l żużlu, 91,8% - 4 g/l, 89% - 3 g/l, 88% - 2 g/l) (Rys. 32A). Maksymalny poziom efektywności adsorpcji uzyskano w przedziale pierwszych 20 - 30 minut procesu, a po dłuższym czasie nie zaobserwowano żadnych zmian (Rys. 32B). Badane procesy najlepiej opisać można za pomocą modelu pseudo-drugiego rzędu oraz modelu Freundlicha. Przeanalizowano dane kinetyczne i dopasowano je do modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej, wykazując w ten sposób wysokie współczynniki R^2 .



Rys. 32. Wpływ stężenia początkowego Cu(II) (A) (stężenie początkowe Cu(II) 2,5 - 100 mg/l, pH początkowe 1,9, dawka żużlu 2 - 5 g/l, czas kontaktu 60 min., $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 obr./min.) oraz czasu kontaktu (B) (pH początkowe 1,9, stężenie początkowe Cu(II) 100 mg/l, dawka żużlu 1 - 5 g/l, czas kontaktu 60 min., $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 obr./min.) na wydajność adsorpcji.

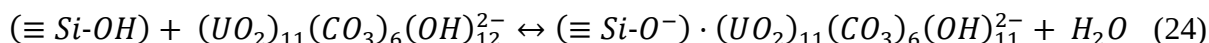
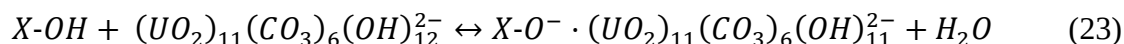
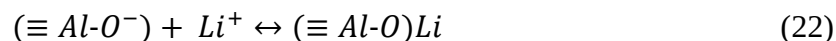
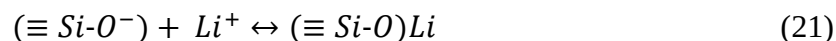
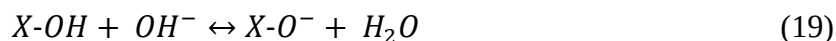
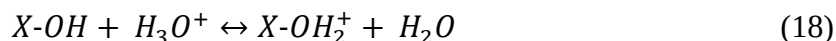
Źródło: publikacja [H8]

Podsumowując, można stwierdzić, że żużel powstały w wyniku spalania osadów ściekowych może być z powodzeniem stosowany do usuwania jonów miedzi z roztworów wodnych. Żużel stanowi odpad przemysłowy, który można ponownie wykorzystać jako nowy produkt w przemyśle, co wpisuje się w założenia modelu gospodarki o obiegu zamkniętym.

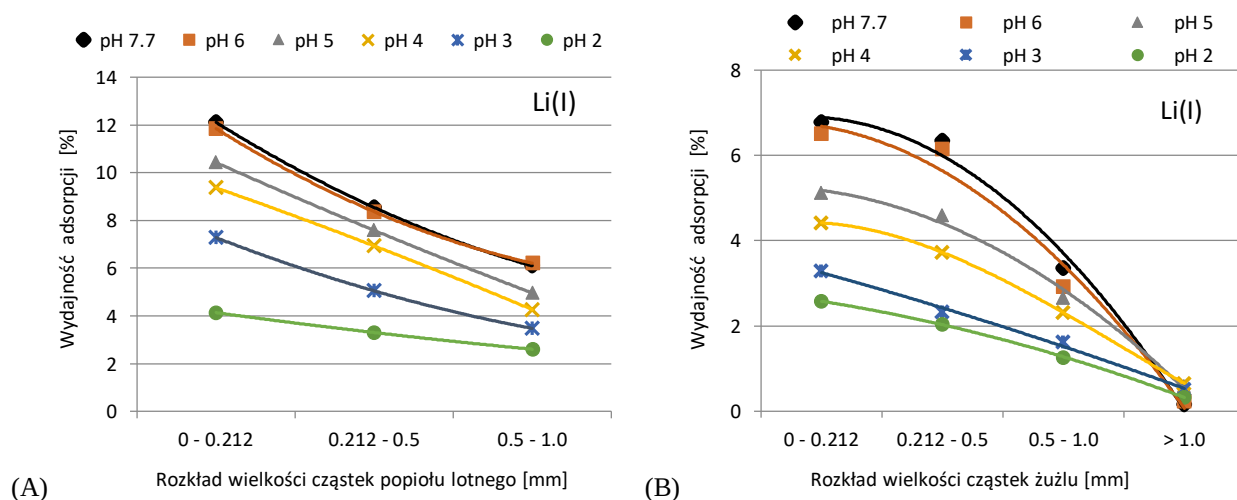
Przy współpracy z naukowcami z Uniwersytetu Technologicznego w Nagaoka w Japonii (Nagaoka University of Technology, Department of Nuclear System Safety Engineering, Graduate School of Engineering, Japan) zrealizowano projekt badawczy polegający na praktycznym wykorzystaniu popiołu lotnego i żużłu, otrzymanych w wyniku spalania osadów ściekowych w Polsce, do usuwania jonów litu i uranu z wody morskiej pozyskanej z Morza Japońskiego. Rezultaty przeprowadzonych badań zostały opublikowane w pracy [H9].

Badania adsorpcji jonów Li(I) i U(VI) na popiele lotnym i żużlu zostały przeprowadzone w próbkach wody morskiej (z Morza Japońskiego) w naturalnym pH 7,7, a także eksperymentalnie obniżonym pH w zakresie 2 - 6. Na Rys. 33 widać, iż najlepsze wyniki uzyskano w zakresie pH 6,0 - 7,7 dla sorbentów o średnicy ziaren $\varphi < 0,212\text{ mm}$. W przypadku adsorpcji jonów Li najlepsze wyniki przedstawiają się następująco: wydajność adsorpcji 12,1%, pojemność adsorpcyjna 0,55 mg/g, współczynnik K_d 2,76 (popiół lotny) i 6,8%, 0,15 mg/g, K_d 1,44 (żużel). Przyczyną niskiej wydajności może być fakt, że reakcje adsorpcji Li są zakłócone przez inne pierwiastki obecne w wodzie morskiej (np. K, Na, Mg), które mogą konkurencyjnie osłabiać

wiązanie jonów Li. Jony Li w roztworze wodnym występują najczęściej w postaci jonów wodnych $[Li(H_2O)_n]^+$ ($n = 3 - 4$) w różnym zakresie pH, co oznacza, że mają wyższą hydrofilowość. Stąd uwodnione jony Li mogą wykazywać powinowactwo do centrów aktywnych badanych adsorbentów [147]. W przypadku usuwania jonów U najkorzystniejsze wyniki badań dla popiołu lotnego i żużłu ($\varphi < 0,212$ mm) są następujące: skuteczność adsorpcji 98,4%, pojemność adsorpcyjna 21,3 mg/g, współczynnik K_d 16474,7 (popiół lotny) oraz 99,9%, 56,7 mg/g, K_d 63611,9 (żużel) (Rys. 34). Wysoka efektywność procesu usuwania może być spowodowana reakcjami kompleksowania pomiędzy jonem U a grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni cząstek adsorbentu. Mechanizm adsorpcji litu i uranu można ogólnie zaproponować za pomocą równań 18-25:

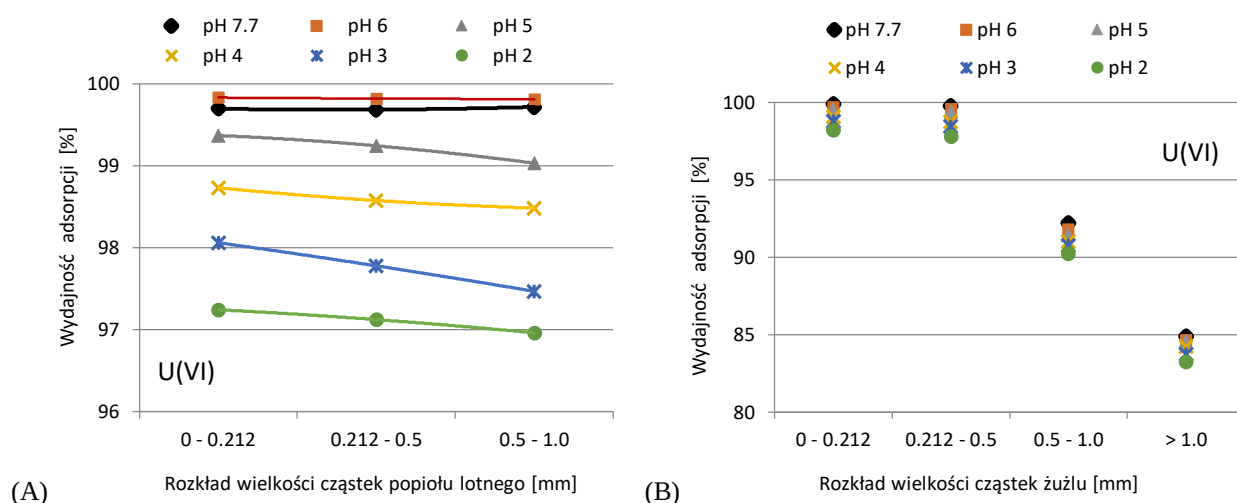


gdzie: X może stanowić Si, Al, Fe lub inny metal, $\equiv SiO^-$, $\equiv AlO^-$ są miejscami adsorpcji jonów metali.



Rys. 33. Wpływ pH początkowego na wydajność adsorpcji Li(I) na popiele lotnym (A) oraz żużlu (B) (stężenie początkowe Li(I) 114,6 ppb, pH początkowe 2 - 7,7, czas kontaktu 24 h, $T = 23$ °C, 200 obr./min.).

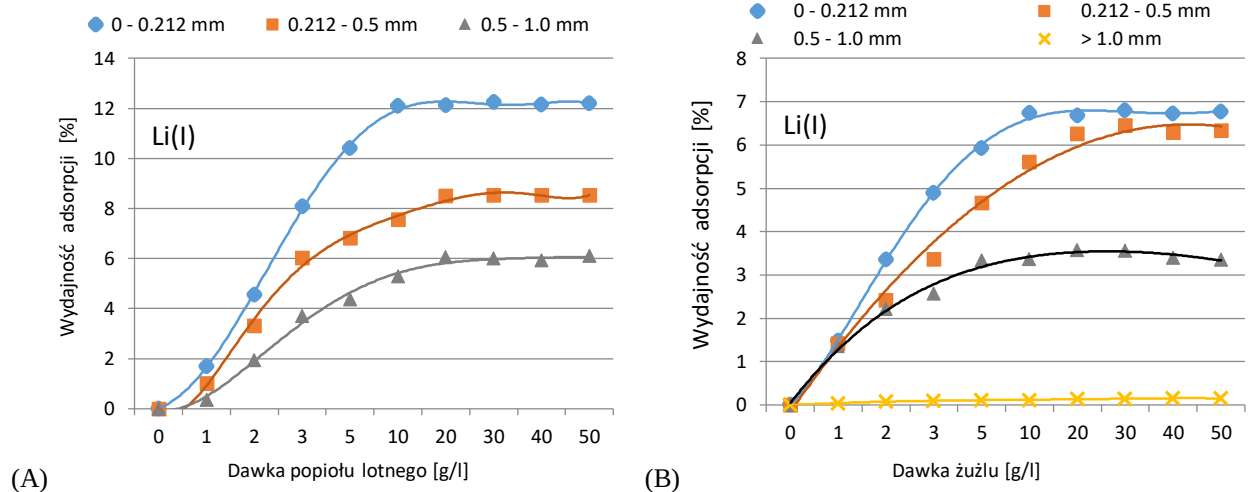
Źródło: publikacja [H9]



Rys. 34. Wpływ pH początkowego na wydajność adsorpcji U(VI) na popiole lotnym (A) oraz żużlu (B) (stężenie początkowe U(VI) 611,4 ppb, pH początkowe 2 - 7,7, czas kontaktu 24 h, T = 23 °C, 200 obr./min.).

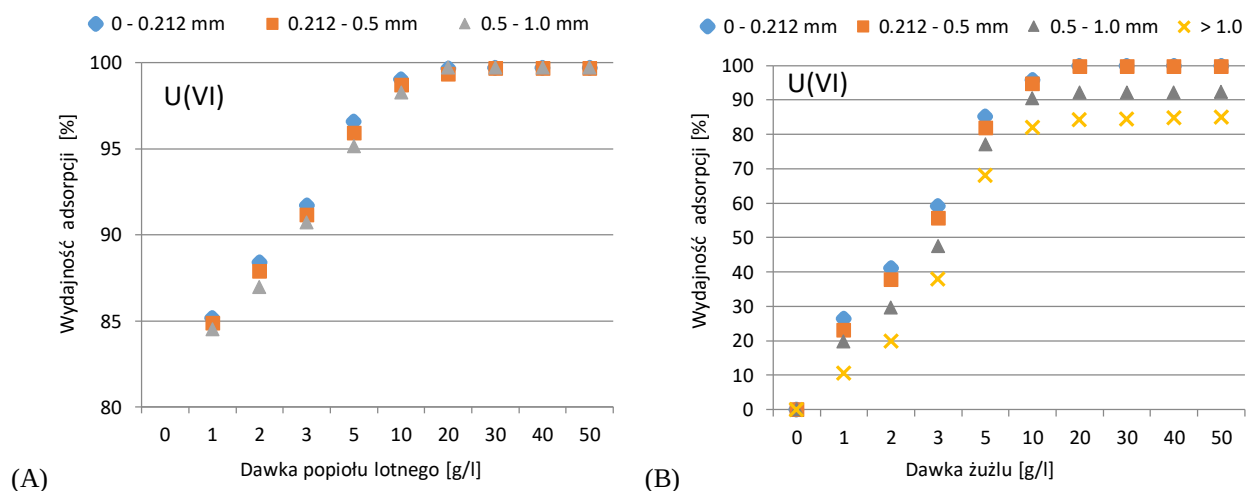
Źródło: publikacja [H9]

Inne wyniki wskazują, że dawkę sorbentów w zakresie 10 - 50 g/l można uznać za optymalną ze względu na najkorzystniejszą efektywność przy pH 7,7 (Rys. 35 – 36). Wzrost wielkości cząstek sorbentu zmniejsza skuteczność usuwania Li(I) i U(VI). Najkorzystniejsze rezultaty sorpcji są następujące: 12,1 - 12,3% (Li(I), 10 - 50 g/l popiołu), 6,7 - 6,8% (Li(I), 10 - 50 g/l żużłu), 99,7% (U(VI), 20 - 50 g/l popiołu), 99,7 - 99,8% (U(VI), 20 - 50 g/l żużłu). Dalsze zwiększanie dawki adsorbentów nie było już konieczne, gdyż w badanych warunkach nie zaszły zmiany mające istotny wpływ na procesy adsorpcji. Analiza czasu kontaktu wykazała, iż podczas pierwszych 30 – 60 minut była osiągana wydajność adsorpcji na poziomie najkorzystniejszym. Reakcje adsorpcyjne najlepiej odpowiadały modelowi reakcji pseudo-drugiego rzędu i modelowi izotermi Freundlicha.



Rys. 35. Wpływ dawki popiołu lotnego (A) oraz żużlu (B) na wydajność adsorpcji Li(I) (stężenie początkowe Li(I) 114,6 ppb, pH początkowe 7,7, dawka sorbentu 1 – 50 g/l, czas kontaktu 24 h, $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 obr./min.).

