



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**  
**WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW**

*Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku*

Praca dyplomowa magisterska

*Zastosowanie sorbentów do oczyszczania spalin i gazów  
procesowych*  
*The use of sorbents for flue gas and process gas purification*

Autor:	<i>inż. Joanna Mucha</i>
Kierunek studiów:	<i>Technologia Chemiczna</i>
Specjalność:	<i>Analityka Przemysłowa i Środowiskowa</i>
Opiekun pracy:	<i>dr hab. inż. Jerzy Górecki, prof. AGH</i>

Kraków, 2021

*Pragnę serdecznie podziękować Panu dr hab. inż. prof. AGH Jerzemu Góreckiemu za opiekę naukową, wyrozumiałość, cierpliwość oraz poświęcony mi czas, podczas realizacji tej pracy.*

*Jednocześnie składam serdeczne podziękowania dla moich Rodziców Małgorzaty i Jacka Mucha, oraz brata Grzegorza Mucha, za możliwość kształcenia, wsparcie, a także za obdarzenie mnie ogromnym zaufaniem.*

*Chciałabym również wyrazić słowa wdzięczności dla mojego partnera Tomasza Wacha za wsparcie mnie w trudnych momentach oraz za pomoc w opiece nad naszym Synem Stanisławem Wachem, w trakcie tworzenia tej pracy.*

## Spis treści

1	Wstęp.....	5
2	Procesy sorpcyjne.....	6
2.1	Adsorpcja.....	6
2.2	Absorpcja.....	7
3	Sorbenty.....	8
3.1	Sorbenty organiczne.....	9
3.2	Sorbenty nieorganiczne.....	10
3.3	Sorbenty chemiczne.....	11
3.4	Zastosowanie sorbentów.....	11
4	Charakterystyka wybranych grup adsorbentów.....	12
4.1	Zeolity.....	13
4.1.1	Sorbenty zeolitowe z popiołów lotnych.....	15
4.2	Węgłe aktywne.....	16
4.2.1	Węgłe aktywne uzyskane ze skór owoców cytrusowych.....	18
4.2.2	Węgłe aktywne uzyskane z opon samochodowych.....	19
4.3	Żele krzemionkowe.....	20
4.4	Adsorbenty haloizytowe.....	21
5	Substancje toksyczne w spalinach.....	23
6	Tlenki azotu.....	26
6.1	Wpływ na środowisko.....	26
6.2	Sorbenty stosowane do oczyszczania spalin z tlenków azotu.....	26
7	Tlenek siarki (IV).....	27
7.1	Wpływ na środowisko.....	27
7.2	Metody odsiarczania gazów z zastosowaniem sorbentów.....	28
7.2.1	Sorbenty stosowane w metodach mokrych.....	28
7.2.2	Sorbenty stosowane w metodach półsuchych.....	32
7.2.3	Sorbenty stosowane w metodach suchych.....	33
8	Siarkowodór.....	34
8.1	Charakterystyka i wpływ na środowisko.....	34
8.2	Sorbenty stosowane do usuwania siarkowodoru ze spalin.....	35
9	Tlenek węgla (IV).....	37
9.1	Charakterystyka i wpływ na środowisko.....	37
9.2	Sorbenty wykorzystywane do usuwania tlenku węgla (IV) ze spalin.....	38

10	Amoniak.....	42
10.1	Charakterystyka i wpływ na środowisko .....	42
10.2	Sorbenty wykorzystywane do usuwania gazowego amoniaku ze spalin .....	42
11	Lotne związki organiczne (LZO).....	43
11.1	Charakterystyka.....	43
11.2	Sorbenty stosowane do usuwania lotnych związków organicznych.....	47
12	Rtęć .....	50
12.1	Charakterystyka i wpływ na środowisko .....	50
12.2	Sorbenty wykorzystywane do usuwania związków rtęci.....	51
13	Arsen.....	54
13.1	Charakterystyka i wpływ na środowisko .....	54
13.2	Sorbenty stosowane do oczyszczania spalin ze związków arsenu.....	55
14	Ołów.....	56
14.1	Charakterystyka i wpływ na środowisko naturalne .....	56
14.2	Sorbenty wykorzystywane do usuwania związków ołowiu.....	57
15	Podsumowanie .....	58
16	Bibliografia .....	60
17	Spis ilustracji.....	72

## Streszczenie

Rozwój cywilizacji, a co za tym idzie rozwój przemysłu ciężkiego, chemicznego, transportu, a także rosnące zapotrzebowanie energetyczne stwarza zagrożenia dla ludzi oraz środowiska. Ze względu na spalanie paliw kopalnych, powstają spaliny, które przyczyniają się do zmian klimatycznych. Przyczyniło się to do podjęcia działań, mających na celu ograniczenie emisji zanieczyszczeń. Jednym z najczęściej stosowanych sposobów jest zastosowanie sorbentów. Niniejsza praca ukazuje sposoby oraz technologie, które wykorzystują materiały sorpcyjne do oczyszczania spalin i gazów procesowych.

## Summary

The development of civilization, and thus the development of heavy industry, chemical industry, transport, as well as the growing energy demand, pose threats to people and the environment. Due to the burning of fossil fuels, exhaust fumes are produced which contribute to climate change. This contributed to taking measures to reduce the emission of pollutants. One of the most commonly used methods is the use of sorbents. This work shows the methods and technologies that use sorption materials to clean exhaust gases and process gases.

# 1 Wstęp

Coraz większy i nabierający szybkiego tempa rozwój cywilizacji oprócz pozytywnych zmian niesie ze sobą również zagrożenia nie tylko dla ludzi, ale także dla środowiska naturalnego, w którym żyjemy. Intensywny rozwój przemysłu ciężkiego, chemicznego i transportu, a także rosnące zapotrzebowanie energetyczne skutkuje wzrostem emisji do środowiska różnego rodzaju zanieczyszczeń, powstających w wyniku procesów przemysłowych oraz codziennej działalności człowieka. Głównie źródło zanieczyszczeń atmosferycznych stanowi światowa produkcja energii oparta na spalaniu paliw kopalnych, takich jak ropa naftowa, gaz ziemny, węgiel kamienny i brunatny. W wyniku procesu spalania paliw powstają spaliny, czyli mieszaniny gazów, zawierające między innymi tlenki węgla, siarki i azotu, które przyczyniają się do zmian klimatycznych. Emitowane zanieczyszczenia powietrza są rozpraszane i rozcieńczane w atmosferze, gdzie ulegają różnym reakcjom chemicznym, powodując często nieodwracalne skutki w środowisku naturalnym [1]. Do najgroźniejszych efektów, wynikających z emisji spalin zaliczane są: kwaśne opady, nasilenie efektu cieplarnianego, dziura ozonowa, zanieczyszczenia gleby i wody.

Kwaśne opady to opady atmosferyczne, głównie w postaci deszczu, posiadające odczyn kwasowy o pH poniżej 5,1. Powstają w wyniku pochłaniania przez krople wody gazowych zanieczyszczeń powietrza, które tworzą z nią kwasy, głównie tlenku siarki (IV)  $\text{SO}_2$ , tlenków azotu  $\text{NO}_x$ , tlenku węgla (IV)  $\text{CO}_2$ , chlorowodoru  $\text{HCl}$  i siarkowodoru  $\text{H}_2\text{S}$ . Opady te powodują niszczenie i obumieranie drzewostanów, zakwaszenie wód powierzchniowych i gleb, niszczenie materiałów konstrukcyjnych, maszyn i urządzeń ze względu na przyspieszenie procesu korozji [2].

Emitowane do atmosfery spaliny przyczyniają się do powstawania efektu cieplarnianego, który jest zjawiskiem fizycznym polegającym na wzroście temperatury powierzchni planety oświetlanej przez promieniowanie słoneczne. Promieniowanie to docierając do powierzchni Ziemi zostaje przez nią częściowo pochłonięte, co powoduje jej ogrzanie. Powierzchnia Ziemi emituje promieniowanie w zakresie fal podczerwonych, które są absorbowane przez cząsteczki znajdujące się w atmosferze takie jak woda, tlenek węgla (IV), metan i ozon. Powoduje to ogrzanie się atmosfery i emisję promieniowania termicznego, z którego część dociera z powrotem do powierzchni planety i skutkuje wzrostem temperatury.