Źródło: publikacja [H9]



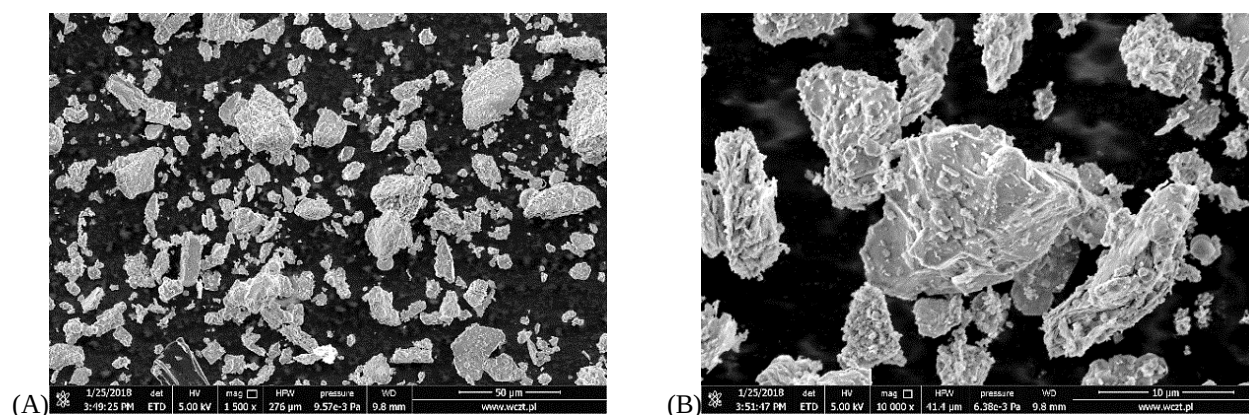
Rys. 36. Wpływ dawki popiołu lotnego (A) oraz żużlu (B) na wydajność adsorpcji U(VI) (stężenie początkowe U(VI) 611,4 ppb, pH początkowe 7,7, dawka sorbentu 1 – 50 g/l, czas kontaktu 24 h, $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 obr./min.).

Źródło: publikacja [H9]

Podsumowując, uzyskane wyniki badań potwierdziły, że odpady popiołu lotnego i żużłu mają zdolność do usuwania jonów Li i U z wody morskiej, przy czym wydajność adsorpcji litu jest niska i proces wymaga modyfikacji w celu poprawy wyników. Osiągnięcie to może być podstawą do dalszych badań i potencjalnego zastosowania przemysłowego w przyszłości.

W pracy [H10] wykorzystano popiół lotny powstały w wyniku cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym mieszaniny odpadów słonecznika z przetwórstwa rolno-spożywczego (20%) oraz odpadów drewna z przemysłu drzewnego (80%) do procesów adsorpcyjnych jonów Pb(II) i

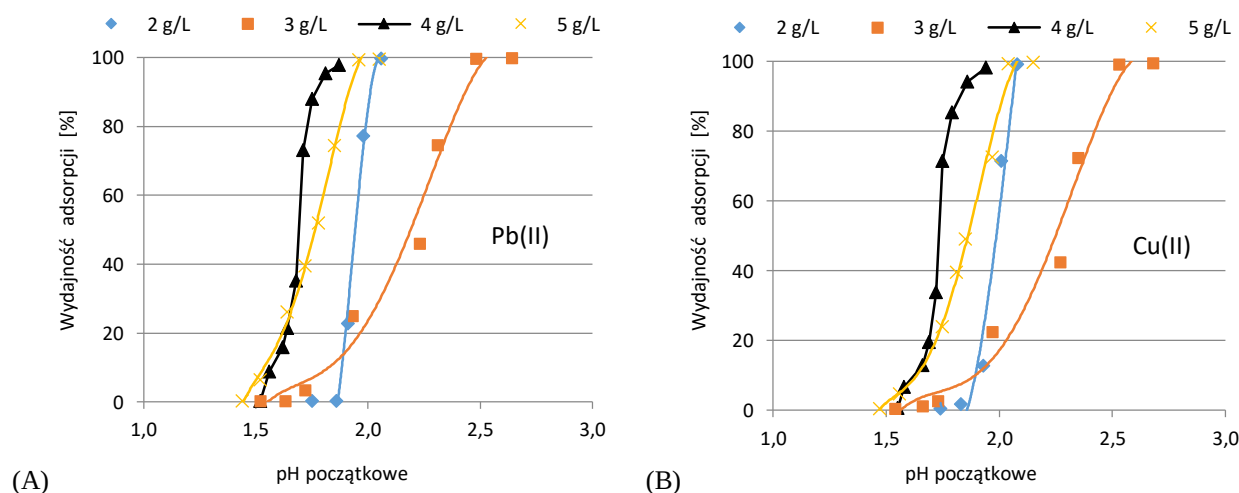
Cu(II) w roztworach wodnych. Popiół lotny jest produktem ubocznym procesów spalania biomasy odpadowej na cele wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej w jednej z polskich ekologicznych elektrowni. W badaniach wstępnych materiał został scharakteryzowany przy użyciu wielu technik analitycznych. Na podstawie analizy uziarnienia zidentyfikowano frakcje ziaren o średnicy: $\varphi < 0,212$ mm (90,93%), $0,212 - 0,5$ mm (8,34%), $0,5 - 0,71$ mm (0,44%), $0,71 - 1,0$ mm (0,29%), $1,0 - 1,7$ mm (0%), $\varphi > 1,7$ mm (0%). Do eksperymentów adsorpcyjnych wykorzystano popiół o średnicy ziaren najmniejszej $\varphi < 0,212$ mm. Do określenia składu pierwiastkowego zastosowano metodę fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Stwierdzono, że największy udział mają tlenki SiO_2 (50,2%), Al_2O_3 (12,3%), CaO (11,8%), K_2O (8%), MgO (3,3%). Analiza termogravimetryczna w zakresie temperatur od 30 do 600 °C wykazała stały spadek masy o ok. 2,53%. Mogło to wynikać z odparowaniem wody, tlenku węgla i składników lotnych, a także dehydroksylacji wodorotlenku wapnia czy rozkładu CaCO_3 [148, 149]. Badanie potencjału zeta wykazało zmianę ładunku powierzchniowego popiołu od 9,79 mV (pH 2,04) do -12 mV (pH 7,15). Punkt izoelektryczny (IEP) został osiągnięty przy pH 4,2. Dodatkowo popiół przepłukano kilkakrotnie wodą destylowaną w celu uzyskania pH 7 układu dyspersyjnego. Po tym zabiegu krzywa nieznacznie uległa zmianie, a punkt IEP osiągnięto przy pH 4,3. Na podstawie analizy BET wyznaczono powierzchnię właściwą popiołu ($S_{\text{BET}} = 3,264 \text{ m}^2/\text{g}$), objętość porów ($V_p = 0,0143 \text{ cm}^3/\text{g}$) i średnią średnicę porów ($A_{\text{pd}} = 17,55 \text{ nm}$). Kształt izotermy przypomina model izotermy typu III i informuje o tzw. kooperacyjnej adsorpcji. Analiza SEM popiołu wykazała, iż cząstki mają nieregularne kształty, są różnej wielkości, widoczne są porowate płaskie powierzchnie i ostre końce aglomeratów (Rys. 37).



Rys. 37. Zdjęcia SEM popiołu otrzymanego w wyniku spalania odpadów słonecznika i drewna: A) powiększenie 1500x, skala: 50 µm, B) 10000x, 10 µm.

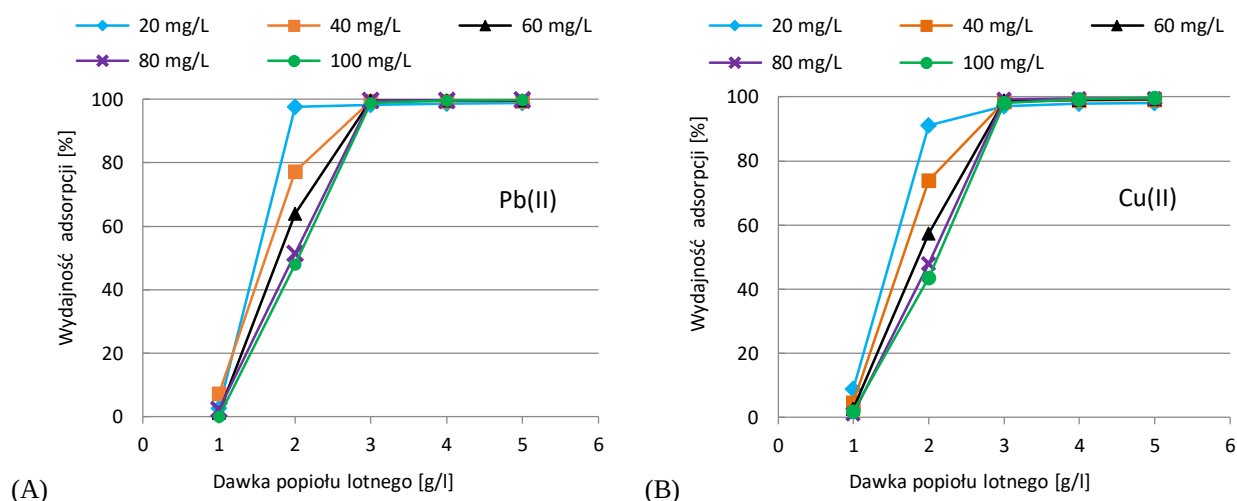
Źródło: publikacja [H10]

W kolejnych etapach przeprowadzono testy adsorpcyjne popiołu w stosunku do metali Pb(II) i Cu(II). Na Rys. 38 przedstawiono wpływ pH początkowego roztworu na efektywność procesu adsorpcji. We wszystkich przypadkach zanotowano wzrost adsorpcji i maksymalną skuteczność procesu zaobserwowano w następujących przypadkach: A) Pb(II): 99,76% (pH początkowe 2,06, 2 g/l popiołu), 99,8% (pH 2,64, 3 g/l), 97,8% (pH 1,87, 4 g/l), 99,6% (pH 2,05, 5 g/l); B) Cu(II): 99,15% (pH 2,08, 2 g/l), 99,5% (pH 2,7, 3 g/l), 98,2% (pH 1,94, 4 g/l), 99,6% (pH 2,15, 5 g/l). Prawdopodobnie za wiązanie jonów Pb(II) i Cu(II) odpowiadał mechanizm wymiany kationowej. Badania wpływu dawki sorbentu wykazano maksymalną adsorpcję w zakresie 3 – 5 g/l popiołu. Wyniki w przedziale stężenia początkowego od 20 do 100 mg/l kształtowały się na poziomie nie mniejszym niż 99% (Rys. 39). Spadek pojemności adsorpcyjnej związany był ze wzrostem dawki sorbentu, a co za tym idzie ze wzrostem liczby dostępnych miejsc zdolnych do wiązania jonów metali. W badaniach wpływu czasu kontaktu zaobserwowano, iż pierwsze 5 minut procesu było wystarczające, aby osiągnąć równowagę i najkorzystniejsze rezultaty adsorpcji. W kolejnym etapie wykonano analizę kinetyki i wyznaczono izotermy. Wykazano, że model reakcji pseudo-drugiego rzędu oraz model Freundlicha najtrafniej opisują procesy adsorpcji. Na podstawie równania Langmuira obliczona maksymalna pojemność adsorpcyjna wynosi 138,4 mg/g dla Pb(II) i 97,4 mg/g dla Cu(II). Podobne wyniki badań adsorpcji z udziałem popiołów lotnych znajdują potwierdzenie w literaturze [150-154].



Rys. 38. Wpływ pH początkowego roztworu (stężenie początkowe Pb(II) i Cu(II) 100 mg/l, pH początkowe 1,5 – 2,7, dawka żużlu 2 - 5 g/l, czas kontaktu 60 min., T = 23 °C, 200 obr./min.) na wydajność adsorpcji Pb(II) (A) i Cu(II) (B).

Źródło: publikacja [H10]



Rys. 39. Wpływ dawki popiołu lotnego (stężenie początkowe Pb(II) i Cu(II) 20 - 100 mg/l, pH początkowe 2,2, dawka żużlu 1 - 5 g/l, czas kontaktu 60 min., $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 obr./min.) na wydajność adsorpcji Pb(II) (A) i Cu(II) (B).

Źródło: publikacja [H10]

Podsumowując należy stwierdzić, że popiół lotny powstający w wyniku spalania odpadów przemysłowych słonecznika i drewna, jest zdolny do usuwania jonów Pb(II) i Cu(II) z dużą wydajnością procesu. Wyniki eksperymentów dały wystarczające przesłanki do kontynuowania badań nad wykorzystaniem odpadu w procesach adsorpcyjnego usuwania jonów metali. Uzyskane rezultaty w pracach H5 – H10 potwierdziły założoną hipotezę badawczą.

W kolejnych badaniach [H11] zastosowane zostały odpady w postaci sprasowanych peletów z trocin sosnowych (Rys. 40A). Biomasa jest odpadem powstającym w wyniku przerobu w przemyśle drzewnym i stanowi obiecujący materiał do ponownego wykorzystania w celu odzysku jonów metali ze środowiska wodnego. Na Rys. 40B przedstawiono próbki peletów zwęglone w temperaturze $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, a następnie fizycznie aktywowane w temperaturze $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ w celu otrzymania węgla aktywnego. Z kolei na Rys. 40C widoczne są próbki wzbogacone azotem w reakcji z mocznikiem w temperaturze $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rodzaje grup azotowych obecnych w strukturze i na powierzchni węgla aktywnych pokazano na Rys. 41 (A-B).



(A)



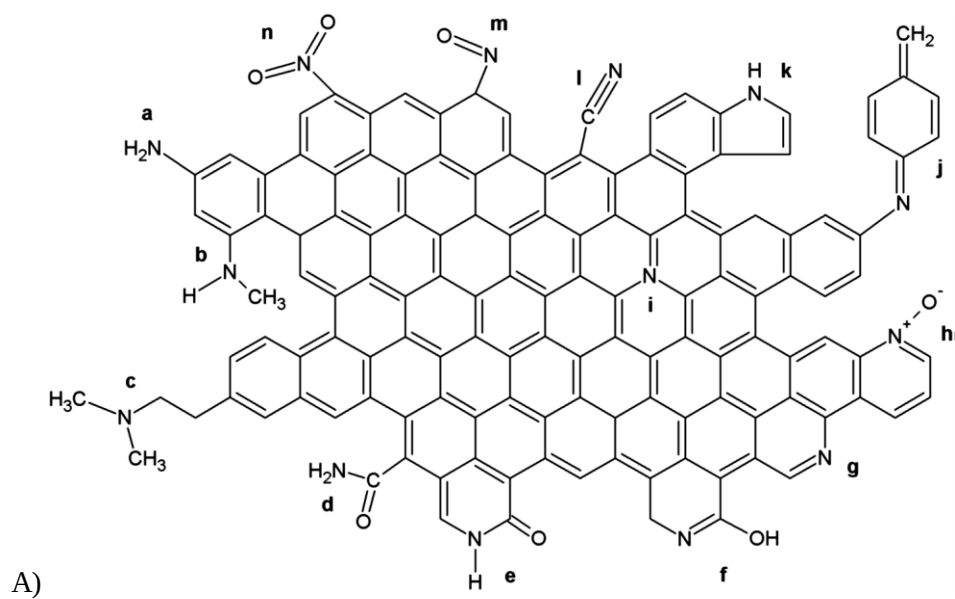
(B)

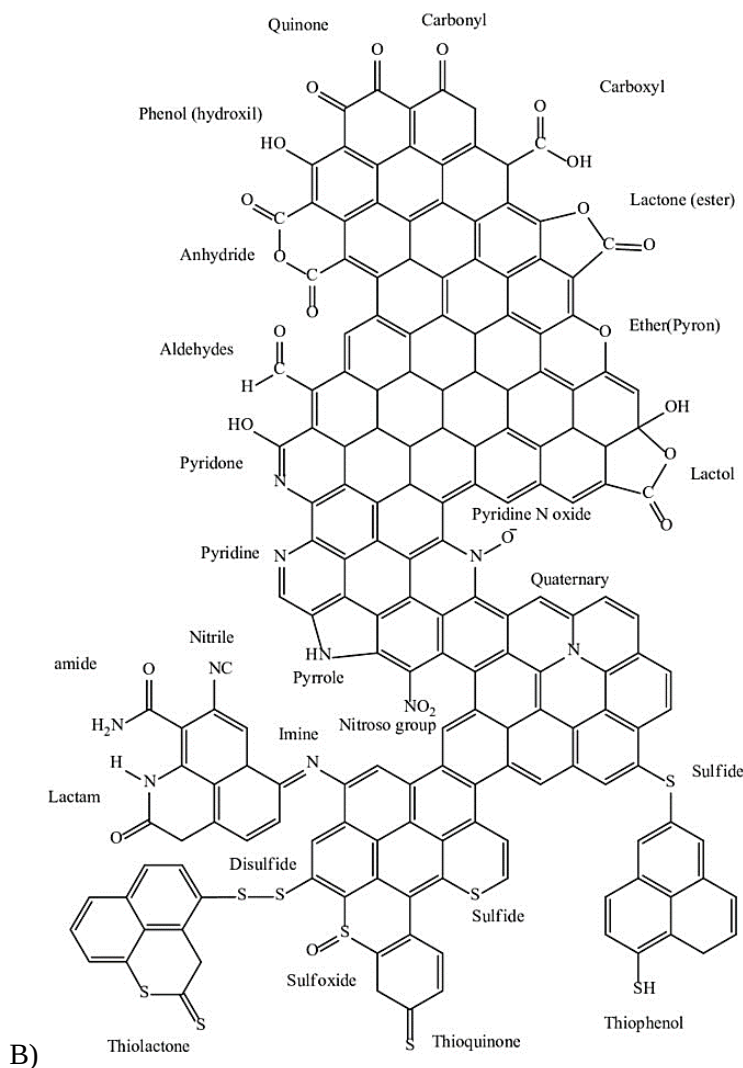


(C)

Rys. 40. Zdjęcia peletów z trocin sosnowych (A), węgla aktywnych AC (TK6AF1/2) (B), węgla aktywnych modyfikowanych azotem NMAC (TK6MAF1/2) (C)

Źródło: publikacja [H11]

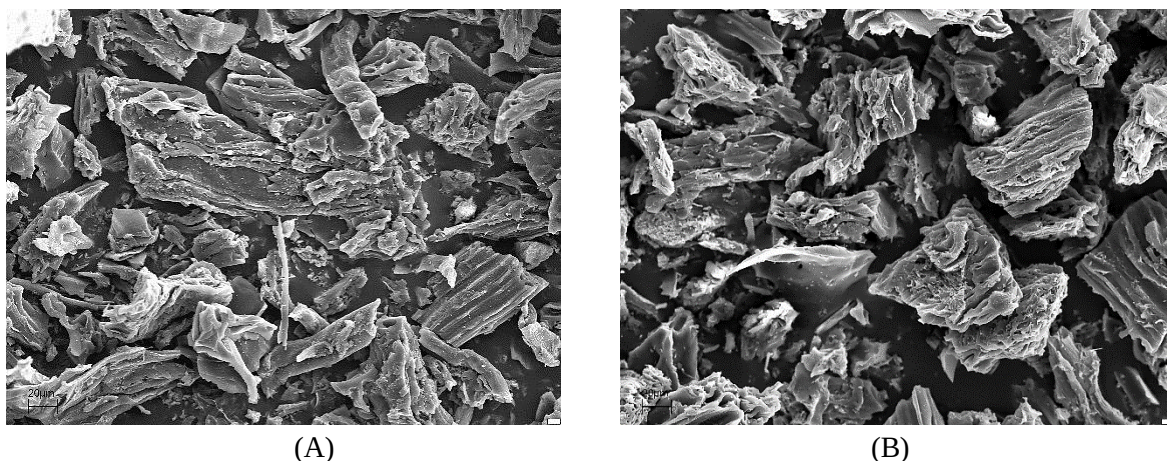




Rys. 41. Rodzaje grup funkcyjnych występujących w strukturze i na powierzchni węgla aktywnych: A) grupy funkcyjne azotowe: a) aminowe (I rzędu), b) aminowe (II rzędu), c) aminowe (III rzędu), d) amidowe, e) laktamowe, f) pirydonowe, g) pirydyna, h) tlenek N-pirydyny, i) azotowe IV rzędu (NQ), j) iminowe, k) pirolowe, l) nitrylowe, m) nitrozowe, n) nitrowe [131]; B) inne grupy funkcyjne [132].

Źródło: publikacja [H11]

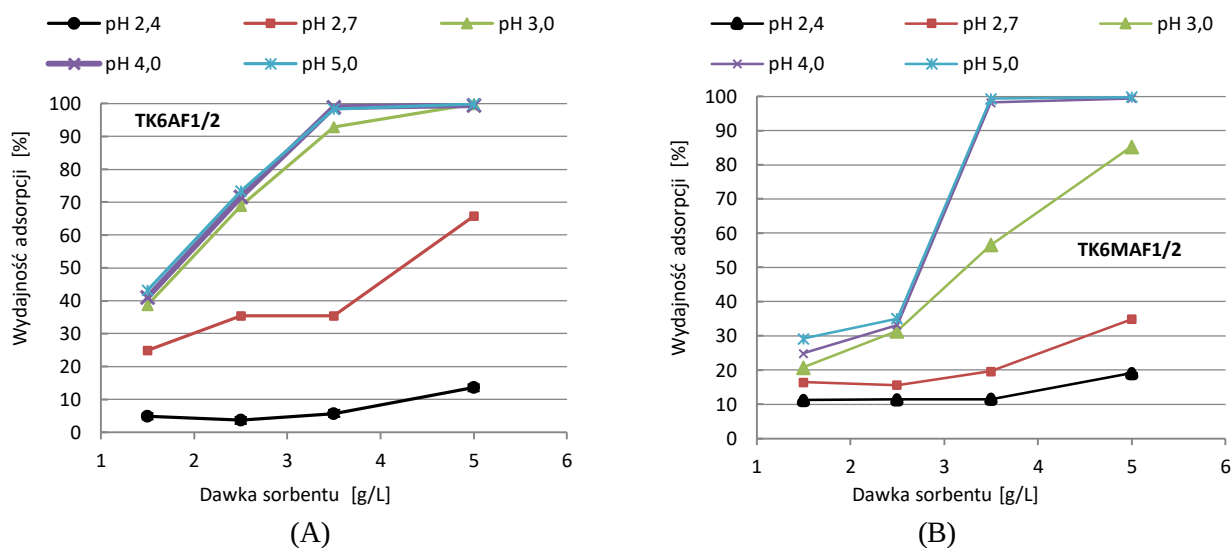
Otrzymane próbki scharakteryzowano pod kątem zawartości popiołu, składu pierwiastkowego, TGA, powierzchni właściwej i średnicy porów (BET), rozkładu wielkości porów (BJH), objętości mikroporów, zawartości powierzchniowych substancji kwasowych i grup funkcyjnych, pH i morfologii (SEM) (Rys. 42).



Rys. 42. Obrazy SEM: A) węgla aktywnych TK6AF1/2, B) węgla aktywnych modyfikowanych azotem TK6MAF1/2
Źródło: publikacja [H11]

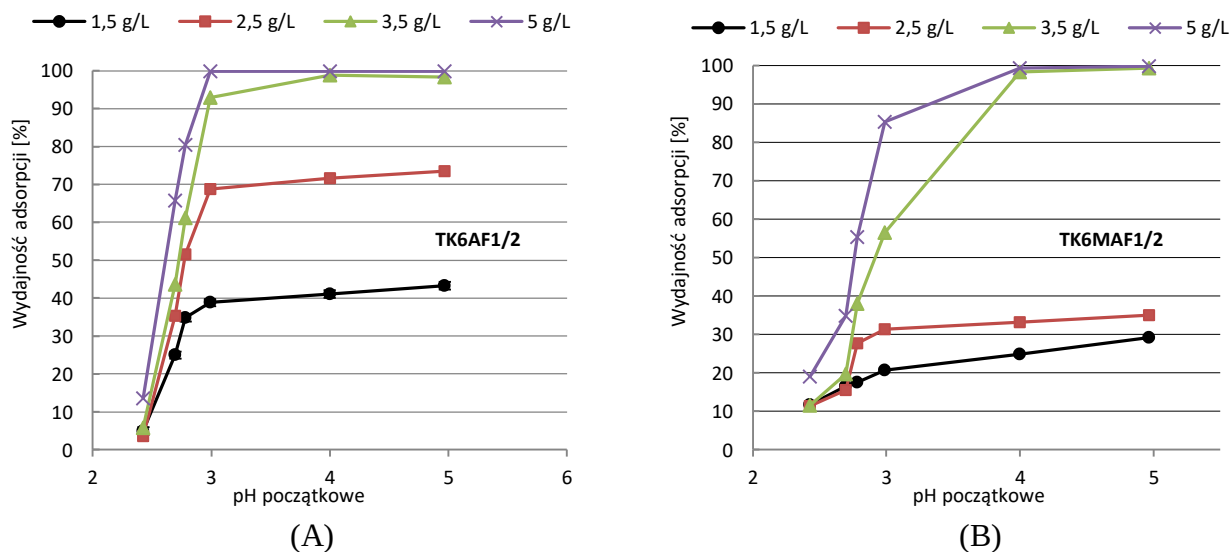
Następnie próbki zbadano pod kątem usuwania Cu(II) w procesach adsorpcji w roztworach wodnych. Badano wpływ parametrów takich jak pH początkowe, dawka adsorbentu, stężenie początkowe Cu(II) , czas kontaktu, a także przeanalizowano kinetykę i izotermy sorpcji. W wyniku eksperymentów wykazano, iż dawki sorbentów 3,5 i 5 g/l dały najlepsze rezultaty w całym początkowym zakresie pH. Przy pH 4 i 5 osiągnięto maksymalną adsorpcję: TK6AF1/2 (dawka 3,5 g/l, pH 4 – 98,8%; pH 5 – 98,3%; 5 g/l, pH 4 – 99,4%, pH 5 – 99,8%), modyfikowany azotem TK6MAF1/2 (dawka 3,5 g/l, pH 4 – 98,2%, pH 5 – 99,3%; 5 g/l, pH 4 – 99,4%, pH 5 – 99,8%). Najwyższą pojemność adsorpcyjną osiągnięto przy pH 4 i 5 dla dawki 3,5 g/l (2,86–2,94 mg/g) (Rys. 43). Powyżej tej dawki pojemność sorpcyjna malała. Można próbować to wyjaśnić w ten sposób, iż niektóre miejsca aktywne były nadal nienasycone podczas procesu adsorpcji. Zwiększenie dawki sorbentu inicjowało wzrost wydajności procesu aż do osiągnięcia poziomu maksymalnego. Obserwacje te są zgodne z innymi pracami wcześniej opublikowanymi w literaturze [155, 156]. W przypadku badania wpływu pH początkowego maksymalną wydajność odnotowano również w zakresie od 98,3% do 99,9% (Rys. 44). Wiązanie jonów Cu^{2+} w roztworze wodnym mogło przebiegać według mechanizmu wymiany jonowej. Wpływ początkowego pH na adsorpcję mógł być związany z rozkładem ładunku grup powierzchniowych węgla. Spadek adsorpcji przy niższym początkowym pH mógł być spowodowany konkurencją jonów Cu^{2+} z jonami hydroniowymi, których stężenie jest znacznie wyższe w roztworach kwaśnych. W tym przypadku odpychanie elektrostatyczne mogło zakłócać adsorpcję dodatnio naładowanych jonów miedzi. Gdy początkowe pH wzrosło do 3 - 4, powierzchnia sorbentów stawała się bardziej ujemnie naładowana elektrostatycznie. Mogła nastąpić deprotonacja grup funkcyjnych, co

przełożyło się na wzrost powinowactwa elektrostatycznego i zainicjowanie wymiany jonowej, co skutkowało wiązaniem większej liczby jonów miedzi. Podobne próby wyjaśnienia tych zjawisk znalazły potwierdzenie w literaturze [157-160].



Rys. 43. Wpływ dawki sorbentu na wydajność adsorpcji jonów Cu(II): węgiel aktywny TK6AF1/2 (A), węgiel aktywny modyfikowany azotem TK6MAF1/2 (B).

Źródło: publikacja [H11]



Rys. 44. Wpływ pH początkowego na wydajność adsorpcji jonów Cu(II): węgiel aktywny TK6AF1/2 (A), węgiel aktywny modyfikowany azotem TK6MAF1/2 (B).

Źródło: publikacja [H11]

W badaniach nad wpływem czasu kontaktu międzyfazowego na proces adsorpcji wykazano, iż w określonych warunkach eksperymentu równowaga procesu adsorpcji była osiągana w ciągu pierwszych 30 - 90 minut wytrząsania. Nie było konieczności kontynuowania eksperymentów przez dłuższy okres czasu, ponieważ wydajność adsorpcji pozostawała na tym samym poziomie. Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że model pseudo-drugiego rzędu i model izotermy Langmuira lepiej opisują badane procesy adsorpcji. Obliczona maksymalna pojemność sorpcyjna wynosiła odpowiednio 12,07 mg/g (TK6AF1/2) i 11,3 mg/g (TK6MAF1/2). Podsumowując przeprowadzone prace w tym zakresie stwierdzono, że badane materiały odpadowe w określonych warunkach wykazują bardzo dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów Cu(II) (zgodnie z założoną hipotezą badawczą), co jest przesłanką do kontynuowania prac nad adsorpcją innych metali [H11].

Reasumując, należy podkreślić, że odpady z produkcji rolnej i przemysłu spożywczego są często problemem w procesach utylizacji czy recyklingu. Należą do jednych z tańszych i łatwo dostępnych materiałów, co sprawia, że obiecującym kierunkiem zagospodarowania może być wykorzystanie do produkcji biosorbentów. Możliwe jest to dzięki obecności w składzie wielu związków bioaktywnych, które zawierają różne grupy funkcyjne zdolne do wiązania i usuwania szkodliwych metali i innych substancji z wody i ścieków. Ogromną zaletą jest fakt, iż mogą być w procesach sorpcyjnych bezpośrednio zastosowane po recyklingu po wstępnym przygotowaniu (np. suszenie, rozdrabnianie, przesiewanie) lub po procesach modyfikacji (chemicznej, fizycznej). Adsorpcja metali i innych zanieczyszczeń przy użyciu biosorbentów w postaci odpadów rolno-spożywczych może być wysoce skuteczna, jednakże zależy od wielu czynników takich jak warunki prowadzenia procesu, dawki oraz właściwości biosorbentu, liczby miejsc aktywnych na jego powierzchni, rodzaju i stężenia usuwanych jonów metalu.

Proces termicznego przekształcenia odpadów w postaci komunalnych osadów ściekowych lub w postaci biomasy odpadowej na drodze technologii cyrkulacyjnego fluidyzacyjnego spalania w złożu fluidalnym jest atrakcyjnym i pożądanym rozwiązaniem w gospodarce odpadami. Dzięki niemu można znacznie zredukować ilości odpadów, a produkty spalania w postaci popiołu lotnego i żużłu są odpadami możliwymi do wykorzystania w przemyśle. Ich skład, cechy fizyko-chemiczne i ilości zależą od właściwości osadów ściekowych poddawanych spalaniu, ale również od parametrów procesu spalania. Popioły lotne i żużle są wartościowymi materiałami, które znalazły zastosowanie w różnych sektorach gospodarki. Jednym z alternatywnych i istotnych

zastosowań może być ich użycie w technologiach oczyszczania ścieków i wód z zanieczyszczeń metalami. Popioły lotne i żużle mogą być alkalizatorami w procesach strącania chemicznego, ale również dzięki swojej strukturze glinokrzemianowej posiadają zdolność do wiązania jonów metali poprzez wymianę jonową w środowisku wodnym. W literaturze można znaleźć wiele publikacji donoszących o skuteczności tych odpadów w procesach adsorpcji metali. Jednakże każdy produkt spalania posiada inną charakterystykę i jednocześnie inną zdolność sorpcyjną. Stąd istotne jest prowadzenie badań produktów ubocznych procesów spalania odpadów uzyskiwanych lokalnie, aby mogły pełnić rolę adsorbentów również w środowisku lokalnym lub być eksportowane do innych obszarów w przypadku nadwyżki odpadów. Z punktu widzenia aplikacyjnego korzyścią jest również fakt, iż mają zdolność regeneracyjną. W procesach desorpcyjnych możliwy jest odzysk metali, a jednocześnie adsorbenty można zwracać do kolejnych procesów adsorpcyjnych.