Stratosferyczna warstwa ozonowa pochłania promieniowanie ultrafioletowe, dzięki czemu stanowi naturalną ochronę organizmów żywych, przed niekorzystnymi skutkami

działania tego promieniowania. Nad obszarami biegunowymi i okołobiegunowymi zaobserwowano okresowy znaczny spadek zawartości ozonu w stratosferze, czyli tak zwaną dziurę ozonową. Niszczenie warstwy ozonowej powodowane jest głównie przez emitowane do atmosfery tlenki azotu [3].

Zanieczyszczenia pierwotne, a więc pyły, gazy i pary emitowane przez zakłady przemysłowe, energetyczne czy silniki spalinowe pojazdów mechanicznych oraz produkty ich chemicznych i fotochemicznych przemian tworzą smog. Smog fotochemiczny powstaje w warunkach silnego nasłonecznienia w wyniku fotochemicznych przemian, głównie tlenków azotu i węglowodorów, zwłaszcza nienasyconych. Związki te stanowią źródło reaktywnych rodników, które ulegając reakcjom chemicznym w atmosferze tworzą substancje toksyczne. Wyróżnia się także smog kwaśny, zwany mgłą przemysłową, który powstaje w wilgotnym powietrzu zanieczyszczonym tlenkiem siarki (IV), tlenkiem węgla (IV) oraz pyłem węglowym. Ze względu na dużą koncentrację toksycznych substancji, smog stanowi zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt, przyczynia się do niszczenia materiałów i wywołuje choroby roślin [4].

Biorąc pod uwagę negatywne skutki emisji spalin do atmosfery, stanowiące zagrożenie nie tylko dla życia ludzi i zwierząt, ale również całego środowiska naturalnego, podjęte zostały działania ograniczające emisje zanieczyszczeń np. wprowadzenie przez komisję europejską rygorystycznych norm określających maksymalną ilość zanieczyszczeń, jaka może być wyemitowana do atmosfery. Coraz większa świadomość ekologiczna przyczynia się do opracowywania sposobów i technologii pozwalających na oczyszczanie spalin i gazów przemysłowych. Szereg metod, które znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu opiera się na procesach sorpcyjnych.

## 2 Procesy sorpcyjne

### 2.1 Adsorpcja

Adsorpcja to zjawisko zachodzące na granicy zetknięcia się dwóch faz, związane z występowaniem nie zrównoważonych sił międzycząsteczkowych, takich jak siły wiązań kowalencyjnych i jonowych oraz siły Van der Waalsa. Działanie tych sił powoduje zmianę stężenia określonego składnika – adsorbentu w fazie gazowej lub ciekłej oraz jego stężenia na granicy faz. Materiał, na powierzchni którego zachodzi zjawisko adsorpcji nazywany jest

adsorbentem. W zależności od rodzaju połączeń jakie tworzą się pomiędzy adsorbentem a adsorbentem wyróżnia się adsorpcję fizyczną i chemiczną.

Adsorpcja fizyczna zwana również fizysorpcją jest zjawiskiem, w którym cząsteczki substancji znajdującej się na granicy faz ulegają związaniu z powierzchnią adsorbentu za pomocą sił Van der Waalsa, skierowanych prostopadle do powierzchni granicznej. Fizysorpcja jest procesem odwracalnym w podwyższonej temperaturze, którego szybkość zależy od szybkości dyfuzji adsorbentu do powierzchni. Pojedyncza cząsteczka ulegająca adsorpcji na powierzchni materiału posiada dwa stopnie swobody, w związku z tym może się przemieszczać po powierzchni adsorbenta.

W procesie adsorpcji chemicznej określanej mianem chemisorpcji, cząsteczki adsorbentu wiążą się z powierzchnią materiału adsorbującego za pomocą wiązań chemicznych, głównie kowalencyjnych. Zaadsorbowane cząsteczki mogą tworzyć tylko jedną warstwę, a pojedyncza cząsteczka posiada zero stopni swobody, co oznacza, że nie przemieszcza się po powierzchni adsorbenta. Chemisorpcja jest procesem nieodwracalnym [5].

Biorąc pod uwagę rodzaj granicy faz, na której zachodzi adsorpcja wyróżnia się następujące układy, w jakich można rozpatrywać ten proces:

- ciało stałe – ciecz
- ciało stałe – gaz
- ciecz – ciecz
- ciecz – gaz.

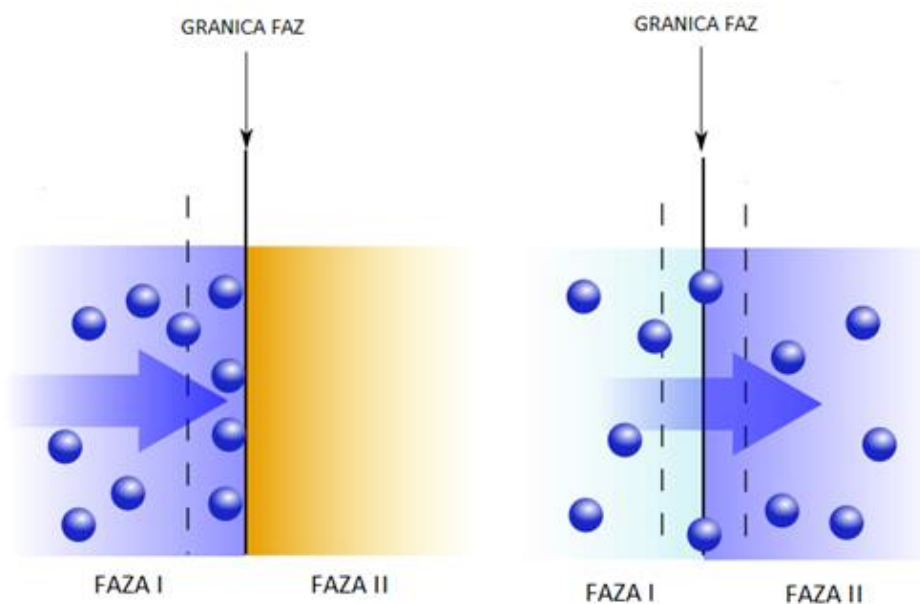
## 2.2 Absorpcja

Absorpcja jest procesem fizycznym polegającym na pochłanianiu substancji zwanej adsorbentem przez adsorbent. W przeciwieństwie do zjawiska adsorpcji, absorpcja zachodzi w całej objętości materiału adsorbującego. Proces absorpcji polega na przenoszeniu masy i energii przez granicę stykających się faz i obserwowany jest najczęściej w układach ciecz – ciecz lub ciecz – gaz, gdzie fazę adsorbującą stanowi substancja ciekła. Fizyczne podstawy zjawiska oparte są na prawie Henry'ego opisującym rozpuszczalność gazów w cieczach. Według tego prawa ilość gazu rozpuszczonego w cieczy jest w warunkach izotermicznych, czyli w warunkach stałej temperatury, proporcjonalna do jego ciśnienia [6].

Absorpcja to również procesy dyfuzyjne, które oparte są na samorzutnym ruchu masy. Przyczyną tego ruchu jest głównie różnica w stężeniach danego składnika w rozważanych



fazach. Składnik będzie przemieszczał się z obszarów o większym stężeniu do obszarów o mniejszym stężeniu. Ruch dyfuzyjny napędzany jest także przez różnicę ciśnień, różnicę temperatur oraz zewnętrzne siły elektrostatyczne czy magnetyczne. Szybkość dyfuzji zależna jest od sił międzycząsteczkowych występujących pomiędzy cząsteczkami składników analizowanych faz, a więc od budowy tych cząsteczek [7]. Procesy adsorpcji i absorpcji przedstawiono na Rysunku 1.



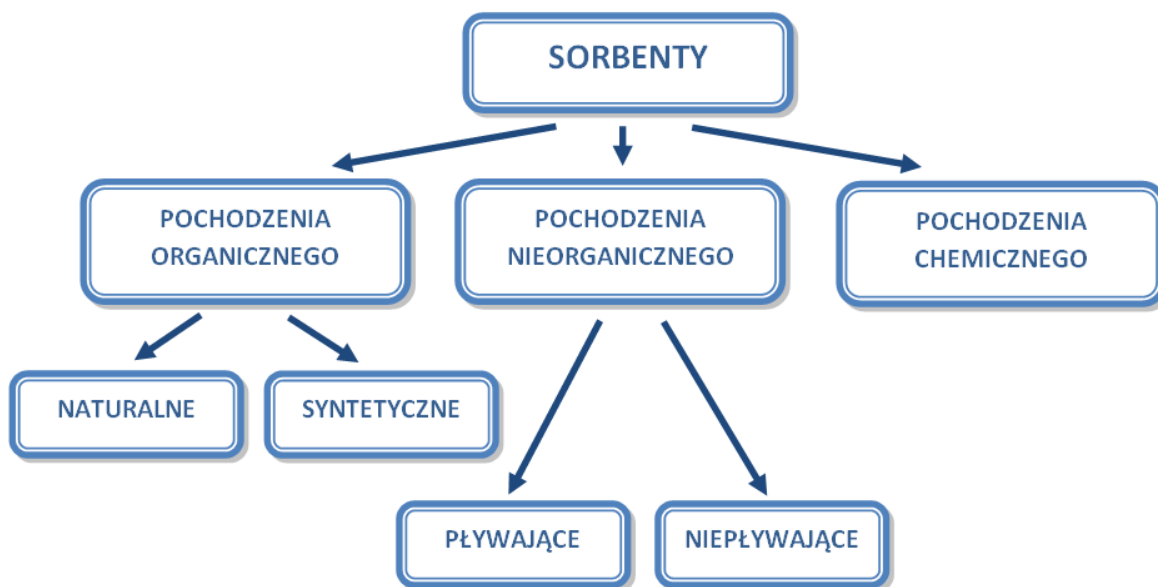
Rysunek 1 Schemat procesów sorpcyjnych: adsorpcja (po lewej), absorpcja (po prawej) [8].

### 3 Sorbenty

Sorbenty to porowate materiały stałe charakteryzujące się zdolnością do pochłaniania i zatrzymywania różnego rodzaju substancji ciekłych takich jak: woda, oleje, substancje ropopochodne, kwasy, zasady, a także gazów oraz par substancji stałych i ciekłych. Ciałami porowatymi nazywane są tworzywa inżynierskie o specyficznych właściwościach fizycznych, które w swojej strukturze posiadają liczne puste przestrzenie. Wewnętrzne przestrzenie, określane mianem porów, wypełnione są najczęściej przez gazy lub ciecze o właściwościach fizycznych odmiennych od ciała stałego, które stanowi szkielet materiału porowatego [9]. Sorbentami mogą być substancje absorbujące, czyli posiadające zdolność zatrzymywania szkodliwych cieczy wewnątrz oraz substancje adsorbujące, czyli zatrzymujące ciecze na swojej powierzchni, jak również materiały wykazujące obie te cechy jednocześnie [10]. Ze względu na pochodzenie wyróżnia się trzy główne rodzaje sorbentów:

- sorbenty organiczne
- sorbenty nieorganiczne
- sorbenty chemiczne.

Podział sorbentów przedstawiono na schemacie na Rysunku 2.



Rysunek 2 Podział sorbentów [10].

### 3.1 Sorbenty organiczne

Sorbenty organiczne naturalne należą do łatwo dostępnych materiałów i są przy tym jednym z najskuteczniejszych rodzajów sorbentów. Są to materiały pochodzenia roślinnego, których głównymi zaletami są duża chłonność, możliwość utylizacji przez spalanie oraz zdolność utrzymywania się na wodzie. Wśród najczęściej stosowanych sorbentów naturalnych wymienia się:

- trociny,
- siano,
- słomę,
- liście,
- siewkę zbożową,
- różnego rodzaju gleby,
- drewno i korę,
- odpadową celulozę z produkcji papieru i wyrobów bawełnianych

Materiały te należą do substancji jednorazowego użytku. W przypadku gleb, najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi charakteryzuje się torf, który często poddawany jest dodatkowo specjalnej obróbce zwiększającej hydrofobowość w celu poprawienia skuteczności [11]. Pomimo wysokiej chłonności sorbenty naturalne mają ograniczone zastosowanie i nie nadają się do usuwania agresywnych substancji takich jak stężone kwasy, zasady czy substancje utleniające, ponieważ substancje te mogą spowodować zapalenie się sorbentu.

Sorbenty organiczne syntetyczne to sorbenty wykonywane z tworzyw sztucznych, które występują najczęściej w postaci granulowanej, spienionej, pylistej lub włóknistej. Otrzymywane są głównie na drodze polikondensacji, polimeryzacji lub poliaddycji związków organicznych. Charakteryzują się wysoką chłonnością, która znacznie przewyższa chłonność sorbentów naturalnych i nie wykazują szkodliwego oddziaływania na środowisko. Można je produkować w wygodnych do użycia formach, np. mat, zapór, wstęg czy poduszek. Są to materiały wielokrotnego użytku, pochłonięte przez nie substancje można odwirować lub wycisnąć. Do najczęściej stosowanych sorbentów syntetycznych zaliczane są:

- pianki polietylenowe,
- pianki poliuretanowe,
- włókna nylonowe,
- włókna polietylenowe,
- włókna polipropylenowe.

Tego typu sorbenty wykazują uniwersalne zastosowanie, można je wykorzystywać do usuwania substancji olejowych, kwasów czy wody, ale także do usuwania zanieczyszczeń powstałych na wodzie. Do tego celu stosowane są specjalne sorbenty o właściwościach hydrofobowych, np. sorbenty polipropylenowe. Sorbenty produkowane na bazie tworzyw sztucznych wykorzystywane do pochłaniania substancji żrących takich jak kwasy i zasady mają barwę żółtą lub fioletową, natomiast sorbenty przeznaczone do usuwania substancji ropopochodnych są białe [11].

### 3.2 Sorbenty nieorganiczne

Sorbenty nieorganiczne stanowią bardzo szeroką grupę materiałów, do której zaliczane są różnego rodzaju skały i minerały. Są one zwykle poddawane dodatkowej obróbce, dzięki której przyjmują postać granulek. Przeważającą część tych sorbentów stanowią materiały zbudowane ze skał krzemianowych i glinokrzemianowych, z których najpopularniejsza jest ziemia okrzemkowa posiadająca dobre właściwości sorpcyjne. Ze względu na to, że sorbenty

te są cięższe od wody, stosowane są do usuwania zanieczyszczeń na gruncie. Do najczęściej stosowanych sorbentów nieorganicznych zaliczane są:

- piasek,
- popioły,
- diatomy,
- rozdrobnione skały wapienne,
- talk,
- wysuszona glina.

### 3.3 Sorbenty chemiczne

Sorbenty chemiczne to materiały powstające na drodze syntezy chemicznej. Ich największą zaletą jest uniwersalność, ponieważ można je stosować do pochłaniania różnorodnych zanieczyszczeń gazowych i ciekłych takich jak oleje, roztwory wodne czy produkty ropopochodne [11].

### 3.4 Zastosowanie sorbentów

Scharakteryzowane powyżej rodzaje sorbentów wykorzystywane są głównie w ratownictwie chemicznym i ekologicznym. Opracowywanie nowych technologii, magazynowanie i transport materiałów niebezpiecznych, rozwój branży chemicznej i przemysłu ciężkiego związane są z szeregiem zagrożeń wynikających z niedoskonałości technicznych i błędów ludzkich. W wyniku różnego rodzaju awarii, katastrof, zaniedbań i niewłaściwego użytkowania zarówno aparatury jak i samych niebezpiecznych substancji chemicznych do środowiska naturalnego w sposób niekontrolowany przedostają się substancje toksyczne i szkodliwe. W celu zapobiegania skażenia środowiska głównie przez produkty ropopochodne takie jak: benzyna, olej napędowy, olej hydrauliczny czy smary, stosowane są odpowiedniego rodzaju sorbenty dostosowane do zagrożenia i typu środowiska, które uległo skażeniu [12].

Sorbenty znalazły zastosowanie w medycynie w leczeniu niewydolności nerek i wątroby. Opracowana została sztuczna nerka, wykorzystująca niewielkie ilości dializatu, który regenerowany z użyciem adsorbentów takich jak węgiel aktywny i tlenek glinu [13]. Do oznaczania składników aktywnych występujących w ziołach stosowanych w medycynie tradycyjnej i produkcji leków ziołowych wykorzystywana jest metoda ekstrakcji do fazy stałej w wysokosprawnej chromatografii cieczowej. W metodzie tej stosowanym sorbentem są

nanocząsteczki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powlekane bromkiem cetylotrimetyloaminowym [14]. W leczeniu chorób autoimmunologicznych stosuje się tak zwaną aferezę sorbentami, które wiążą ludzkie immunoglobuliny. Afereza to zabieg polegający na uzyskaniu koncentratu płytek krwi. Wykorzystywane są najczęściej sorbenty oparte na matrycy polisacharydowej, zawierającej ligandy takie jak: aminokwasy, oligopeptydy czy oligosacharydy [15]. Sorbenty na bazie węgla aktywnych ze względu na bardzo dobre właściwości sorpcyjne wykorzystywane są jako wypełniacze w różnego rodzaju pochłaniaczach i filtropochłaniaczach do ochrony dróg oddechowych [16]. Adsorbenty na bazie węgla aktywnego wykorzystywane są do produkcji masek ochronnych stosowanych w przemyśle i technice wojskowej do ochrony dróg oddechowych przed substancjami szkodliwymi i odorami, do oczyszczania spalin w transporcie oraz rozdzielania mieszanin gazowych, np. wydzielanie frakcji  $\text{C}_3$  i  $\text{C}_4$  z gazu ziemnego [11].