Wykorzystanie biomasy odpadowej z przemysłu drzewnego w postaci trocin sosnowych do wytwarzania węgla aktywnych może zredukować ilość odpadów biodegradowalnych kierowanych do środowiska naturalnego. Inną korzyścią jest zastosowanie ich jako adsorbentów skutecznie usuwających różnego rodzaju zanieczyszczeń gazowych i ciekłych, w tym metali ciężkich. Dodatkowo stosowanie materiałów odpadowych jako prekursorów do otrzymywania węgla aktywnych może w określonym stopniu obniżyć koszty produkcji w porównaniu do dotychczas stosowanych surowców w postaci węgla kamiennego, brunatnego, drewna czy torfu. Przeprowadzone badania w niniejszej pracy nad usuwaniem miedzi ze środowiska wodnego wykazały wysoką skuteczność w pewnych warunkach prowadzenia procesu. W związku z tym można stwierdzić, iż adsorbenty węglowe można z powodzeniem stosować do oczyszczania wód z metali, a zatem wybór tego prekursora można uznać za uzasadniony.

Summaryczne zestawienie rezultatów opublikowanych w pracach H1 – H11 z uwzględnieniem korzystnej efektywności usuwania badanych metali przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Sumaryczne zestawienie wyników badań z publikacji H1 – H11 z uwzględnieniem korzystnej efektywności usuwania wybranych metali

Publikacja	Odpady jako adsorbenty	Metal	Wydajność adsorpcji [%]
H1	Wytłoki z jeżyny (<i>Rubus L.</i>)	Cu(II)	99,03
H2	Wysłodziny browarniane	Cu(II)	95,8
H3	Wysłodziny browarniane	Cd(II)	93,9
H4	Wytłoki z czarnego bzu (<i>Sambucus nigra L.</i>)	Fe(III)	99,5
H5	Popiół lotny z oczyszczalni ścieków	Pb(II)	97,4
	Żużel z oczyszczalni ścieków	Pb(II)	96,4
H6	Popiół lotny z oczyszczalni ścieków	Ni(II)	99,9
H7	Popiół lotny z oczyszczalni ścieków	Cd(II)	97,9
	Żużel z oczyszczalni ścieków	Cd(II)	98,1
H8	Żużel z oczyszczalni ścieków	Cu(II)	98,8
H9	Popiół lotny z oczyszczalni ścieków	Li(I)	12,1
		U(VI)	98,4
	Żużel z oczyszczalni ścieków	Li(I)	6,8
H10	Popiół lotny z elektrowni	U(VI)	99,9
		Pb(II)	99,8
H11	Węgiel aktywny z peletów z odpadów trocin sosnowych	Cu(II)	99,6
		Cu(II)	99,9

4.3.6. Podsumowanie i wnioski

Badania zrealizowane w ramach cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe obejmowały analizę wybranych materiałów odpadowych pochodzących z różnych gałęzi współczesnego przemysłu, tj. rolno-spożywczego, browarniczego, przemysłowego oczyszczania ścieków oraz przemysłu energetycznego, które wykorzystano jako adsorbenty w procesach usuwania metali ze środowiska wodnego. Przeprowadzone eksperymenty obejmowały charakterystykę właściwości fizykochemicznych materiałów odpadowych oraz ocenę ich zdolności sorpcyjnych w stosunku do wybranych metali w fazie wodnej. Ważnym aspektem prowadzonych badań było pogłębienie dotychczasowej wiedzy na temat odpadów przemysłowych, aktualnych danych statystycznych globalnej produkcji i możliwości ich efektywnego wykorzystania jako nowych produktów. Szczególnie istotne jest również ekonomiczne ujęcie problematyki poprzez przedstawienie możliwości obniżenia kosztów procesów oczyszczania wody i ścieków poprzez zastosowanie tanich adsorbentów odpadowych. Jednym z elementów badań było poznanie prawdopodobnego mechanizmu wiązania jonów metali

na powierzchni materiałów odpadowych różnego pochodzenia o charakterze organicznym i nieorganicznym. Zastosowanie różnych parametrów wpływających na adsorpcję jonów metali umożliwiło odpowiednie dobranie warunków prowadzenia procesu w celu osiągnięcia możliwie największej wydajności. Optymalizacja warunków procesów adsorpcyjnych pozwoliła na zaproponowanie możliwości ich przeniesienia ze skali laboratoryjnej na skalę przemysłową. Przedstawione rezultaty badań mają charakter poznawczy i aplikacyjny, a także wpisują się w założenia modelu gospodarki o obiegu zamkniętym i zrównoważonego rozwoju, co ma ogromne znaczenie dla środowiska naturalnego. Dodatkowo, uzupełniają doniesienia literaturowe w danej tematyce badawczej w obliczu wciąż rosnącej liczby publikacji dotyczących wykorzystania materiałów odpadowych pochodzenia przemysłowego jako tanich adsorbentów zanieczyszczeń środowiska wodnego w postaci metali.

Podsumowując, wyniki badawcze przedstawione w publikacjach stanowiących osiągnięcie naukowe cyklu habilitacyjnego, obejmują:

1. Wykazanie, iż z punktu widzenia ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko naturalne, zasadne jest poszukiwanie rozwiązań mających na celu efektywne zagospodarowanie odpadów pochodzenia przemysłowego w zakresie usuwania metali ze środowiska wodnego.
2. Wykazanie, że wybrane do badań różnego typu materiały odpadowe pochodzenia roślinnego, produkty uboczne spalania komunalnych osadów ściekowych oraz produkty uboczne spalania biomasy odpadowej, charakteryzujące się zróżnicowanym składem chemicznym, grupami funkcyjnymi i parametrami teksturalnymi, bez stosownej aktywacji chemicznej i fizycznej odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi wobec jonów metali w środowisku wodnym.
3. Wykazanie, iż badane materiały odpadowe nie wymagają skomplikowanych zabiegów przygotowawczych przed procesami adsorpcji jonów metali, a przy tym ich zastosowanie jest ekonomicznie uzasadnione i obniża koszty oczyszczania wody, a dodatkowo efektywność procesów jest wysoka i porównywalna z osiągnięciami drogich komercyjnych sorbentów.
4. Wykazanie, iż suszone wytloki z jeżyny, czarnego bzu i odpady z przemysłu browarniczego w postaci wysłodzin browarnianych są materiałami odpadowymi bogatymi w wartościowe składniki odżywcze i substancje błonnikowe, a dzięki temu mogą być przydatne jako sorbenty metali w środowisku wodnym. Udowodnienie eksperymentalnie, iż suszone wytloki z jeżyny

są dobrym sorbentem miedzi, suszone wyłoki z czarnego bzu są dobrym sorbentem żelaza, a wysłodziny browarniane dobrze adsorbują miedź i kadm w różnych warunkach prowadzenia procesu, a wydajność w optymalnych warunkach jest większa niż 90%.

5. Wykazanie, iż popiół lotny i żużel, produkty uboczne termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych w technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym, są materiałami bogatymi w składniki mineralne, co czyni je użyteczne w procesach sorpcyjnych jonów metali. Wykazanie w wielu pracach badawczych, że są skutecznymi adsorbentami ołowiu, niklu, kadmu, miedzi w fazie wodnej, a także litu i uranu w wodzie morskiej. Wydajność procesów adsorpcji w optymalnych warunkach została stwierdzona na poziomie większym niż 90%.
6. Wykazanie, iż w obliczu rosnącego globalnego zapotrzebowania na lit i uran alternatywą dla dotychczas stosowanych technik wydobywania tych pierwiastków może być odzyskiwanie z dużych zasobów wody morskiej w procesach adsorpcyjnych z zastosowaniem popiołu lotnego i żużlu.
7. Wykazanie, iż pomimo dobrych właściwości sorpcyjnych popiołu lotnego i żużlu wobec różnych jonów metali w modelowych roztworach wodnych mechanizm ich oddziaływania w wodzie morskiej jest różny, przez co usuwanie jonów litu z zachowaniem wysokiej wydajności procesu jest utrudnione (ze względu między innymi na konkurencyjne oddziaływania innych jonów metali) i wymaga podjęcia dalszych badań i analiz w tym kierunku.
8. Wykazanie, że popiół lotny, produkt uboczny termicznego przekształcania odpadów słonecznika (powstałych w wyniku przetwórstwa rolno-spożywczego) i odpadów drewna (powstałych w wyniku przetwórstwa w przemyśle drzewnym) w celach energetycznych z użyciem technologii cyrkulacyjnego współspalania w złożu fluidalnym, jest materiałem o bogatym składzie mineralnym, co sprawia iż może być użyteczny jako sorbent jonów metali w środowisku wodnym. Wykazanie eksperymentalnie, iż ten odpad jest wysoce skutecznym adsorbentem ołowiu (99,8%) i miedzi (99,6%) w roztworach wodnych.
9. Wykazanie, że odpady w postaci sprasowanych peletów z trocin sosnowych, skarbonizowane do węgli aktywnych i modyfikowane azotem, wykazują odpowiednie parametry teksturalne i charakter kwasowo-zasadowy powierzchni, a także odznaczają się bardzo dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec jonów miedzi. Potwierdzenie w pracach

- eksperymentalnych, iż możliwe jest osiągnięcie w określonych warunkach wysokiej wydajności usuwania jonów Cu(II) ze środowiska wodnego na poziomie równym 98 – 99%.
10. Stwierdzenie, że poszczególne materiały odpadowe z różnych gałęzi przemysłu wymagają analizy składu i właściwości fizykochemicznych, a ich zastosowanie jako adsorbentów wymaga indywidualnego doboru parametrów procesu usuwania poszczególnych metali w środowisku wodnym.
 11. Wykazanie, iż charakter powierzchni badanych materiałów odpadowych oraz warunki takie jak zmiana pH początkowego roztworów, stężenia wyjściowego metali, dawki adsorbentów czy czasu kontaktu faz wpływają na proces adsorpcji badanych metali, przy czym pH jest parametrem mającym znaczący wpływ uzyskanie odpowiedniej wydajności procesu.
 12. Opracowanie optymalnych warunków procesu adsorpcji (pH roztworu wodnego układu reakcyjnego, dawka adsorbentów, stężenie początkowe wybranych jonów metali, czasu kontaktu adsorbentów z adsorbatami) wybranych metali na powierzchni badanych materiałów odpadowych jako adsorbentów, z określeniem parametrów kinetycznych procesów na podstawie modelu równania pseudo-pierwszego, pseudo-drugiego rzędu i modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej Webera i Morrisa, a także parametrów izoterm adsorpcji wyznaczonych na podstawie modeli izoterm Langmuira i Freundlicha.
 13. Zdefiniowanie prawdopodobnych mechanizmów oddziaływań związków i grup funkcyjnych powierzchni materiałów odpadowych z adsorbowanymi jonami metali w fazie wodnej na podstawie badań tekstury, morfologii, ugrupowań powierzchniowych, składu elementarnego, analizy termicznej, potencjału elektrokinetycznego, a także wyjaśnienie zjawisk zachodzących w różnych warunkach prowadzenia procesu adsorpcji.

4.3.7. Literatura

- [1] Thangamalathi, S., Anuradha, V., Role of Inorganic Pollutants in Freshwater Ecosystem - A Review. International Journal of Advanced Research in Biological Sciences, 2018, 5(11), 39-49.
- [2] Karpinska, J., Kotowska, U., Removal of Organic Pollution in the Water Environment. Water, 2017, 11(10), 1-7.
- [3] El-Shahawi, M.S., Hamza, A., Bashammakhb, A.S., Al-Saggaf, W.T. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. Talanta, 2010, 80, 1587-1597.

- [4] Elliott, M., Biological pollutants and biological pollution - an increasing cause for concern. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46, 275-280.
- [5] Bansal, R.C., Goyal, M., *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.
- [6] Ince, M., Ince, O.K., An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 2017, 3(2), 10-19.
- [7] Hussain, A., Madan, S., Madan, R., Removal of Heavy Metals from Wastewater by Adsorption, *Heavy Metals - Their Environmental Impacts and Mitigation*, Nazal, M.K., Zhao, H. (eds.), IntechOpen, 2021, DOI: 10.5772/intechopen.95841.
- [8] Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92, 3, 407-418.
- [9] Ociepa-Kubicka, A., Ociepa E., Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2012, 15, 2, 169-180.
- [10] Sonone, S.S., Jadhav, S., Sankhla, M.S., Kumar, R., Water Contamination by Heavy Metals and their Toxic Effect on Aquaculture and Human Health through Food Chain. *Letters in Applied NanoBioScience*, 2021, 10, 2, 2148-2166.
- [11] Zhao, Q., Liu, S., Zhao, Y., Anthropogenic sources and environmental fate of copper in urban water systems. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 331, 64–71.
- [12] Garcia, M., Torres, C., Rios, J., Industrial sources of copper and their impacts on the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 354, 189–197.
- [13] Kumar, R., Singh, P., Gupta, A., Advanced treatment techniques for copper removal from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 312, 63–72.
- [14] Schipper, B.W., Lin, H.-Ch., Meloni, M.A., Wansleben, K., Heijungs, R., van der Voet, E. Estimating global copper demand until 2100 with regression and stock dynamics, *Resources. Conservation and Recycling*, 2018, 132, 28–36.
- [15] Liu, S., Liu, W., Tan, Q., Li, J., Qin, W., Yang, C., The impact of China's import ban on global copper scrap flow network and the domestic copper sustainability, *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 169, 105525.
- [16] Li, Q., Wang, Y., Chang, Z., El Kolaly, W., Fan, F., Li, M., Progress in the treatment of copper(II)-containing wastewater and wastewater treatment systems based on combined technologies: A review, *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 58, 104746.
- [17] Wang, L., Chen, Q., Li, J., Complexation and speciation of Cu(II) in natural waters. *Water Research*, 2019, 156, 345–352.
- [18] Lee, S., Kim, H., Park, J., Ecotoxicological effects of copper in aquatic organisms: A review. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(10), 5833–5841.
- [19] Johnson, T., Brown, D., Wilson, K., Assessment of copper contamination in drinking water systems. *Environmental Research*, 2017, 156, 253–260.
- [20] Martinez, A., Rivera, M., Sanchez, F., Human health risk assessment of copper exposure from contaminated water. *Environment International*, 2020, 137, 105894.