Sorbenty wykorzystywane są w przemyśle do usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków, w celu zapobiegania skażenia środowiska. W przypadku zanieczyszczeń zawierających jony metali ciężkich stosowana jest metoda adsorpcji z zastosowaniem węgla aktywnego. Metoda ta stosowana jest również do usuwania barwników organicznych znajdujących się w roztworach wodnych. Adsorpcja związków organicznych oraz nieorganicznych z wodnych roztworów jest zależna od ugrupowań węgiel – tlen znajdujących się na powierzchni adsorbentu [17]. Metody sorpcyjne wykorzystywane są do oczyszczania powietrza atmosferycznego z lotnych związków organicznych, do których zaliczane są: nasycone i nienasycone węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne oraz pochodne węglowodorów takie jak związki karbonyłowe, alkohole, estry, freony, halogeny, związki zawierające azot i siarkę. Do usuwania tych zanieczyszczeń stosowane są najczęściej metody mokre oparte na absorpcji w skrubkach, czyli absorberach wykorzystujących przeciwprądowy przepływ gazu oczyszczanego i ciekłej fazy absorbującej [18].

W przemyśle chemicznym i petrochemicznym sorbenty stosowane są do odzyskiwania wartościowych składników z gazów poprodukcyjnych, takich jak rozpuszczalniki czy związki organiczne [11].

## 4 Charakterystyka wybranych grup adsorbentów

Adsorbenty charakteryzują się różną strukturą oraz specyficznymi chemicznymi właściwościami powierzchni. Najistotniejszymi parametrami opisującymi adsorbenty są:

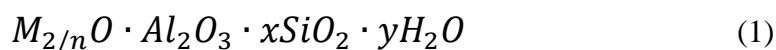
powierzchnia właściwa oraz wielkość porów. Powierzchnia właściwa to rzeczywista powierzchnia adsorbentu, na której zachodzi proces adsorpcji, przypadająca na jednostkę masy. Ze względu na porowatość wyróżnia się adsorbenty nieporowate i porowate. Adsorbenty nieporowate są materiałami rzadko stosowanymi, ponieważ posiadają niewielką powierzchnię właściwą. Adsorbenty porowate natomiast znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki i przemysłu. Biorąc pod uwagę wielkość porów adsorbenty te dzieli się na trzy grupy:

- 1) Adsorbenty mikroporowate, które posiadają pory o średnicy mniejszej niż 2 nm. Przykładem takich adsorbentów są węgle aktywne i zeolity.
- 2) Adsorbenty mezoporowate, charakteryzujące się porami o średnicy od 2 do 50 nm. W tej grupie wyróżnić można żele krzemionkowe i aluminożele.
- 3) Adsorbenty makroporowate, posiadające pory o średnicy większej od 50 nm. Ich głównymi przedstawicielami są tlenki metali.

#### 4.1 Zeolity

Termin „zeolity” po raz pierwszy został wprowadzony przez szwedzkiego mineraloga Cronsteda w 1756 roku do określenia grupy związków, które wydzielają wodę po podgrzaniu, sprawiając tym samym wrażenie, że wrą. Związki te są bardzo powszechnie i dobrze znane jako drobne kryształy występujące w pustych przestrzeniach mas skalnych i szczelinach skał erupcyjnych lub jako krystaliczne masy pochodzenia osadowego. Znanych jest około 50 rodzajów zeolitów naturalnych, wśród których wyróżnić można m. in. chabazyt, natrolit, mezolit, filipsyt, tomsonit i stelleryt [19]. Natomiast na drodze syntetycznej otrzymano około 200 nowych materiałów tego typu.

Zeolity naturalne to uwodnione glinokrzemiany metali należących do I i II grupy układu okresowego. Te krystaliczne materiały porowate zbudowane są z tetraedrów  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  i  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  połączonych ze sobą narożami przez atomy tlenu, co w rezultacie daje trójwymiarową sieć [20]. Ładunek ujemny generowany w strukturze zeolitów kompensowany jest przez kationy metali, z których najczęściej spotykanymi są:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$ . Kationy te znajdują się w wolnych przestrzeniach struktury zeolitu wraz z cząsteczkami wody. Skład zeolitów syntetycznych jest dużo bardziej rozbudowany. Związki te zawierają kationy takich metali jak Ga, Ge, Be, P, kationy tetraedryczne, metali ziem alkalicznych i ziem rzadkich jak również kompleksy organiczne [19]. Skład chemiczny zeolitów w sposób uproszczony można opisać poniższym wzorem sumarycznym [21]:



gdzie:

M – poza-sieciowy kation metalu,

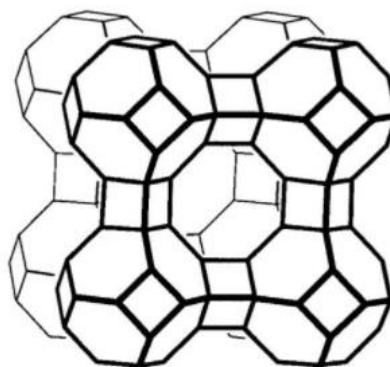
n – wartościowość kationu,

x – liczba cząsteczek tlenku krzemu charakterystyczna dla danego zeolitu,

y – liczba cząsteczek wody charakterystyczna dla danego zeolitu.

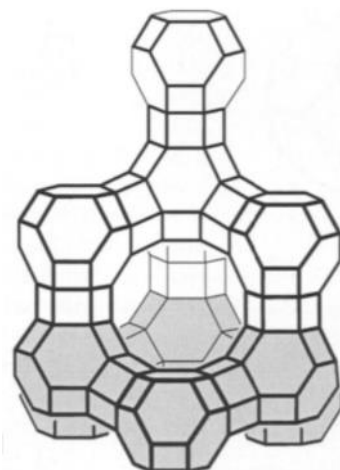
Obecnie zatwierdzonych jest 133 typów zeolitów sklasyfikowanych ze względu na budowę szkieletu i układ systemu kanałów. Najbardziej rozpowszechnionymi i szeroko stosowanymi w praktyce są zeolity typu A, X.

Zeolity typu A (LTA – Linde Type A), których szkielet zobrazowany został na Rysunku 3., zbudowane są z trójwymiarowego systemu kanałów złożonych z 8-członowych pierścieni. W centrum, w wyniku przecięcia kanałów tworzy się wolna przestrzeń zwana klatką, gdzie znajdują się najczęściej jony metali. Jest to jedna z najbardziej otwartych typów sieci, w której objętość wynosi 12,9 jednostek tetraedrycznych na 1000 Å<sup>3</sup>. Materiały te charakteryzują się niską zawartością krzemu [22].



Rysunek 3 Zeolit typu A [22].

Zeolity typu X to zeolity, których naturalnym odpowiednikiem jest fajausyt (FAU). Charakteryzują się dużą średnicą kanałów 0,74 nm [23]. Budowa przedstawiona została na Rysunku 4. Podstawową jednostką budującą są kubooktaedry złożone z 24 tetraedrów SiO<sub>4</sub> i AlO<sub>4</sub>. Jednostki budulcowe są ułożone analogicznie jak atomy węgla w diamencie, przez co w strukturze można wyróżnić okna złożone z 12-członowych pierścieni, które tworzą trójwymiarowy system kanałów. Objętość szkieletu jest nieco mniejsza w porównaniu do zeolitów typu A i wynosi 12,7 jednostek tetraedrycznych na 1000 Å<sup>3</sup> [22].



Rysunek 4 Zeolit typu X [22].

Dzięki licznym kanałom i komórkom występującym w strukturze, związki te posiadają specyficzne właściwości np. katalityczne czy jonowymienne [24]. Intensywnie rozwijająca się technologia otrzymywania zeolitów syntetycznych umożliwia uzyskanie zeolitów o określonych parametrach struktury, dzięki czemu można otrzymać materiał o z góry założonym, konkretnym przeznaczeniu przemysłowym. Zaletą zeolitów syntetycznych niewątpliwie jest możliwość uzyskania różnego stopnia porowatości struktury w zależności od warunków syntezy. Takie modyfikacje w przypadku zeolitów naturalnych są możliwe tylko w niewielkim stopniu i proces ten wiąże się z dużymi kosztami [25,26].

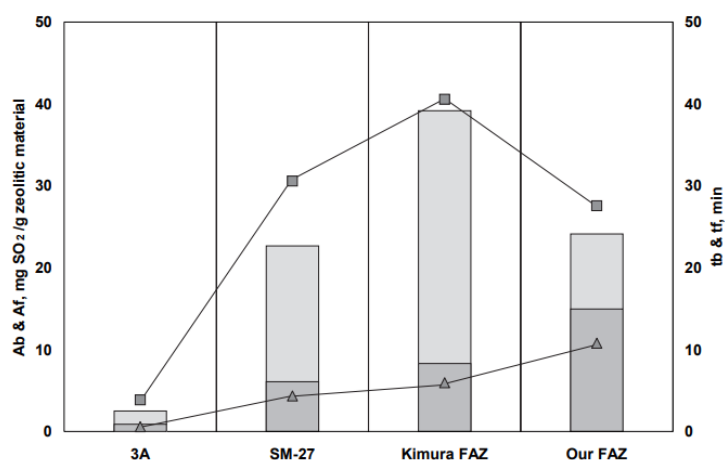
#### 4.1.1 Sorbenty zeolitowe z popiołów lotnych

Proces syntezy zeolitów związany jest z dużymi kosztami, w związku z tym poszukiwane są tanie surowce mineralne albo materiały odpadowe, które mogłyby posłużyć jako substraty do reakcji i zminimalizować tym samym koszty produkcji. Ciekawą grupą sorbentów nieorganicznych są stosunkowo nowe materiały produkowane z popiołów lotnych. Jak pokazują przeprowadzone badania, stosując odpowiednie metody obróbki można uzyskać różne typy struktur zeolitowych [27,28].

Lotny popiół węglowy uzyskiwany w wyniku spalania węgla kamiennego składa się głównie z amorficznego  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz niewielkiej ilości faz krystalicznych takich jak  $\alpha$ -kwarc  $\text{SiO}_2$ , mulit  $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , hematyt  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i magnetyt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . W wyniku obróbki hydrotermalnej w roztworach alkalicznych materiał ten może zostać przekształcony do zeolitów typu Na-A i -X [29]. Zeolity produkowane z popiołów lotnych mogą być wykorzystywane jako opłacalne sorbenty do oczyszczania gazów odlotowych z tlenków siarki. Prowadzone przez grupę Suheckiego badania na ten temat pokazują, że uzyskany przez nich



materiał zeolitowy typu Na-P1 (FAZ) pochłonię kilkakrotnie więcej  $\text{SO}_2$  (38  $\text{mg SO}_2/\text{g}$  zeolitu) w porównaniu do dwóch komercyjnych zeolitów 3A i SM-27 (2,5  $\text{mg SO}_2/\text{g}$  zeolitu). Uzyskane dane przedstawia Rysunek 5 [30].



Rysunek 5 Ilość zaadsorbowanego  $\text{SO}_2$  przez analizowane zeolity [30].

Materiały zeolitowe uzyskiwane z popiołów lotnych badane były również pod kątem adsorpcji gazowych zanieczyszczeń takich jak  $\text{CO}_2$  i  $\text{NH}_3$ . Zeolit typu 4A-X uzyskany przez grupę naukowców z Hiszpanii wykazywał największą zdolność adsorpcji tych gazów w porównaniu do kilku powszechnie stosowanych materiałów, co przedstawia zamieszczona Tabela 1 [31].

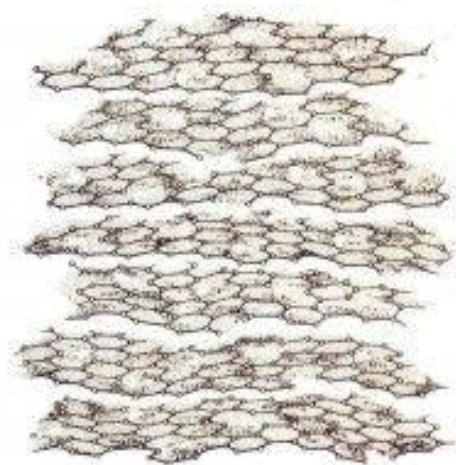
Tabela 1 Zdolność adsorpcji ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ustalona dla materiałów zeolitycznych, 4A-X – zeolit uzyskany z popiołów lotnych.

	$\text{CO}_2$	$\text{SO}_2$		$\text{NH}_3$		$S_{\text{CO}_2}$
Activation T ( $^{\circ}\text{C}$ ):	200	200	400	200	400	
Adsorption T ( $^{\circ}\text{C}$ ):	-78	-10	25	-23	25	
Concentration (ppmv):	300000	10000	3000	100000	1200	
	( $\text{mg g}^{-1}$ )	( $\text{mg g}^{-1}$ )	( $\text{mg g}^{-1}$ )	( $\text{mg g}^{-1}$ )	( $\text{mg g}^{-1}$ )	( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
4A-X	74	22	297	111	72	693
Na-chabazite	30	9	99	8	38	135
NaP1	9	4	20	2	17	47
F	9	4	nd	2	nd	34
KM	5	2	33	5	20	32
Sodalite	5	4	nd	1	nd	27
Analcime	3	1	nd	1	nd	23

## 4.2 Węgle aktywne

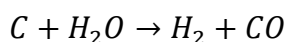
Węgle aktywne należą do jednej z najczęściej stosowanych grup adsorbentów. Ze względu na znacznie rozwiniętą powierzchnię właściwą, posiadającą liczne centra aktywne oraz mikroporowatą strukturę charakteryzującą się bardzo dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi. Reaktywność chemiczna węgla aktywnego zależna jest przede wszystkim od

grup znajdujących się na jego powierzchni. Wyróżnia się grupy typu węgiel – tlen, węgiel – wodór, węgiel – siarka, węgiel – azot oraz węgiel – halogen, z których zdecydowanie najważniejszymi są grupy węgiel – tlen. Do najistotniejszych tlenowych grup powierzchniowych zaliczane są grupy karbonylowe, karboksylowe oraz fenolowe. Grupy te wpływają, między innymi, na takie parametry węgla aktywnych jak kwasowość czy polarność. Struktura węgla aktywnego składa się z nieregularnie ułożonych warstw, co przedstawia Rysunek 6.

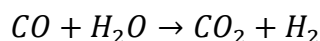
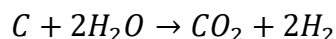


*Rysunek 6 Struktura węgla aktywnego [32].*

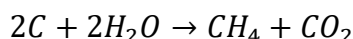
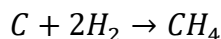
Do produkcji węgla aktywnych wykorzystywane są materiały o dużej zawartości węgla, małej zawartości składników lotnych oraz dużej wytrzymałości mechanicznej. Głównie są to węgiel kamienny i brunatny, antracyt, torf, materiały pochodzenia drzewnego jak również polimery naturalne i syntetyczne. Węgłe aktywne otrzymywane są na drodze procesu składającego się z dwóch istotnych etapów. Pierwszym z nich jest karbonizacja materiału organicznego, przeprowadzana bez dostępu powietrza, w temperaturze do 800°C w atmosferze gazu obojętnego, np. azotu. Proces ten polega na eliminacji pierwiastków nie węglowych: tlenu, azotu, siarki, wodoru, w postaci gazowych produktów rozkładu. W wyniku powyższego procesu atomy węgla tworzą warstwy zbudowane z pierścieni aromatycznych, co skutkuje powstaniem struktury porowatej. Powstałe pory wypełnione są gazowymi produktami rozkładu, dlatego konieczne jest ich usunięcie, które następuje w tak zwanym procesie aktywacji. Aktywacja materiału prowadzona jest w temperaturze 700 - 1100°C w atmosferze powietrza, pary wodnej i dwutlenku węgla [33]. Aktywacja węgla parą wodną katalizowana jest tlenkami i węglanami metali. Proces ten przebiega według poniższego równania [34]:



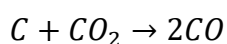
W tym samym czasie zachodzą reakcje:



Ze względu na to, że powstającym produktem jest wodór, możliwe jest także tworzenie się metanu w wyniku następujących reakcji:



Aktywację węgla można także przeprowadzić z użyciem dwutlenku węgla, zgodnie z równaniem:



#### 4.2.1 Węgłe aktywne uzyskane ze skór owoców cytrusowych

Interesującym materiałem służącym jako prekursor do otrzymania węgla aktywnych jest skóra owoców cytrusowych. W przeprowadzonych badaniach (Nowicki, Kaźmierczak – Raźna, Pietrzak, 2016) wykorzystano skórkę trzech owoców: banana, grejpfruta i pomarańczy. Każdy z materiałów został wysuszony w temperaturze 110°C i rozdrobniony a następnie poddany dwóm typom obróbki termicznej. Pierwszy wariant polegał na bezpośredniej aktywacji w temperaturze 750°C z udziałem tlenku węgla (IV). Drugi składał się z dwóch etapów: karbonizacji w temperaturze 700°C w atmosferze azotu oraz aktywacji w temperaturze 850°C również za pomocą tlenku węgla (IV).