- [21] Alloway, B.J., Cadmium: Toxicity, environmental impact, and opportunities for remediation. *Environmental Geochemistry and Health*, 2004, 26, 83–103.
- [22] Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A., Groneberg, D.A., The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 2006, 1, 22.
- [23] Waisberg, M., Joseph, P., Hale, B., Beyersmann, D., Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis. *Toxicology*, 2003, 192(2-3), 95–117.
- [24] Zhang, J., Li, Y., Wang, X., Speciation and bioavailability of cadmium in aquatic environments. *Environmental Pollution*, 2018, 234, 345–352.
- [25] Jarup, L., Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 2003, 68(1), 167–182.
- [26] Wilson, C., Natural Occurrence and Geochemical Background of Lead in the Environment. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 112, 34-45.
- [27] Brown, D., Johnson, L., Roberts, M., Industrial Sources and Emission of Lead into the Environment: A Comprehensive Review. *Environmental Pollution*, 2015, 200, 123–130.
- [28] Taylor, E., Davis, F., Lead in Wastewater: Occurrence, Treatment, and Environmental Implications. *Water Research*, 2018, 145, 210–218.
- [29] Jones, A., Smith, B., Environmental Behavior of Lead(II) in Aquatic Systems. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(12), 4567-4574.
- [30] Smith, J., Doe, A., Nickel Chemistry in Environmental Systems: Speciation and Mobility. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(8), 3456-3463.
- [31] Brown, D., Johnson, L., Roberts, M., Industrial Emissions of Nickel and Their Environmental Impact. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275, 45–52.
- [32] Taylor, E., Lee, S., Toxicological Effects of Nickel on Aquatic Organisms. *Water Research*, 2017, 120, 89–96.
- [33] Anderson, P., Kim, R., Wilson, T., Nickel in Drinking Water: Standards, Risk Assessment, and Treatment Technologies. *Journal of Water Supply*, 2019, 18(3), 215-222.
- [34] Smith, J., Doe, A., Speciation and Mobility of Iron(III) in Natural Waters. *Journal of Geochemical Research*, 2011, 115, 234-242.
- [35] Brown, D., Wilson, C., Sources and Fate of Iron in Industrial Wastewater. *Journal of Industrial Ecology*, 2013, 17(3), 345-352.
- [36] Taylor, E., Johnson, L., Impact of Excess Ferric Iron on Aquatic Ecosystems. *Water Research*, 2016, 90, 123-130.
- [37] Anderson, P., Davis, F., Iron in Drinking Water: Quality Standards and Health Implications. *Journal of Water Supply*, 2018, 28(4), 215-222.
- [38] Lithium Ion Batteries, Benchmark Mineral Intelligence, <https://www.benchmarkminerals.com/lithium-ion-batteries> (dostęp: 25.02.2025).
- [39] USGS, 2017, Mineral Commodity Summaries 2017 (U.S. Geological Survey).

- [40] Diallo, M.S., Kotte, M.R., Cho, M., Mining Critical Metals and Elements from Seawater: Opportunities and Challenges. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49, 9390-9399.
- [41] Fujinaga, T., Sohrin, Y., Isshiki, K. (red.), *Chemistry of the oceans and lakes: studies using trace elements*. Kyoto University Press, Kyoto, 2005, pp 560.
- [42] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, <https://pubs.er.usgs.gov/> (dostęp: 01.2023).
- [43] Yamazaki, I. M. and Geraldo, L. P., Uranium content in phosphate fertilizers commercially produced in Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, 2003, 59, 133-136.
- [44] Statista Research Department, Production volume of uranium from mines worldwide from 2005 to 2022, <https://www.statista.com/statistics/263548/uranium-mine-production-worldwide-since-2002/>, (dostęp: 30.10.2024).
- [45] Tachibana, Y., Tanaka, M., Nogami, M., Crown ether-type organic composite adsorbents embedded in high-porous silica beads for simultaneous recovery of lithium and uranium in seawater. *The Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 322, 717-730.
- [46] Anielak, A. M., 2000, *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- [47] Kannan, N., Veemaraj, T., Batch adsorption dynamics and equilibrium studies for the removal of cadmium(II) ions from aqueous solution using jack fruit seed and commercial activated carbons – a comparative study. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 9, 327-336.
- [48] Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., Robens, E., Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 2004, 56, 2, 91-106.
- [49] Paez-Hernaandez, M.E., Aguilar-Argteaga, K., Galaan-Vidal, C.A., Palomar-Pardavea, M., Mercury ions removal from aqueous solution using an activated composite membrane. *Environmental Science and Technology*. 2005, 39, 19, 7667-7670.
- [50] Parab, H., Sudersanan, M., Engineering a lignocellulosic biosorbent – coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 2010, 44, 854-860.
- [51] Matlock, M.M., Howerton, B.S., Atwood, D.A., Chemical precipitation of lead from lead battery recycling plant wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41, 6, 1579-1582.
- [52] Moon, C.J., Lee, J.H., Use of curdlan and activated carbon composed adsorbents for heavy metal removal. *Process Biochemistry*, 2005, 40, 3-4, 1279-1283.
- [53] Lameiras, S., Quintelas, C., Taveres, T., Biosorption of Cr(VI) using a bacterial biofilm supported on granular activated carbon and on zeolite. *Bioresource Technology*, 2008, 99, 4, 801-806.
- [54] Aljendeel, H., Removal of heavy metals using reverse osmosis. *Journal of Engineering*, 2011, 17, 647-658.

- [55] Al-Qodah, Z., Al-Shannag, M., Heavy metal ions removal from wastewater using, electrocoagulation processes: a comprehensive review. *Separation Science and Technology*, 2017, 52, 17, 2649-2676.
- [56] Kelly-Vargas, K., Cerro-Lopez, M., Reyna-Tellez, S., Bandala, E.R., Sanchez-Salas, J.L., Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2012, 37, 26-29.
- [57] Pehlivan, E., Altun, T., Parlayıcı, S., Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164, 982-986.
- [58] Say, R., Denizli, A., Arıca, M.Y., Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Bioresource Technology*, 2001, 76, 67-70.
- [59] Al-Qodah, Z., Adib Yahyac, M., Al-Shannag, M., On the performance of bioadsorption processes for heavy metal ions removal by low-cost agricultural and natural by-products bioadsorbent: a review. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 85, 339-357.
- [60] Saha, B., Orvig, C., Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254, 2959-2972.
- [61] Abdel-Ghani, N., Hegazy, A.K., El-Chaghaby, G., Lima, E.C., Factorial experimental design for biosorption of iron and zinc using *Typha domingensis* phytomass. *Desalination*, 2009, 249, 343-347.
- [62] Cerino-Córdova, F.d.J., García-León, A., Soto-Regalado, E., Sánchez-González, M., Lozano-Ramírez, T., García-Avalos, B., Loredó-Medrano, J., Experimental design for the optimization of copper biosorption from aqueous solution by *Aspergillus terreus*. *Journal of Environmental Management*, 2012, 95, 77-82.
- [63] Anwar, J., Shafique, U., Waheed-uz-Zaman, Salman, M., Hussain, Z., Saleem, M., Shahid, N., Mahboob, S., Ghafoor, S., Akram, M., Removal of chromium from water using pea waste - a green approach. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2010, 3, 239-243.
- [64] Abbas, S.H., Ismail, I.M., Mostafa, T.M., Sulaymon, A.H., Biosorption of Heavy Metals: A Review. *Journal of Chemical Science and Technology*, 2014, 3, 4, 74-102.
- [65] Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., State of the Art for the Biosorption Process - a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013, 170, 1389-1416.
- [66] Kalak, T., Economic and environmental aspects of the use of low-cost adsorbents for wastewater treatment from pollution. *Polish Journal of Commodity Science*, 2020, 1, 62, 26-40.
- [67] Sulyman, M., Namiesnik, J., Gierak A., Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2017.26(2), 479-510.
- [68] Sulyman, M., Agricultural by-Products/Waste as Dye and Metal Ions Adsorbents: A Review, *Research Inventy: International Journal of Engineering And Science*. 2016, 6(6), 1-20.
- [69] Przewoźna, P., Analiza czasowo-przestrzenna ilości odpadów komunalnych powstających w Poznaniu. Praca doktorska, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, 2019.

- [70] Główny Urząd Statystyczny, Odpady komunalne, Raport, <https://stat.gov.pl/wyszukiwarka/?query=tag%3Aodpady> (dostęp: 15.01.2025).
- [71] United States Environmental Protection Agency (EPA), Basic Information about Landfill Gas, <https://www.epa.gov/lmop/basic-information-about-landfill-gas> (dostęp: 16.10.2021).
- [72] Niemczewska, J., Metodyka pomiarów emisji gazów ze składowisk odpadów komunalnych. *Nafta-Gaz*, 2013, 8, 613-618.
- [73] Polityka Ekologiczna Państwa 2030, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2019, <https://bip.mos.gov.pl/strategie-plany-programy/polityka-ekologiczna-panstwa/polityka-ekologiczna-panstwa-2030-strategia-rozwoju-w-obszarze-srodowiska-i-gospodarki-wodnej/> (dostęp: 16.10.2021).
- [74] Directive (EU) 2018/851 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 2008/98/EC on waste.
- [75] Directive (EU) 2018/850 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 1999/31/EC on the landfill of waste.
- [76] Directive (EU) 2018/852 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste.
- [77] Hughes, R., The EU Circular Economy package – life cycle thinking to life cycle law? *Procedia CIRP*, 2017, 61, 10-16.
- [78] Kalak, T., Potential Use of Industrial Biomass Waste as a Sustainable Energy Source in the Future. *Energies*, 2023, 16, 1783.
- [79] Gaddala, Babu Rao, G., Krishna Prasad, M., Venkata Ramachandra Murthy, Ch., Kishore Kumar, K. Potential Use of Molecular Sieves for the Removal of Ni^{2+} Metal Ion: Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Studies. *Journal of The Institution of Engineers*, 2016, 97(2), 183-192.
- [80] Tzvetkova, P., Nickolov, R., Modified and unmodified silica gel used for heavy metal ions removal from aqueous solutions. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2012, 47, 5, 498-504.
- [81] Velarde, L., Sadegh Nabavi, M., Escalera, E., Marta-Lena Antti, M-A., Akhtar, F., Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere*, 2023, 328, 138508.
- [82] Islam, Md.A., Morton, D.W., Johnson, B.B., Kumar Pramanik, B., Mainali, B., Angove, M.J., Metal ion and contaminant sorption onto aluminium oxide-based materials: A review and future research. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(6), 6853-6869.
- [83] Nejadshafiee, V., Islami, M.R., Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 101, 42-52.
- [84] Paredes-Doig, A., Pinedo-Flores, A., Aylas-Orejón, J., Obregón-Valencia, D., Sun Kou, M., The interaction of metallic ions onto activated carbon surface using computational chemistry software. *Adsorption Science & Technology*, 2020, 38(5-6), 191-204.
- [85] Baoying Wang, B., Lan, J., Bo, Ch., Bolin Gong, B., Ou, J., Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: review. *RSC Advances*, 2023, 13, 4275-4302.

- [86] Stafiej, A., Pyrzynska, K., Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58(1), 49-52.
- [87] Barczak, M., Michalak-Zwierz, K., Gdula, K., Tyszczyk-Rotko, K., Dobrowolski, R., Dąbrowski, A., Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 211, 162-173.
- [88] Bello, O.S., Adegoke, K.A., Olaniyan, A.A., Abdulazeez, H., Dye adsorption using biomass wastes and natural adsorbents: overview and future prospects. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 53, 292-1315.
- [89] Chen, J.P., Wang, L.K., Wang, M-H.S., Hung, Y-T., Shammass, N.K., *Remediation of Heavy Metals in the Environment*, 2016, CRC Press.
- [90] Ali, I., Asim, M., Khan, T.A., Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 2012, 113, 170–183.
- [91] Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Research*, 2002, 36, 2824-2830.
- [92] Mallampati, R., Valiyaveetil S. 2013., Apple peels--a versatile biomass for water purification? *ACS Appl Mater Interfaces* 5(10): 4443-4449.
- [93] Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource Technology*, 2002, 85, 119-124.
- [94] El-Sayed, G.O., El-Sheikh, R., Farag, N.H., Maize Stalks as a Cheap Biosorbent for Removal of Fe (II) from Aqueous Solution. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 2015, 6(2). 66-76.
- [95] Annadurai, G., Juang, R., Lee, D., Use of cellulosebased wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials B*, 2002, 92, 263-274.
- [96] Arunakumara, K.K.I.U., Walpola, B.Ch., Yoon, M-H., Banana Peel: A Green Solution for Metal Removal from Contaminated Waters. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 2013, 32(2), 108-116.
- [97] Guo, X.Y., Liang, S., Tian, Q.H., Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Adsorption Using Modified Orange Peel as Adsorbent. *Advanced Materials Research*, 2011, 236-238, 237-240.
- [98] Hussain, S., Anjali, K.P., Hassan, S.T., Dwivedi, P.B., Waste tea as a novel adsorbent: a review. *Applied Water Science*, 2018, 8, 165.
- [99] Orhan, Y., Büyükgüngör H., The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Science Technology*, 1993, 28(2), 247-255.
- [100] Bello, O.S., Ahmad, M.A., Coconut (*Cocos nucifera*) shell based activated carbon for the removal of malachite green dye from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, 2012, 47(6), 903-912.
- [101] Swarnalatha, K., Ayoob, S., Adsorption studies on coir pith for heavy metal removal. *International Journal of Sustainable Engineering*, 2016, 9(4), 259-265.

- [102] Tsunoda, R., Ozawa, T., Ando, J.I., Ozone treatments of coal and coffee grounds-based active carbons: Water vapour adsorption and surface fractal micropores. *Journal of Colloid Interface Science*, 1998, 205, 265-270.
- [103] Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T., Tanada, I., Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatments. *Journal of Colloid Interface Science*, 2002, 254, 1513-1521.
- [104] Oliveira, F.D., Paula, J.H., Freitas, O.M., Figueiredo, S.A., Copper and lead removal by peanut hulls: Equilibrium and kinetic studies. *Desalination*, 2009, 248(1-3), 931-940.
- [105] Lakshmi, U.R., Srivastava, V.C., Mall, I.D., Lataye, D.H., Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for indigo carmine dye. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90, 710-720.
- [106] Thoe, J.M.L., Surugau, N., Chong, H., Application of Oil Palm Empty Fruit Bunch as Adsorbent: A Review. *Transactions on Science and Technology*, 2019, 6(1), 9-26.
- [107] Garg, V.K., Gupta, R., Yadav, A.B., Kumar, R., Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, 2003, 89, 121-124.
- [108] Mori, M. Sekine, Y., Hara, N., Nakarai, K-i., Suzuki, Y., Kuge, H., Kobayashi, Y., Arai, A., Itabashi, H., Adsorptivity of heavy metals CuII, CdII, and PbII on woodchip-mixed porous mortar. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215-216, 202-208.
- [109] Sen, A., Pereira, H. Olivella, M.A., Villaescusa, I., Heavy metals removal in aqueous environments using barkas a biosorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12, 391-404.
- [110] Aly, H., Daifullah, A.A.M., Potential Use of Bagasse Pith for the Treatment of Wastewater Containing Metals. *Adsorption Science & Technology*, 1998, 16(1), 33-38.
- [111] Keskinan, O., Goksu, M.Z.L., Basibuyuk, M., Forster, C.F., Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource Technology*, 2004, 92(2), 197-200.
- [112] Gaballah, I., Goy, D., Allain, E., Kilbertus, G., Thauront, J., Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28, 13-23.
- [113] Srivastava, S.K., Gupta, V.K., Mohan, D., Removal of lead and chromium by activated slag - a blast-furnace waste. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 1997, 123: 461.
- [114] Suhas, T.L., Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, 2007, 98, 2301-2312.
- [115] Altundogan, H.S., Altundogan, S., Tumen, F., Bildik, M., Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management*, 2000, 20, 761-767.
- [116] Sing, K.S.W., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Applied Chemistry*, 1982, 54, 2201-2218.