Uzyskane w ten sposób węgłe aktywne poddano badaniom sorpcyjnym w warunkach suchych i wilgotnych względem gazowych zanieczyszczeń powietrza takich jak tlenek azotu (IV) i siarkowodór. Jak można zobaczyć z zestawionych w Tabeli 2 wyników, uzyskane materiały wykazują lepszą zdolność adsorpcji tlenku azotu (IV) w obecności pary wodnej. Największą pojemność sorpcyjną zarówno wobec NO<sub>2</sub> jak i H<sub>2</sub>S wykazują węgłe aktywne uzyskane ze skór pomarańczy (PAF) i grejpfruta (GAF) w procesie dwuetapowej aktywacji.

Tabela 2 Dane dotyczące zdolności sorpcyjnych względem  $\text{NO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ . Oznaczenia: B-materiał otrzymany ze skórki banana, G – skórki grejpfruta, P – skórki pomarańcza; AB – aktywacja bezpośrednia, AF – aktywacja dwuetapowa [35].

Table 4.  $\text{NO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  breakthrough capacities of the activated carbons

Próbka	$\text{NO}_2$ , mg/g		$\text{H}_2\text{S}$ , mg/g	
	Warunki suche	Warunki wilgotne	Warunki suche	Warunki wilgotne
BAB	11,2	73,0	8,4	9,6
GAB	14,0	33,1	0,9	1,7
PAB	19,1	54,2	1,9	3,4
WAB	30,4	113,6	7,3	30,8
BAF	16,9	74,0	6,6	17,8
GAF	49,6	60,8	17,7	27,5
PAF	41,0	65,0	15,8	28,8
WAF	32,7	49,9	6,0	12,8

Przeprowadzone badania wykazały, że węgle aktywne uzyskane ze skór owoców cytrusowych mogą być stosowane jako efektywne materiały adsorpcyjne w procesie oczyszczania gazów odlotowych z obecnych w nich tlenku azotu (IV)  $\text{NO}_2$  i siarkowodoru  $\text{H}_2\text{S}$  [35].

#### 4.2.2 Węgle aktywne uzyskane z opon samochodowych

Otrzymany w wyniku rozkładu termicznego opon samochodowych węgiel poddany zostaje karbonizacji w warunkach beztlenowych w obecności gazu obojętnego, np. argonu, w różnych temperaturach mieszczących się w zakresie 500 - 700°C. Proces aktywacji prowadzony jest z użyciem pary wodnej w temperaturze 750-900°C [36] lub w temperaturze 800-850°C [37]. W rezultacie uzyskuje się materiał o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej, posiadający mikro- i mezopory.

Uzyskany z przeróbki opon samochodowych węgiel aktywny może być wykorzystywany do oczyszczania gazów odlotowych z zanieczyszczeń takich jak gazowe związki rtęci [38,39]. Przeprowadzone badania (Wójtowicz, Florczak, Kroo, Serio 2004) pokazują, że węgle aktywne uzyskane przez aktywację tlenkiem węgla (IV) wykazują wysoką zdolność adsorpcji rtęci, nawet ok 829  $\mu\text{g Hg/g}$  adsorbenta. Analiza zdolności sorpcyjnych przeprowadzona w różnych warunkach wykazała, że obecność tlenku siarki (IV) sprzyja sorpcji rtęci, w przeciwieństwie do obecności tlenków azotu  $\text{NO}_x$ , które hamowały ten proces. Zmniejszeni zawartości wody w spalinach również powodowało wzrost zdolności sorpcyjnych rtęci. Uzyskane przez grupę badawczą dane przedstawia Tabela 3 [40].

Table 4. Elemental mercury adsorption by Advanced Fuel Research sorbent AFR-6 at various flue-gas conditions.

Sample	Flue-Gas Condition	Inlet Hg Concentration ( $\mu\text{g Hg}/\text{Nm}^3$ )	Initial Breakthrough (% of inlet)	Initial Adsorption Capacity ( $\mu\text{g Hg}/\text{g}$ @ $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ )	Equilibrium Adsorption Capacity ( $\mu\text{g Hg}/\text{g}$ @ $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ )
AFR-6	Baseline**	22	1	533	819
AFR-6	Temp = 165 °C	31	4	321	749
AFR-6	Temp = 200 °C	32	2	620	873
AFR-6	SO <sub>2</sub> = 1200 ppm	30	2	727	1,089
AFR-6	NO <sub>x</sub> = 600 ppm	22	10	N/A*	423
AFR-6	H <sub>2</sub> O = 2.0%	25	2	674	1,224
AFR-6	H <sub>2</sub> O = 4.5%	29	4	656	925
AFR-8	Baseline	23	9	N/A*	699

### 4.3 Żele krzemionkowe

Żele krzemionkowe zwane inaczej silikażelami są jedną z podstawowych i powszechnie stosowanych grup adsorbentów o ogólnym wzorze  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Struktura tych materiałów zbudowana jest z tetraedrów krzemionkowo – tlenowych  $\text{SiO}_4$  tworzących przestrzenną sieć. Materiały te uzyskuje się na drodze reakcji polikondensacji kwasu ortokrzemowego, w wyniku której otrzymuje się łańcuchy krzemowo – tlenowe. Łańcuchy te ulegają stopniowemu wzrostowi i rozgałęzieniom, co prowadzi do uzyskania zolu krzemionkowego, który w wyniku agregacji tworzy hydrożel [41]. Silikażele można również otrzymać na drodze reakcji kwasu siarkowego z krzemianem sodu. Uzyskana mieszanina poddawana jest koagulacji i usunięciu siarczanu sodu powstającego w reakcji [33].

Struktura uzyskanego materiału związana jest z warunkami prowadzenia polikondensacji. Zależy między innymi od takich parametrów jak szybkość reakcji, pH środowiska i rodzaj ośrodka dyspersyjnego. Ze względu na wielkość porów żele krzemionkowe można podzielić na trzy grupy [42]:

- 1) Wąskoporowate, których średnica porów mieści się w zakresie 2,0 – 4,0 nm
- 2) Średnioporowate, charakteryzujące się średnicą porów w zakresie 4,0 – 7,0 nm
- 3) Szerokoporowate o średnicy porów przekraczającej 7,0 nm

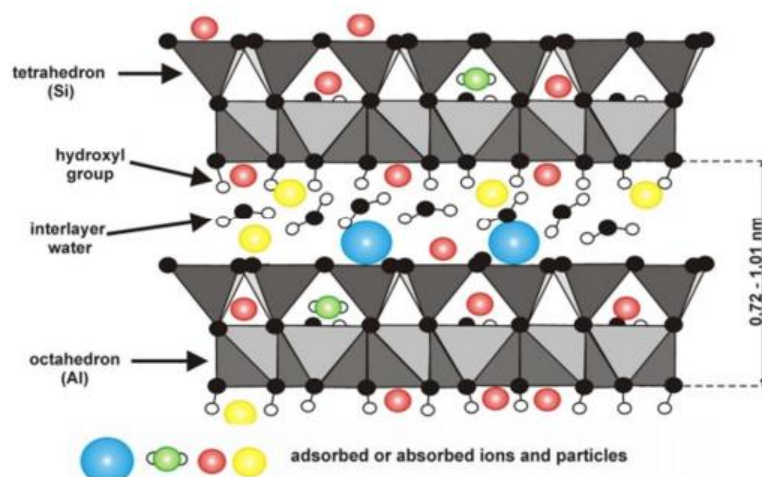
Silikażele są materiałami wysoce higroskopijnymi, dlatego znalazły zastosowanie do osuszania gazów.