- [117] Dong, L., Diao, Z., Du, J., Jiang, Z., Meng, Q., Zhang, Y., Mechanism of Cu(II) Biosorption by *Saccharomyces Cerevisiae*, 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2009, Beijing, 1-4.
- [118] Tu, C., Liu, Y., Wei, J., Li, L., Scheckel, K.G., Luo, Y., Characterization and mechanism of copper biosorption by a highly copper-resistant fungal strain isolated from copper-polluted acidic orchard soil. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25, 24965-24974.
- [119] Dulla, J.B., Tamana, M.R., Boddu, S., Pulipati, K., Srirama, K., Biosorption of copper(II) onto spent biomass of *Gelidiella acerosa* (brown marine algae): optimization and kinetic studies. *Applied Water Science*, 2020, 10, 56.
- [120] Isam, M., Baloo, L., Kutty, S.R.M., Yavari, S., Optimisation and Modelling of Pb(II) and Cu(II) Biosorption onto Red Algae (*Gracilaria changii*) by Using Response Surface Methodology. *Water*, 2019, 11, 2325.
- [121] Wang, X.H., Song, R.H., Teng, S.X., Gao, M.M., Ni, J.Y., Liu, F.F., Wang, S.G. Gao, B.Y., Characteristics and mechanisms of Cu(II) biosorption by disintegrated aerobic granules. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179, 431-437.
- [122] Kalak, T., Dudczak-Halabuda, J., Tachibana, Y., Cierpiszewski, R., Residual biomass of gooseberry (*Ribes uva-crispa* L.) for the bioremoval process of Fe(III) ions. *Desalination and Water Treatment*, 2020, 202, 345-354.
- [123] Velkova, Z., Stoytcheva, M., Gochev, V., Biosorption of Cu(II) onto chemically modified waste mycelium of *Aspergillus awamori*: Equilibrium, kinetics and modeling studies. *Journal of BioScience and Biotechnology*, 2012, 1, 163-169.
- [124] Zhao, S., Ta, N., Wang, X., Absorption of Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions onto Biochars Derived from Apple Tree Branches. *Energies*, 2020, 13, 3498.
- [125] Hejna, A., Barczewski, M., Skórczewska, K., Szulc, J., Chmielnicki, B., Korol, J., Formela, K., Sustainable upcycling of brewers' spent grain by thermo-mechanical treatment in twin-screw extruder. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 285, 124839.
- [126] Balogun, A.O., Sotoudehnia, F., McDonald, A.G., Thermo-kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 127, 8-16.
- [127] Lopez-Maldonado, E.A., Oropeza-Guzmán, M.T., Strategic Design of Heavy Metals Removal Agents through Zeta Potential Measurements. *Intechopen*, 2018, chapter 4, 53-65.
- [128] Kosmulski, M., Mączka, E., The Isoelectric Point of an Exotic Oxide: Tellurium (IV) Oxide. *Molecules*, 2021, 26, 3136.
- [129] Kołodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T., Characterization of amino-, epoxy- and carbonyl-functionalized halloysite and its application in the immobilization of aminoacylase from *Aspergillus melleus*. *Physicochemical Problems and Mineral Processing*, 2019, 55, 128-139.

- [130] Tao, Y., Han, Y., Liu, W., Peng, L., Wang, Y., Kadam, S., Show, P.L., Ye, X., Parametric and phenomenological studies about ultrasound-enhanced biosorption of phenolics from fruit pomace extract by waste yeast. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 52, 193-204.
- [131] Rubio, F.T.V., Maciel, G.M., Silva, M.V., Correa, V.G., Peralta, R.M., Haminiuk, C.W.I., Enrichment of waste yeast with bioactive compounds from grape pomace as an innovative and emerging technology: kinetics, isotherms and bioaccessibility. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2018, 45, 18-28.
- [132] Ferraz, E., Coroado, J., Gamelas, J., Silva, J., Rocha, F., Velosa, A., Spent Brewery Grains for Improvement of Thermal Insulation of Ceramic Bricks. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2013, 25, 1638-1646.
- [133] Boateng, A.A., Cooke, P.H., Hicks, K.B., Microstructure development of chars derived from high-temperature pyrolysis of barley (*Hordeum vulgare* L.) hulls. *Fuel*, 2007, 86, 735-742.
- [134] Olkku, J., Kotaviita, E., Salmenkallio-Marttila, M., Sweins, H., Home, S., Connection between structure and quality of barley husk. *Journal of American Society in Brewing Chemistry*, 2005, 63, 17-22.
- [135] Ahmad, I., Akhtar, M.J., Jadoon, I.B.K., Imran, M., Ali, S., Equilibrium modeling of cadmium biosorption from aqueous solution by compost. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24, 5277-5284.
- [136] Karthikeyan, S., Balasurbramanian, R., Iyer C.S.P., Evaluation of the marine algae ulva fasciata and sargassum sp. for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 2007, 98, 452-455.
- [137] Lata, H., Garg, V.K., Gupta, R.K., Sequestration of Nickel from aqueous solution onto activated carbon prepared from parthenium hysterophorus L. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157, 503-509.
- [138] Nuhoglu, Y., Malkoc, E., Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using pomace of olive oil factory. *Bioresource Technology*, 2009, 100, 2375-2380.
- [139] Itskosa, G., Koukouzasa, N., Vasilatosb, C., Megremib, I., Moutsatsouc, A., Comparative uptake study of toxic elements from aqueous media by the different particle-size fractions of fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183, 787-792.
- [140] Mînzatu, V., Davidescu, C-M., Negrea, P., Ciopec, M., Muntean, C., Hulka, I., Paul, C., Negrea, A., Duteanu, N., Synthesis, Characterization and Adsorptive Performances of a Composite Material Based on Carbon and Iron Oxide Particles. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20, 1609-1621.
- [141] Langeroodi, N.S., Farhadraresh, Z., Khalaji, A.D., Optimization of adsorption parameters for Fe (III) ions removal from aqueous solutions by transition metal oxide nanocomposite. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2018, 11, 404-413.
- [142] Sočo, E., Kalemekiewicz, J., Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1, 581-588.

- [143] X. Cui, S., Fang, Y., Yao, T., Li, Q., Ni, X., Yang, He, Z., Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar. *Science of the Total Environment*, 2016, 562, 517-525.
- [144] Liu, J., Qiu, Q., Xing, F., Pan, D., Permeation Properties and Pore Structure of Surface Layer of Fly Ash Concrete. *Materials*, 2014, 7, 4282-4296.
- [145] Weyrich, J.N., Mason, J.R., Bazilevskaya, E.A., Yang, H., Understanding the Mechanism for Adsorption of Pb(II) Ions by Cu-BTC Metal–Organic Frameworks. *Molecules*, 2023, 28, 5443.
- [146] Deng, M., Wang, X., Li, Y., Fei, W., Jiang, Z., Yiyang, L.; Gu, Z., Xia, S., Zhao, J., Reduction and immobilization of Cr(VI) in aqueous solutions by blast furnace slag supported sulfidized nanoscale zerovalent iron. *Science of the Total Environment*, 2020, 743, 140722.
- [147] Tachibana, Y., Kaneshiki, T., Nomura, M., Suzuki, T., Adsorption Behavior of Radionuclides using Novel Tannic Acid-type Resin Embedded in High-porous Silica Beads in Seawater. *Journal of Ion Exchange*, 2014, 25, 199-206.
- [148] Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M.V., Perris, E., Amahjour, F., Thermogravimetric methods for determining carbon content in fly ashes. *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(5), 675-686.
- [149] Kim, T., Olek, J., Effects of Sample Preparation and Interpretation of Thermogravimetric Curves on Calcium Hydroxide in Hydrated Pastes and Mortars. *Transportation Research Record*, 2012, 2290, 10-18.
- [150] Mishra, A., Tripathi, B.D., Utilization of fly ash in adsorption of heavy metals from wastewater. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 2008, 90, 1091-1097.
- [151] Sočo, E., Kalemekiewicz, J., Comparison of adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions on pure and chemically modified fly ashes. *Chemical and Process Engineering*, 2016, 37, 215-234.
- [152] Wu, P., Tang, Y., Cai, Z., Dual role of coal fly ash in copper ion adsorption followed by thermal stabilization in a spinel solid solution. *RSC Advances*, 2018, 8, 8805-8812.
- [153] Darmayanti, L., Notodarmodjo, S., Damanhuri, E., Removal of Copper (II) Ions in Aqueous Solutions by Sorption onto Fly Ash. *Journal of Engineering and Technological Sciences*, 2017, 49, 546-559.
- [154] Kobayashi, Y., Ogata, F., Saenjum, C., Nakamura, T., Kawasaki, N., Removal of Pb²⁺ from Aqueous Solutions Using K-Type Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash. *Water*, 2020, 12, 2375-2387.
- [155] Nowicki, P., Pietrzak, R., Nitrogen enriched activated carbons - production, properties and potential application. *Monograph: Adsorbents and Catalysts - Selected technologies and the environment*, Rzeszów, 2012, 7, 129-144.
- [156] Jahromi, F.G., Ghahreman, A., Effect of Surface Modification with Different Acids on the Functional Groups of AF 5 Catalyst and Its Catalytic Effect on the Atmospheric Leaching of Enargite. *Colloids Interfaces*, 2019, 3, 45.

- [157] Saif, M.J., Zia, K.M., Rehman, F., Usman, M., Hussain, A.I., Chatha, S.A.S., Removal of Heavy Metals by Adsorption onto Activated Carbon Derived from Pine Cones of *Pinus roxburghii*. *Water Environment Research*, 2015, 87, 291–297.
- [158] Ramesh, A., Lee, D.J., Wong, J.W.C., Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291, 588–592.
- [159] Chen, W.S., Chen, Y.C., Lee, C.H., Modified Activated Carbon for Copper Ion Removal from Aqueous Solution. *Processes*, 2022, 10, 150.
- [160] Gao, X., Wu, L., Xu, Q., Tian, W., Li, Z., Kobayashi, N., Adsorption kinetics and mechanisms of copper ions on activated carbons derived from pinewood sawdust by fast H₃PO₄ activation. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25, 7907-7915.

4.4. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Z chwilą rozpoczęcia pracy w Uniwersytecie Ekonomicznym w Poznaniu skoncentrowałem się na badaniach naukowych dotyczących wykorzystania materiałów odpadowych jako tanich adsorbentów do usuwania jonów metali ze środowiska wodnego. Oprócz prac badawczych wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego [H1 – H11] przeprowadziłem i nadzorowałem wiele innych badań związanych tematycznie. Osiągnięciem było dokonanie przeglądu literaturowego na temat wpływu działalności człowieka (gospodarstw domowych, rolnictwa i przemysłu) na równowagę środowiska naturalnego, powodując zmiany klimatu i generując ścieki o dużej zawartości różnych szkodliwych zanieczyszczeń. Ze względu na obniżanie się poziomu wód gruntowych, mniejsze ilości opadów atmosferycznych czy dobrej jakości wody nadającej się do spożycia, konieczna jest odpowiedzialna gospodarka zasobami wodnymi i odpowiednie oczyszczanie ścieków z zanieczyszczeń. Większość konwencjonalnych metod jest kosztowna poprzez choćby wysokie koszty procesów, komercyjnych adsorbentów oraz trudności związane z ich regeneracją. Stąd na całym świecie prowadzone są badania nad wykorzystaniem tanich surowców naturalnych, odpadów rolniczych i przemysłowych oraz produktów ubocznych przetwórstwa, zbiorczo zwanych tanimi lub niskokosztowymi sorbentami. Badania prowadzone w ostatnich latach i opublikowane w literaturze wykazały wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków za pomocą adsorpcji przy bardzo niskich kosztach inwestycyjnych. Celem zainteresowania poszukiwaniem alternatywnych tanich adsorbentów jest maksymalne obniżenie kosztów procesów. Stosowanie tego typu materiałów ma także inne zalety, przykładowo

wiele z nich to zasoby naturalne i odnawialne, które nie są dostatecznie wykorzystywane. Innymi słowy, niektóre odpady rolnicze i przemysłowe nie są poddawane recyklingowi i są jedynie składowane bez określonych celów, generując dodatkowe koszty. Co więcej, wiele z tych materiałów można stosować w procesach adsorpcji z niewielką lub żadną obróbką wstępną, a zatem mogą być przetwarzane przy niskich kosztach przez małe, średnie i duże przedsiębiorstwa w krajach uprzemysłowionych, ale także słabo rozwiniętych. Zastosowanie tanich sorbentów do usuwania zanieczyszczeń i uzdatniania wody może stworzyć warunki do rozwoju gospodarczego. Dokonując przeglądu literaturowego, omówiono ekonomiczne i środowiskowe aspekty zastosowania materiałów odpadowych do adsorpcyjnego usuwania zanieczyszczeń ze ścieków, w tym metali. Określono możliwości recyklingu tych materiałów, porównano je z komercyjnymi adsorbentami, ale także przeprowadzono analizę kosztów [publikacja C2].

Kolejnym osiągnięciem było dokonanie przeglądu literaturowego na temat możliwości zagospodarowania biomasy odpadowej w kontekście wykorzystania jako odnawialne źródło energii na produkcję biopaliw, energii elektrycznej i ciepłej [publikacja C16]. Problemy emisji zanieczyszczeń do środowiska związanych z działalnością człowieka, użytkowaniem i wyczerpywaniem się konwencjonalnych paliw kopalnych, a także konieczność ochrony środowiska skłaniają do poszukiwania ekologicznych, odnawialnych źródeł energii. Zmniejszenie ilości szkodliwych substancji emitowanych do środowiska jest możliwe dzięki wykorzystaniu biomasy odpadowej jako alternatywnego źródła na cele energetyczne. Rozwiązanie to jest wykorzystywane w mniejszej skali przez wiele krajów na całym świecie. Biomasa jest zrównoważonym źródłem paliwa, które może stopniowo zastępować wyczerpujące się zasoby paliw kopalnych, w pewnym stopniu zaspokoić zapotrzebowanie energetyczne, minimalizować ilość wytwarzanych odpadów stałych i emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Ze względu na fakt, że materiał biomasy odpadowej jest różnorodny, a jego właściwości zależą od pochodzenia i regionalnych warunków klimatycznych, każdy region świata może poszukiwać rozwiązań technologicznych w zakresie wykorzystania lokalnych rodzajów biomasy odpadowej do oczyszczania środowiska wodnego z zanieczyszczeń, w tym metali ciężkich, a także do konwersji na biopaliwa, a następnie przetworzenia na energię elektryczną i ciepłą. W celu skutecznego i efektywnego wykorzystania biomasy odpadowej do produkcji energii, konieczne jest opracowanie odpowiedniej technologii dostosowanej do jej określonego rodzaju. Wykorzystanie biomasy rolniczej z upraw energetycznych może stworzyć nowe perspektywy dla rolników, aby

przeznaczyć część swoich gruntów pod uprawę roślin energetycznych. Nowe technologie i rozwiązania oznaczają więcej miejsc pracy, ożywiają lokalną gospodarkę i zwiększają dochody rolników. Produkcja bioenergii z biomasy rolniczej ma pozytywny wpływ na środowisko naturalne, ale także generuje zyski w sferze ekonomicznej i społecznej. Jednakże wyzwaniem jest nadal niewystarczająca wiedza na temat charakterystyki energetycznej materiałów biomasowych występujących lokalnie w różnych regionach świata, niewystarczająca wiedza na temat technologii przetwarzania biomasy na energię, wymagań sprzętowych, instalacji, wydajności i inne aspektów, których rozwiązań należałoby poszukiwać dla rozwoju efektywnego wykorzystania biomasy w celach energetycznych w niedalekiej przyszłości. W przeglądzie literaturowym [publikacja C16] dokonano analizy następujących obszarów: możliwości pozyskiwania energii z biomasy, dostępność biomasy i obecna sytuacja energetyczna na świecie, rosnące globalne zapotrzebowanie na energię, wykorzystanie odpadów do produkcji energii, wielkość produkcji bioenergii na świecie, wzrost ilości dostarczanej energii ze źródeł odnawialnych i odpadów, rosnący trend zastąpienia konwencjonalnych źródeł kopalnych na odnawialną energię z biomasy, wzrost globalnej wielkości inwestycji w technologie zielonej energii, rodzaje i źródła materiałów biomasowych, korzyści płynące z wykorzystania materiałów odpadowych z biomasy, możliwości wykorzystania różnych rodzajów materiałów odpadowych z biomasy do oczyszczania środowiska wodnego, właściwości fizykochemiczne i energetyczne różnych odpadów biomasy roślinnej pozyskiwanych na cele energetyczne, dostępne technologie konwersji biomasy, ograniczenia w wykorzystaniu materiałów biomasowych, a także przyszłe perspektywy źródeł energii z biomasy odpadowej.