Wykorzystywane są również do adsorpcji tlenu węgla (IV) CO<sub>2</sub> oraz gazowych węglowodorów alifatycznych takich jak metan, etan, etylen, propylen, 1-buten, 2-

metylopropen, 1,3-butadien. Analiza zarejestrowanych izoterm adsorpcji pokazuje, że zdolność adsorpcji na żelu krzemionkowym zależy od interakcji pomiędzy powierzchnią adsorbentu a adsorbowanym gazem. Wyraźnie widoczne są oddziaływania wiązania podwójnego węgiel – węgiel występującego w badanych węglowodorach z polarnymi grupami hydroksylowymi występującymi na powierzchni żelu krzemionkowego. W wyniku tego aktywność żelu krzemionkowego zostaje zmniejszona. Największa zdolność adsorpcji zaobserwowana została dla tlenku węgla (IV) [43].

#### 4.4 Adsorbenty haloizytowe

Haloizyt to naturalny krystaliczny minerał ilasty charakteryzujący się budową warstwową. Każda warstwa składa się z tetraedrów krzemotlenowych  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  i oktaedrów glinotlenowych  $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$  połączonych ze sobą za pomocą atomów tlenu znajdujących się w narożach tetraedrów i oktaedrów. Struktura przedstawiona została na Rysunku 7. Minerał po raz pierwszy scharakteryzowany został w 1826 roku przez Berthiera. Haloizyt stanowi główny składnik gleb pochodzenia wulkanicznego, a jego skład chemiczny w głównej mierze zależy od miejsca występowania. Minerał ten jest mieszaniną bezwodnego haloizytu o wzorze sumarycznym  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  oraz hydrohaloizytu, którego wzór sumaryczny można zapisać jako  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Najczęściej występuje w postaci wydłużonych rurek, ale spotykane są również formy sferyczne lub płaskie tego minerału [44].



Rysunek 7 Struktura haloizytu [49].

Powierzchnia właściwa haloizytu zależy od pochodzenia geologicznego, co związane jest z warunkami w jakich zachodzi proces krystalizacji minerału. Haloizyt z kopalni „Dunino” na Dolnym Śląsku charakteryzuje się powierzchnią właściwą w zakresie 60 - 85 m<sup>2</sup>/g [45,46],

natomiast powierzchnia właściwa haloizytów pochodzących z Nowej Zelandii 30 – 170 m<sup>2</sup>/g, a z Australii ok 60 m<sup>2</sup>/g [47].

Haloizyty charakteryzują się zdolnością oddziaływania z substancjami nieorganicznymi i organicznymi poprzez ich adsorpcję na powierzchni ziaren minerału. Dzięki temu znalazły zastosowanie jako sorbenty do oczyszczania gazów z lotnych zanieczyszczeń takich jak metan CH<sub>4</sub> [48], siarkowodor H<sub>2</sub>S, i amoniak NH<sub>3</sub>, lotne związki organiczne (VOC) oraz organiczne związki krzemu: silany i siloksany. Badania przeprowadzone zostały z wykorzystaniem biogazu i oparów pochodzących z bioreaktora na odpady z hydrolizy białek [49].

Tabela 4 Dane dotyczące efektywności sorpcji NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, VOC i siloksanów na sorbentach haloizytowych [49].

Table 1.

Comparison of process effectiveness for the filtration-sorption system composed of micro- and nanostructural “Dunino” halloysite-based sorbents in respect to NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, VOCs, siloxanes and odors removal.

Impurity type	Inlet concentration, [mg/m <sup>3</sup> ]	Outlet concentration (after sorbent), [mg/m <sup>3</sup> ]	Reduction, [%] (varied during the tests)
Ammonia (NH <sub>3</sub> )	370-575	<1	>99
Hydrogen sulphide (H <sub>2</sub> S)	164	<0.8	>99
Volatile organic compounds (VOCs)	3.4-4.2	0.8-1.1	70-81
All Si compounds	9.9-50.3	0.1-5.5	78-99

Uzyskane wyniki pokazują, że sorbenty na bazie haloizytu mogą być z powodzeniem wykorzystywane do usuwania gazowych zanieczyszczeń powietrza. Materiały te największą efektywność sorpcyjną wykazują względem amoniaku i siarkowodoru, których zawartość została zredukowana prawie w 100%. Zawartości lotnych związków organicznych i związków zawierające krzem zostały zredukowane na poziomie 80%, co jest bardzo dobrym rezultatem i również wskazuje na możliwość stosowania sorbentów haloizytowych do usuwania tego typu gazowych zanieczyszczeń.

Nanorurki haloizytowe modyfikowane przez wprowadzenie funkcjonalnych grup aminowych: 3-aminopropylowych i polietylenoiminowych zbadane zostały pod kątem potencjalnego zastosowania jako adsorbenty tlenku węgla (IV). Przeprowadzone testy adsorpcji/desorpcji wykazały, że zdolności adsorpcyjne wynoszą 0,15 i 0,21 milimola CO<sub>2</sub> na jeden milimol wprowadzonej grupy aminowej odpowiednio dla grupy 3-aminopropylowej i polietylenoiminowej. W czasie przeprowadzonych 10 cykli adsorpcji/desorpcji nie nastąpił spadek masy sorbentu ani zdolności sorpcyjnych stosowanego materiału haloizytowego. Wyniki badań pokazują, że sorbenty na bazie haloizytu mogą być efektywnie wykorzystywane do usuwania tlenku węgla (IV) [50].

## 5 Substancje toksyczne w spalinach

Główne źródła zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego można podzielić na dwie grupy: mobilne, do których zaliczany jest głównie transport samochodowy, kolejowy i lotniczy oraz stacjonarne związane z przemysłem paliwowo-energetycznym i maszynowym [51]. Katastrofalne skutki, nie tylko dla środowiska, ale również zdrowia ludzkiego niesie ze sobą transport samochodowy. Z roku na rok wzrasta liczba pojazdów na drogach, spalających ogromne ilości paliw pochodzących z przetwórstwa ropy naftowej, generując tym samym szkodliwe związki i substancje dostające się do atmosfery. Eksploatacja samochodów w mieście związana jest z częstymi zmianami kierunku i prędkości ruchu z wielokrotnym hamowaniem i rozpędzaniem oraz niewielkimi odległościami przewozów, co powoduje niestabilne tryby termiczne pracy silników. Gdy silnik pracuje w niestabilnych warunkach, procesy tworzenia mieszanki paliwowej i spalania zostają zakłócone, co przyczynia się do zwiększonego uwalniania związków toksycznych. W trakcie przyspieszania następuje ponowne wzbogacenie mieszanki paliwowej, powodujące uwolnienie niespalonego paliwa, jego niepełnych produktów spalania i tlenków azotu [52].

W zależności od trybu pracy silnika składniki toksyczne stanowią 0,2 do 5% objętości spalin. Według ekspertów roczna całkowita emisja z pojazdów wynosi 400 mln ton, w tym około 200 mln ton tlenku węgla (IV)  $\text{CO}_2$ , 27 mln ton tlenku węgla CO, 9 mln ton tlenków azotu  $\text{NO}_x$ , 2,5 mln ton węglowodorów  $\text{C}_n\text{H}_m$ . W wyniku całkowitego spalania mieszanki paliwa według równania stechiometrycznego produktami spalania powinny być azot, tlenek węgla (IV) i para wodna. W rzeczywistych warunkach spaliny zawierają również tlenek węgla, aldehydy, tlenki i podtlenki azotu, wodór, tlenek siarki (IV), czy związki ołowiu. Spaliny pochodzące z silników samochodowych zawierają około 200 szkodliwych substancji, z czego ponad 160 to pochodne węglowodorów. Toksyczność spalin wynika głównie z obecności tlenku węgla, a w przypadku silników Diesla ze związków azotu powstających w reakcji z tlenem [53]. Dopuszczalne wartości emisji spalin dla konkretnych związków chemicznych określone zostały przez Europejski Standard Emisji Spalin. W związku z tym wydana została seria Dyrektyw Europejskich, tak zwane Normy EURO. Dopuszczalne wartości emisji dotyczące tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ), węglowodorów (HC), tlenków węgla (CO) i cząstek stałych (PM) określane przez poszczególne normy EURO [54-59] dla samochodów osobowych z silnikiem benzynowym oraz wysokoprężnym zestawiono odpowiednio w Tabeli 5 i 6.