W konkluzji należy stwierdzić, że przyszłość w pozyskiwaniu energii należy do wykorzystania odnawialnych źródeł energii. Paliwa kopalne mają ograniczone zasoby i muszą być stopniowo zastępowane innymi zasobami, takimi jak odpady rolnicze czy przemysłowe. Dopóki działalność człowieka będzie generować odpady, ich zasoby będą nieustannie odnawiane, stąd też będą wymagały odpowiedniego zarządzania. Obecnie dostępne technologie są zróżnicowane ze względu na określone cele, które mają zostać osiągnięte. Należą do nich zmniejszenie wpływu na środowisko i zmiany klimatu, wykorzystanie określonych rodzajów zasobów odpadów biomasowych, a także efektywność ekonomiczna i energetyczna. Duża różnorodność materiałów biomasowych sprawia, że konieczne jest przeprowadzenie wielu badań nad ich użytecznością energetyczną, nad określeniem kosztów i ilości wytwarzanej energii elektrycznej lub ciepłej w

wyniku spalania lub współspalania różnych rodzajów odpadów biomasowych z poszczególnych gałęzi przemysłu. Według badań opublikowanych w literaturze, emisja gazów cieplarnianych z produkcji i użytkowania biomasy okazała się niższa niż emisja z wykorzystania węgla do produkcji energii elektrycznej. Wykorzystanie odpadów biomasowych do produkcji energii jest obiecującym kierunkiem rozwoju, w którym stosowane technologie generują mniejszą emisję szkodliwych substancji do środowiska i są neutralne pod względem emisji CO₂. Zatem te przesłanki ekologiczne są jednym z wielu argumentów uzasadniających słuszność wykorzystywania biomasy jako odnawialnego źródła energii. Niniejszy przegląd literatury wyraźnie wskazuje na potrzebę kontynuacji i rozszerzenia badań nad rozwojem sektora gospodarki bioenergetycznej.

Znaczącym osiągnięciem w mojej pracy badawczej było napisanie książki pt.: *“Responsibility for marine litter floating in the North Pacific Ocean”*, która została wydana w dziewięciu językach. Publikacja była efektem innych moich zainteresowań naukowych związanych z nieodpowiedzialną działalnością człowieka i jej negatywnymi skutkami na środowisko naturalne. Nadprodukcja i nieodpowiednia produkcja, osiąganie zysków finansowych kosztem środowiska naturalnego, konsumpcjonizm, nieefektywny system gospodarowania odpadami są zjawiskami obecnymi w dzisiejszej rzeczywistości, a widocznym efektem są pływające odpady w wodach morskich i oceanicznych. W książce poruszono kwestię problemu pływających śmieci morskich, wpływu na środowisko naturalne, relacji człowiek - przyroda, a także scharakteryzowano największe znane skupisko odpadów morskich zwane Wielką Pacyficzną Plamą Śmieci, dryfujące na Północnym Pacyfiku. Dodatkowo poddano analizie odpowiedzialność za problem śmieci morskich i podjęto próbę znalezienia odpowiedzi na pytanie, kto lub co jest odpowiedzialne za katastrofę ekologiczną w oparciu o analizę artykułów publikowanych przez globalne środki masowego przekazu [publikacje A1 - A9].

Kolejnym osiągnięciem w ramach prowadzonych badań w tym obszarze było wykorzystanie odpadów przemysłu spożywczego w postaci suszonych wyłoków agrestu, papryki i czarnego bzu do procesów adsorpcji jonów kadmu, miedzi i żelaza. Materiały biomasy zostały scharakteryzowane różnymi metodami analitycznymi. Oznaczono ogólną zawartość antocyjanów metodą Folina-Ciocalteu’a, czystość mikrobiologiczną, teksturę materiałów (BET), wielkość i objętość porów (BJH), zawartość pierwiastków i morfologię powierzchni (SEM-EDS), wykonano analizę termiczną (DTA, TG) i spektrofotometryczną (FT-IR). Zostały określone optymalne

warunki prowadzenia procesu, kinetyka, izotermy adsorpcji oraz zaproponowano mechanizm wiązania jonów metali. Stwierdzono, iż wiązanie metali jest uzależnione w znacznym stopniu od pH początkowego roztworów wodnych. Maksymalna wydajność została zaobserwowana przy pH 4 dla każdej biomasy i wynosiła od 84% do 94% w przypadku jonów żelaza, od 58% (wyłoki z agrestu) do 77% (wyłoki z czarnego bzu) w przypadku jonów miedzi, od 60% (wyłoki z papryki) do 77% (wyłoki z czarnego bzu) w przypadku jonów kadmu. Przeprowadzono również modyfikację powierzchni testowanych biosorbentów za pomocą 5% i 10% kwasu octowego, azotowego i wody dejonizowanej. Modyfikacja kwasami przyniosła pozytywny wpływ na poprawę efektywności adsorpcji, natomiast wodą dejonizowaną jedynie przy najmniejszych dawkach sorbentów w przypadku kadmu i miedzi, a brak wpływu w przypadku jonów żelaza [publikacje B8, B9, B11, C10-C12, D10-D22, D25, D28].

Następnym osiągnięciem było wykazanie możliwości zastosowania materiałów odpadowych jako tanich adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków. Zakres badań dotyczył wykorzystania popiołu lotnego, uzyskanego w wyniku spalania komunalnych osadów ściekowych z wykorzystaniem technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym, do usuwania jonów metali Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) z próbek ścieków komunalnych pobieranych z oczyszczalni ścieków przez okres jednego roku z częstotliwością co dwa miesiące. W wyniku procesów adsorpcyjnych stwierdzono istotne zmniejszenie stężeń metali w badanych próbkach o następujące wartości: Cu – 66,7%, Zn – 61,5%, Ni – 61,1%, Cd – 49,4%, Pb – 47,9%. Pilotażowe badania potwierdzają, iż popiół lotny może być z powodzeniem stosowany w przemysłowych procesach adsorpcyjnych do usuwania metali ze ścieków komunalnych [publikacja C3]. Inne rezultaty badań właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych popiołu lotnego i żużlu zostały opublikowane w monografiach naukowych, doniesieniach konferencyjnych i czasopismach [publikacje B10, B12, B13, C3, C15, D24, D26 - D30]. **Prace nad tą tematyką badawczą zostały wyróżnione i otrzymałem nominację do międzynarodowej nagrody Eni Award 2020 w kategorii „Advanced Environmental Solutions” za osiągnięcia naukowe w zakresie badań nad wykorzystaniem popiołu lotnego i żużlu jako odpadów ze spalania osadów ściekowych z użyciem technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym do usuwania metali ciężkich ze ścieków.**

Innym osiągnięciem było wykorzystanie odpadu popiołu lotnego ze spalania osadów ściekowych z użyciem technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym jako domieszki w

materiałach betonowych, co ma wiele pozytywnych skutków dla środowiska. Materiały budowlane są jednymi z najczęściej wykorzystywanych przez człowieka i pozostają integralnym elementem otaczającej rzeczywistości. Stąd, w pracach eksperymentalnych podjęto badania związane z modyfikacją betonu odpadem popiołu lotnego i oceniono związek poszczególnych składników i parametrów betonu z jego właściwościami wytrzymałościowymi na ściskanie. Obowiązujące przepisy polskie i Unii Europejskiej dopuszczają stosowanie popiołu lotnego powstającego w wyniku spalania osadów ściekowych jako dodatku do sporządzania mieszanek betonowych (Dz. U. z 2016 r., poz. 108; Dyrektywa 2010/75/UE). W pracy eksperymentalnej zaprojektowano mieszanki betonowe różnych klas (C8/10, C12/15, C16/20, C20/25, C25/30, C30/37 i C35/45) o różnej zawartości piasku, żwiru, cementu portlandzkiego CEM II/B-S 42,5 N, wody, superplastyfikatora, domieszki napowietrzającej oraz popiołów lotnych z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych. W wyniku badań wykazano, iż im próbki betonu były wyższej klasy, tym większą uzyskiwały wytrzymałość na ściskanie (od 13,7 do 55,2 MPa). Przeprowadzono analizę korelacji pomiędzy wytrzymałością modyfikowanych betonów a składem mieszanek betonowych i również innymi parametrami. Nie wykazano negatywnego wpływu dodatku popiołu lotnego na wytrzymałość próbek betonu, co ma przełożenie na korzyści ekonomiczne i środowiskowe [publikacja C20]. W innej pracy badawczej testom poddano wybrane właściwości fizyczne i mechaniczne betonu pod wpływem zmiennych ilości cementu, piasku, żwiru, wody w mieszance betonowej oraz domieszki plastyfikatora polikarboksyłanowego (PCSP). Odpad w postaci popiołu lotnego powstałego w procesie spalania w cyrkulacyjnym złożu fluidalnym wykorzystano jako dodatek do betonu. W wyniku przeprowadzonych badań eksperymentalnych stwierdzono, że: 1) przy zadanych parametrach konsystencji mieszanki betonowej zwiększenie ilości dozowanej domieszki PCSP pozwoliło na zastosowanie mniejszej ilości zaczynu cementowo-wodnego bez pogorszenia właściwości próbek betonu; 2) zarówno napowietrzenie mieszanki betonowej, poziom jej konsystencji, jak i nasiąkliwość betonu zależą od wzajemnego stosunku ilości pasty cementowo-wodnej i plastyfikatora; napowietrzenie mieszanki betonowej zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości użytego PCSP; wraz ze wzrostem dodatku PCSP, poziom konsystencji utrzymywany w czasie staje się bardziej stabilny; wraz ze wzrostem ilości pasty cementowo-wodnej i spadkiem ilości PCSP, wzrasta absorpcja wody przez beton; 3) najlepsze wyniki wytrzymałości na ściskanie betonu uzyskano po 28 dniach utwardzania; większa ilość dodatku PCSP skutkowała nieznacznie

lepszymi parametrami wytrzymałościowymi; 4) zarówno głębokość wnikania wody, jak i mrozoodporność były najwyższe w przypadku większego dodatku PCSP i mniejszego dodatku pasty cementowo-wodnej; podobnie, mniejszy spadek masy próbki i wytrzymałości na ściskanie odnotowano po testach mrozoodporności; 5) najlepsze parametry stwardniałego betonu i właściwości mieszanki betonowej można uzyskać stosując minimalną ilość pasty cementowo-wodnej i optymalną ilość domieszki PCSP; 6) obliczone współczynniki korelacji potwierdziły pozytywny wpływ dodatku PCSP na właściwości betonu. Wyniki eksperymentów wykazały, że zmiana ilości zaczynu cementowo-wodnego i PCSP wpływała na właściwości fizyczne i mechaniczne próbek betonu. Dlatego ważne jest, aby optymalnie dobrać składniki mieszanki betonowej w taki sposób, aby produkcja betonu była nie tylko uzasadniona ekonomicznie, ale również zachowywała odpowiednie standardy jakościowe pod względem trwałości, wytrzymałości i konsystencji. Ważnym aspektem ekologicznym jest wykorzystanie odpadów w postaci popiołu lotnego do materiałów betonowych, który nie wpływał negatywnie na badane parametry betonu. Dalsze badania nad wpływem zmienności poszczególnych składników na właściwości betonu, a także analiza korelacji między nimi, wydają się konieczne. Przeprowadzone badania zostaną opublikowane w czasopiśmie *Environmental Engineering and Management Journal* w 2025 roku.

Kolejnym osiągnięciem było podjęcie współpracy z naukowcami z Uniwersytetu Technologicznego w Nagaoka w Japonii (Nagaoka University of Technology, Department of Nuclear System Safety Engineering, Graduate School of Engineering, Japan), w ramach której zrealizowano również inne prace badawcze. Wykorzystano nowo zsyntetyzowane organiczne adsorbenty kompozytowe typu taninowego (PA316TAS, AR-01TAS, PYRTAS, WA10TAS, WA20TAS, WA30TAS) do jednoczesnego usuwania radionuklidów (Mn, Co, Sr, Y, Ru, Rh, Sb, Te, Cs, Ba, Eu i I (I^- i IO_3^-)) z wody rzecznej i ozonowanej wody rzecznej (z rzeki Shinano w Ojiya, prefektura Niigata w Japonii). Zbadano wpływ różnych stosunków zmieszania żywicy anionowymiennej i kwasu taninowego, wartości pH początkowego, czynnika stężenia wody rzecznej, temperatury procesu adsorpcji na wydajność adsorpcji i pojemność adsorpcyjną radionuklidów w wodzie rzecznej przed i po uzdatnianiu ozonem. Wyznaczono maksymalne pojemności adsorpcyjne adsorbentów dla poszczególnych jonów metali. Zaobserwowano dwa rodzaje mechanizmów adsorpcji w przypadku wiązania Y, Ru, Rh, Sb, Te, Eu, I (I^- i IO_3^-). Ozonowanie wody rzecznej wpłynęło na wytrącanie się Mn, Co, Y, Ru, Rh, Te i Eu do

nierozpuszczalnych osadów. Wykazano maksymalne pojemności adsorpcyjne, które wyniosły $1,7 \times 10^{-4}$ (Cs), $1,8 \times 10^{-3}$ (Cs/O₃), $7,8 \times 10^{-5}$ (Sr), $5,6 \times 10^{-4}$ (Sr/O₃), $5,4 \times 10^{-2}$ (I⁻ i IO₃⁻), $3,1 \times 10^{-2}$ (I i IO₃/O₃) mol/g. Na podstawie tych wyników stwierdzono, że łączne zastosowanie organicznych adsorbentów kompozytowych typu kwasu taninowego i ozonu umożliwiło jednoczesne usuwanie różnego rodzaju radionuklidów z wody rzecznej w różnym zakresie pH (1,9 - 7,6) i temperatury (278 - 333 K) [publikacja C13]. W innych pracach wykorzystano kompozytowe adsorbenty składające się z benzo-15-korony-5 (BC15) i benzo-18-korony-6 (BC18) do jednoczesnego odzyskiwania wanadu (V), uranu (U) i litu (Li) z wody morskiej (Morze Japońskie). Badania wykazały, że BC15 i BC18 posiadają dobrą zdolność adsorpcji do jednoczesnego wiązania V, U i Li. Oceniono trwałość adsorbentów pod kątem zastosowań przemysłowych poprzez wielokrotne przeprowadzanie eksperymentu chromatograficznego. Wykazano, że skuteczność odzyskiwania V, U i Li z wody morskiej nie spada po co najmniej pięciu cyklicznych badaniach. Oznacza to, że otrzymane rezultaty są cenne dla przyszłego rozwoju technologii umożliwiającej jednoczesne odzyskiwanie V, U i Li z wody morskiej [publikacja C14]. W kolejnych eksperymentach wykorzystano hydroksyapatyt Ca₃(PO₄)₂ jako adsorbent do wiązania pierwiastków ziem rzadkich w roztworach wodnych. Stwierdzono, że szybkość wiązania pierwiastków z Ca₃(PO₄)₂ wzrasta wraz ze wzrostem stężenia soli metali alkalicznych w roztworze wodnym. Efekt synergiczny przy zastosowaniu działania ozonem i jonami Ca powodował prawie czterokrotny wzrost szybkości elucji [publikacja C4].

W innych badaniach kontynuowałem tematykę z okresu realizacji pracy magisterskiej związanej z badaniem wpływu dodatku wybranych biokomponentów na właściwości fizykochemiczne i użytkowe ciekłych paliw węglowodorowych. Wyniki zostały opublikowane w monografii naukowej i czasopiśmie Energy&Fuels [publikacje B6, B7, C5]. Wyniki badań (Kalak T., Strus B. Influence of Selected Surfactants and High-Octane Oxygen Components on Water Content, Electrolytic Conductivity in Gasoline, and Interfacial Tension in the Water/Gasoline System. Energy & Fuels, 28, 3, 2014, 1926-1939) zostały wyróżnione przez międzynarodową organizację „Renewable Energy Global Innovations” (12.2016, Kanada) jako mające istotne globalne znaczenie w zakresie odnawialnych źródeł energii i publikacja została zaklasyfikowana do kategorii „Key scientific articles”. Dodatkowo moje badania zostały wyróżnione w konkursach międzynarodowych. Uzyskałem nominacje do międzynarodowych nagród takich jak: 1) Eni Award 2015 w kategorii „New Frontiers of Hydrocarbons” za osiągnięcia naukowe w zakresie

badan nad poprawą jakości paliwa benzynowego i zmniejszeniem emisji toksycznych substancji do środowiska, 2) Academic Excellence Award 2015 za osiągnięcia naukowe w zakresie badań nad poprawą jakości paliwa benzynowego i zmniejszeniem emisji toksycznych substancji do środowiska, 3) Eni Award 2017 w kategorii „Advanced Environmental Solutions” za osiągnięcia naukowe w zakresie badań związanych z nowymi alternatywnymi źródłami energii.

Wśród innych prac badawczych należy nadmienić badania będące kontynuacją tematyki z okresu studiów doktoranckich w zakresie oceny właściwości fizykochemicznych i zdolności piorącej detergentów. Wykazano pozytywny wpływ na poprawę właściwości piorących płynnych detergentów w wyniku modyfikacji składu dodatkiem surfaktantów takich jak sulfobetainy N-heksadecylo-N,N-dimetylo-3-amonio-1-propanosulfonian, N-tetradecylo-N,N-dimetylo-3-amonio-1-propanosulfon oraz anionowy związek powierzchniowo czynny bis-(2-etyloheksylo)sulfobursztynian sodu [publikacje C7 – C9]. Moje zainteresowania dotyczyły również zastosowania przemysłowego płynnych detergentów. Przy współpracy z Katedrą Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego, Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej, a także Instytutem Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej zrealizowałem badania nad wybranymi właściwościami fizykochemicznymi roztworów czyszczących stosowanych w systemach Clean-in-Place (CiP) w instalacjach przemysłu spożywczego. Wyniki badań pozwoliły na analizę interakcji parametrów podczas procesów czyszczenia instalacji i modelowanie matematyczne [publikacje C17 – C19].

Efektem mojej dotychczasowej pracy badawczej jest autorstwo lub współautorstwo 90 publikacji, w tym 27 publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie JCR (*Journal Citation Reports*) o łącznym „wskaźniku wpływu” (ang. *impact factor*, IF) równym 87.79, 5 publikacji w recenzowanych czasopismach spoza bazy JCR, 16 rozdziałów w monografiach, 34 prac pokonferencyjnych i 34 wystąpień posterowych prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych (w tym na 2 konferencjach zagranicznych), 2 wystąpień ustnych, 2 wykładów zagranicznych na zaproszenie, 1 książki wydanej w dziewięciu językach (polskim, angielskim, niemieckim, hiszpańskim, rosyjskim, holenderskim, portugalskim, włoskim i francuskim). Jestem autorem 79 recenzji artykułów w czasopismach krajowych i zagranicznych znajdujących się w bazie JCR. Łączna liczba cytowań publikacji, których jestem autorem lub współautorem według bazy Web of Science to 293, według bazy Scopus to 345, a mój indeks Hirscha h wynosi 10.

Tabela 2. Sumaryczne zestawienie dorobku naukowego (punkty MEiN według listy z dnia 5.01.2024 r.)

Rodzaj publikacji / aktywność	Liczba	Punkty MEiN
Artykuły w czasopismach indeksowanych w bazie JCR	0	-
Artykuły w czasopismach nieindeksowanych w bazie JCR	1	9
Rozdziały w monografiach naukowych	4	17
Doniesienia konferencyjne	8	-
Współautorstwo dokumentacji prac badawczych	0	-
Razem przed doktoratem	13	26
Artykuły w czasopismach indeksowanych w bazie JCR	27	2950
Artykuły w czasopismach nieindeksowanych w bazie JCR	4	25
Rozdziały w monografiach naukowych	12	105
Monografie naukowe	9	20
Ekspertyzy	11	-
Patenty	0	-
Zgłoszenia patentowe	0	-
Współautorstwo dokumentacji prac badawczych	0	-
Recenzje artykułów*	79	141*
Doniesienia konferencyjne	26	15
Razem po doktoracie	168	3256
Razem	181	3282
Sumaryczny impact factor publikacji według listy JCR (2025)	IF = 87,79	
Indeks Hirscha według:	Scopus H indeks = 10 Web of Science H indeks = 9 Researchgate H indeks = 10 Google Scholar H indeks = 10	
Liczba cytowań według bazy:	Scopus 345 Web of Science 293 Researchgate 436 Google Scholar 463	

* Na Uniwersytecie Ekonomicznym w Poznaniu punkty za recenzje przydzielano do 2017 r. (1 recenzja = 3 pkt)

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

W okresie mojej pracy na Uniwersytecie Ekonomicznym w Poznaniu współpracowałem z następującymi instytucjami naukowymi w Polsce i za granicą:

- 1) VSB – Technical University of Ostrava, Faculty of Mining and Geology, Department of Environmental Engineering, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Czech Republic. Odbyty staż naukowo – badawczy w okresie od 20.06.2022 r. do 31.08.2022 r. w ramach programu Erasmus+. Zakres współpracy: badania w obszarze gospodarowania odpadami przemysłowymi w celu usuwania metali ciężkich ze środowiska wodnego w ramach gospodarki o obiegu zamkniętym i zrównoważonego rozwoju.
- 2) Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej, Poznań, Polska. Odbyty staż naukowo – badawczy w okresie od 1.07.2016 r. do 29.07.2016 r. Zakres współpracy: analiza wybranych właściwości fizykochemicznych roztworów czyszczących stosowanych w czyszczeniu na miejscu w instalacjach (Clean-in-Place (CiP)) w przemyśle spożywczym oraz zmian zachodzących podczas przechowywania w temperaturze pokojowej.
- 3) University of Foggia, Department of Economics, Management and Territory, Italy. Odbyty staż naukowo – badawczy w okresie od 8.10.2023 r. do 14.10.2023 r. w ramach programu Erasmus+. W czasie mojego pobytu zostały przeprowadzone wspólne badania z zakresu analizy środowiskowej oceny cyklu życia (LCA) procesu produkcyjnego tektury trójwarstwowej modyfikowanej włóknami pochodzącymi z recyklingu.
- 4) Saga University, Faculty of Science and Engineering, Department of Chemistry and Applied Chemistry, Chemical Engineering Laboratory, 1-Honjo, Saga 840-8502, Japan. Zakres współpracy: możliwości wykorzystania wytlóków z papryki (*Capsicum annuum* L.) jako odpadów pochodzących z przetwórstwa w przemyśle spożywczym do usuwania jonów Cu(II) i Cd(II) z roztworów wodnych.
- 5) Nagaoka University of Technology, Graduate School of Engineering, Department of Nuclear System Safety Engineering, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan. Zakres współpracy:

- A) możliwości usuwania jonów litu i uranu z Morza Japońskiego przy użyciu popiołu lotnego i żużłu jako odpadów powstałych ze spalania komunalnych osadów ściekowych w technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym (CFBC),
 - B) możliwości wykorzystania nowo zsyntetyzowanych organicznych adsorbentów kompozytowych typu taninowego (PA316TAS, AR-01TAS, PYRTAS, WA10TAS, WA20TAS i WA30TAS) do jednoczesnego usuwania na drodze adsorpcji dwunastu rodzajów radionuklidów (Mn, Co, Sr, Y, Ru, Rh, Sb, Te, Cs, Ba, Eu i I (I^- i IO_3^-)) z wody rzecznej (z rzeki Shinano w Ojiya, prefektura Niigata w Japonii),
 - C) eksperymenty z rozdziałem chromatograficznym izotopów Li w roztworze kwasu octowego i ocena współczynników rozdziału izotopów dla ewentualnego zastosowania przemysłowego,
 - D) możliwości wykorzystania wyłoków z czarnego bzu (*Sambucus nigra* L.), agrestu (*Ribes uva-crispa* L.), papryki (*Capsicum annuum* L.) pochodzących z przetwórstwa w przemyśle spożywczym do usuwania jonów Fe(III) z roztworów wodnych, a także jonów Cu(II), Cd(II), Fe(III) po modyfikacji powierzchni adsorbentów,
 - E) możliwości wykorzystania popiołu i żużłu, powstałych w wyniku spalania osadów ściekowych przy użyciu technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym, jako adsorbentów do usuwania jonów metali.
- 6) Kyushu University, Ito Laboratory, Radioisotope Center, Central Institute of Radioisotope Science and Safety Management, 744 Motooka Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan. Zakres współpracy: wzbogacanie izotopów litu za pomocą chromatografii kationowymiennej przy użyciu trzech rodzajów eluentów (octan potasu, octan magnezu i octan wapnia), a także badanie mechanizmu wymiany izotopów litu i wpływ na współczynnik rozdziału izotopów na jednostkę masy ($\epsilon/\Delta m$).
- 7) Politechnika Koszalińska, Wydział Mechaniczny, Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego, Koszalin, Polska. Zakres współpracy:
- A) analiza wybranych właściwości fizykochemicznych roztworów czyszczących stosowanych w czyszczeniu na miejscu w instalacjach (Clean-in-Place (CiP)) w przemyśle spożywczym oraz zmian zachodzących podczas przechowywania w temperaturze pokojowej,

- B) modelowanie matematyczne i analiza interakcji parametrów w systemach Clean-in-Place na etapie płukania wstępnego,
 - C) modelowanie predykcyjne zmian napięcia powierzchniowego roztworów czyszczących stosowanych w systemach Clean-in-Place,
 - D) możliwości wykorzystania popiołu powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych przy użyciu technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym, jako adsorbentu do usuwania jonów Ni(II) z roztworów wodnych,
 - E) wpływ dodatku wybranych surfaktantów na właściwości i zdolności piorące detergentów.
- 8) Politechnika Częstochowska, Wydział Budownictwa, Katedra Inżynierii Procesów Budowlanych, Częstochowa, Polska. Zakres współpracy: wykorzystanie różnych adsorbentów jako odpadów przemysłowych w postaci: A) popiołu ze spalania mieszaniny odpadu słonecznika i odpadu drzewnego z wykorzystaniem technologii cyrkulacyjnego spalania w złożu fluidalnym, B) wysłodzin browarnianych, do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych; badania właściwości wytrzymałościowych betonów modyfikowanych odpadem w postaci popiołów lotnych.
- 9) Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, Poznań, Polska. Zakres współpracy: możliwości wykorzystania węgla aktywnych modyfikowanych azotem w różnych stężeniach do procesów adsorpcji jonów metali w roztworach wodnych.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

6.1. Opracowane materiały dydaktyczne

Opracowanie materiałów dydaktycznych do nauczania studentów zagranicznych w języku angielskim z następujących przedmiotów: Engineering Graphics (laboratorium komputerowe), Production Processes Design (wykład i laboratorium komputerowe). Opracowanie rozdziału do monografii pt.: Product & Process Management: Product Design and Management. Monografia powstała na potrzeby kształcenia anglojęzycznych studentów II stopnia *Product & Process Management* na Wydziale Towaroznawstwa UEP. Tytuł mojego rozdziału do monografii: Kalak Tomasz. Production processes design. Tichoniuk M. (red.), Product & Process Management:

Product Design and Management, Poznań University of Economics and Business, Poznań, 2018, 13-59.

Udział w opracowaniu materiałów dydaktycznych do nauczania studentów stacjonarnych i niestacjonarnych I stopnia z przedmiotu Materiałoznawstwo (wykład, laboratorium).

Opracowanie materiałów dydaktycznych do nauczania studentów stacjonarnych i niestacjonarnych I stopnia z przedmiotów Grafika inżynierska, Komputerowe wspomaganie projektowania, Elementy informatyki.

6.2. Wykaz prowadzonych zajęć dydaktycznych w Instytucie Nauk o Jakości UEP

Studia stacjonarne:

- ćwiczenia laboratoryjne w języku angielskim z przedmiotu Engineering graphics,
- ćwiczenia laboratoryjne i wykład w języku angielskim z przedmiotu Production processes design,
- ćwiczenia laboratoryjne i wykład z przedmiotu Materiałoznawstwo,
- ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu Technologia i inżynieria produkcji opakowań,
- ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu Grafika inżynierska (laboratorium komputerowe),
- ćwiczenia laboratoryjne (laboratorium komputerowe) i wykład z przedmiotu Komputerowe wspomaganie projektowania,
- ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu Opakowalnictwo i przechowywalnictwo,
- ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu Towaroznawstwo artykułów przemysłowych,
- ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu Towaroznawstwo przemysłowe,
- ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu Towaroznawstwo wyrobów,
- seminarium dyplomowe.

Studia niestacjonarne:

- ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu Materiałoznawstwo,
- ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu Grafika inżynierska (laboratorium komputerowe),
- ćwiczenia laboratoryjne (laboratorium komputerowe) i wykład z przedmiotu Komputerowe wspomaganie projektowania,
- ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu Elementy informatyki (laboratorium komputerowe),

- wykład z przedmiotu Technologia i inżynieria produkcji opakowań.

6.3. Opieka naukowa nad studentami

Podczas pracy naukowo-dydaktycznej sprawowałem opiekę naukową nad studentami:

- opieka naukowo-dydaktyczna nad realizowanymi w Katedrze Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań pracami inżynierskimi – 3 prace,
- opieka naukowo-dydaktyczna nad realizowanymi w Katedrze Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań pracami magisterskimi – 5 prac,
- promotor pomocniczy w przewodzie doktorskim mgr inż. Joanny Dudczak-Hańbuda; tytuł rozprawy: „Efektywność procesu usuwania szkodliwych metali z wykorzystaniem odpadów z przemysłu owocowo-warzywnego” (termin obrony – 7 października 2020 r.),
- promotor prac inżynierskich – 10 osób.

6.4. Wydarzenia dotyczące promowania nauki

Udział w II Pikniku Naukowym pt.: „Nauka kluczem do przyszłości”, który się odbył w Gimnazjum nr 1 im. Polskich Olimpijczyków w miejscowości Skoki (Polska) dnia 16.10.2010 r. W czasie wydarzenia przedstawiłem prezentację naukową wraz z pokazem eksperymentów.

Cykliczny udział w Międzynarodowych Targach Techniki Pakowania i Etykietowania TAROPAK w Poznaniu. Promowanie Katedry Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań UEP na stoisku reprezentacyjnym w czasie trwania targów.

Udział w organizowaniu Klas akademickich w Instytucie Nauk o Jakości UEP dla uczniów szkół średnich, których celem jest promowanie nauki i systemu kształcenia UEP wśród potencjalnych kandydatów na studentów.

6.5. Działalność organizacyjna

Podczas pracy w Uniwersytecie Ekonomicznym w Poznaniu pełniłem następujące funkcje organizacyjne:

- członek Rady Wydziału Towaroznawstwa UEP w okresie od 2015 do 2017 r.,
- członek Komisji Rekrutacyjnej Wydziału Towaroznawstwa UEP ds. naboru na I rok studiów niestacjonarnych pierwszego stopnia i niestacjonarnych drugiego stopnia w roku akademickim 2014/2015, 2015/2016,
- sekretarz Komisji Rekrutacyjnej Wydziału Towaroznawstwa UEP ds. naboru na I rok studiów niestacjonarnych pierwszego stopnia i niestacjonarnych drugiego stopnia w roku akademickim 2016/2017, 2017/2018,
- protokolant podczas dwóch obron dysertacji doktorskich w okresie od 2015 do 2016 r.

7. Inne informacje, oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące kariery zawodowej.

Moja działalność naukowa została uhonorowana trzykrotną nominacją do międzynarodowej nagrody Eni Award 2015, 2017 i 2020, nominacją do międzynarodowej nagrody Academic Excellence Award 2015, wyróżnieniem mojej publikacji przez międzynarodową organizację „Renewable Energy Global Innovations”, nominacją do Nagrody Naukowej Miasta Poznania w 2023 r. (jako jedyny kandydat UEP do nagrody), nominacją do Nagrody Marszałka Województwa Wielkopolskiego w 2024 r. za oryginalne i twórcze osiągnięcia naukowe w kategorii „Wielkopolska dla Planety 2030” oraz czterokrotnie przyznaną Nagrodą JM Rektora Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu (zespołową w 2015 r., indywidualną w 2021, 2022, i 2023 r.) za osiągnięcia naukowe.


.....
(podpis wnioskodawcy)