Tabela 5 Dopuszczalne wartości emisji spalin w poszczególnych normach EURO dla samochodów osobowych z silnikiem benzynowym [54-59].

<b>EMISJA [G/KM]</b>	<b>EURO 1 (1992r.)</b>	<b>EURO 2 (1996r.)</b>	<b>EURO 3 (2000r.)</b>	<b>EURO 4 (2005r.)</b>	<b>EURO 5 (2009r.)</b>	<b>EURO 6 (2014r.)</b>
<b>CO</b>	2,72	2,20	2,30	1,00	1,00	1,00
<b>HC</b>	-	-	0,20	0,10	0,10	0,10
<b>NO<sub>x</sub></b>	-	-	0,15	0,08	0,06	0,06
<b>HC + NO<sub>x</sub></b>	0,97	0,50	-	-	-	-
<b>PM</b>	-	-	-	-	0,005	0,005

Tabela 6 Dopuszczalne wartości emisji spalin w poszczególnych normach EURO dla samochodów osobowych z silnikiem wysokoprężnym [54-59].

<b>EMISJA [G/KM]</b>	<b>EURO 1 (1992r.)</b>	<b>EURO 2 (1996r.)</b>	<b>EURO 3 (2000r.)</b>	<b>EURO 4 (2005r.)</b>	<b>EURO 5 (2009r.)</b>	<b>EURO 6 (2014r.)</b>
<b>CO</b>	2,72	1,0	0,64	0,50	0,50	0,50
<b>HC</b>	-	-	-	-	-	-
<b>NO<sub>x</sub></b>	-	-	0,50	0,25	0,18	0,08
<b>HC + NO<sub>x</sub></b>	0,97	0,70	0,56	0,30	0,23	0,17
<b>PM</b>	0,14	0,08	0,05	0,025	0,005	0,005

Tlenek węgla CO wpływa na układ sercowo – naczyniowy i centralny układ nerwowy, powodując bóle głowy, nudności i problemy z koncentracją i oceną sytuacji. Łącząc się z hemoglobina występującą w erytrocytach tworzy karboksyhemoglobinę, co uniemożliwia takim komórkom transport tlenu w krwioobiegu. Tlenki azotu NO<sub>x</sub> negatywnie wpływają na drogi oddechowe wywołując podrażnienie oczu, gardła, płuc i śluzówki nosa. Powodują problemy z oddychaniem, bóle głowy, obniżoną czynność płuc, utratę apetytu czy niszczenie zębów. Związki węglowodorowe występujące w gazach odlotowych powodują choroby układu oddechowego i raka płuc. Długotrwała ekspozycja organizmu na węglowodorowe związki chemiczne przyczynia się do uszkodzeń skóry, wątroby, nerek. Jednym z bardziej szkodliwych metali ciężkich znajdujących się w gazach odlotowych jest ołów Pb. Narażenie na jego wysoki poziom może powodować anemię, uszkodzenie nerek i mózgu, a w skrajnych przypadkach nawet śmierć. Związki ołowiu są w stanie przekroczyć barierę łożyskową i doprowadzić do uszkodzeń układu nerwowego rozwijającego się dziecka [60]. Rozporządzenie Ministra Pracy

i Polityki Społecznej z 2002 r. określa maksymalne dopuszczalne stężenie ołowiu równe  $0,05 \text{ mg/m}^3$  [61]. Gazowy siarkowodor  $\text{H}_2\text{S}$  dostający się do atmosfery głównie na skutek przemysłu rafineryjnego został zaklasyfikowany na podstawie rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 jako substancja bardzo toksyczna [62]. Najwyższe dopuszczalne stężenie gazowego siarkowodoru w atmosferze wynosi  $7 \text{ mg/m}^3$  i określone zostało w rozporządzeniu Ministra Pracy i Polityki Socjalnej [63]. Siarkowodor wpływa drażniąco na układ oddechowy, wywołuje podrażnienia śluzówki nosa i gardła, powoduje zapalenie płuc, oskrzeli i spojówek. W bardzo wysokim stężeniu, ok  $7000 \text{ mg/m}^3$  w ciągu kilkunastu sekund poraża układ oddechowy powodując śmierć. Przewlekłe narażenie organizmu na działanie siarkowodoru objawia się bólami i zawrotami głowy, nudnościami, uczuciem zmęczenia [64].

Do składników szkodliwych występujących w powietrzu należą również pyły, które powstają głównie w wyniku spalania stałych paliw kopalnych i drewna. Tylko śladowe ilości pyłów dostają się do atmosfery na skutek spalania paliw płynnych i gazowych. Skład pyłów ma charakter złożony i zależy od składu spalanego paliwa. Ich głównym składnikiem jest sadza obok której znajduje się szeroki wachlarz metali ciężkich, takich jak na przykład ołów, kadm, arsen, nikiel. Na cząsteczkach sadzy adsorbowane są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne o właściwościach kancerogennych. Najbardziej niebezpieczny dla zdrowia jest pył zawierający cząstki o średnicy ziaren nie przekraczającej  $10 \mu\text{m}$ , określany jako PM10. Przenikając do płuc i krtani powoduje choroby układu oddechowego takie jak pylica, rozedma płuc [65], ataki astmy, zapalenie oskrzeli. Choroby sercowo – naczyniowe, jak zaburzenia rytmu pracy serca i zawały serca [60]. Dopuszczalne stężenie pyłu zawieszonego określone jest przez Norma PN-EN 12341:2014 wprowadzoną w 2014 roku i wynosi  $50 \mu\text{g/m}^3$  [66]. Wyniki badań z 2015 roku udostępnione przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska pokazują, że w okresie zimowym stężenie pyłu zawieszonego wynosiło od  $200 \mu\text{g/m}^3$  do  $300 \mu\text{g/m}^3$ , a więc dopuszczalna wartość stężenia została przekroczona średnio prawie pięciokrotnie [67].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne uwalniane są do atmosfery głównie w wyniku działalności antropogenicznej. Poza emisją pochodzącą z silników samochodowych, węglowodory aromatyczne powstają w wyniku procesów spalania paliw kopalnych, produkcji energii w elektrociepłowniach i elektrowniach, działalności przemysłu ciężkiego, koksowni i hut, ale także w procesach obróbki termicznej żywności takich jak wędzenie, smażenie czy grillowanie; w wyniku spalania śmieci oraz palenia wyrobów tytoniowych. Do najbardziej znanych toksycznych węglowodorów aromatycznych znajdujących się w powietrzu zaliczane są benzo(a)piren, antracen, fluoren, fenantren, naftalen, piren, benzo(a)antracen [68]. Największą toksyczność i działanie kancerogenne wykazuje benzo(a)piren, a jego dopuszczalne stężenie

wynosi  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [69]. Dopuszczalne poziomy stężenie pozostałych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych nie są określone bezpośrednio. Związki te zostały uwzględnione jako składniki pyłu zawieszonego, więc ich dopuszczalne stężenie określają normy Euro.

## 6 Tlenki azotu

### 6.1 Wpływ na środowisko

Ze względu na to, że tlenki azotu powodują w środowisku powstawanie wielu niepożądanych efektów, uważane są za jedno z najniebezpieczniejszych zanieczyszczeń atmosferycznych [70]. W atmosferze w największej ilości występują tlenek azotu (II) i tlenek azotu (IV). Biorąc pod uwagę rodzaj źródła z jakiego tlenki te są emitowane, wyróżnia się temperaturowe oraz paliwowe tlenki azotu. Tlenki temperaturowe powstają poprzez bezpośrednie połączenie się azotu z tlenem znajdującym się w powietrzu w warunkach wysokotemperaturowych, które panują np. w piecach hutniczych. Tlenki paliwowe natomiast powstają w procesie spalania paliw zawierających azot, do których zaliczane są węgiel, gaz ziemny i ropa naftowa. Emisja tlenków azotu (II) i (IV) następuje również w procesach technologicznych takich jak synteza kwasu siarkowego (VI) i kwasu azotowego (V) oraz wytwarzanie nawozów sztucznych [71].

Tlenki azotu przyczyniają się do niszczenia warstwy ozonowej i powstawania tzw. dziury ozonowej, przez co do obszarów biegunowych i okołobiegunowych dociera duża ilość promieniowania ultrafioletowego. W wyniku tego następuje topnienie lodowców, a co za tym idzie podwyższenie poziomu wód w morzach i oceanach. Tlenek azotu (II) i tlenek azotu (IV) biorą również udział w powstawaniu kwaśnych opadów [72]. Opady atmosferyczne w postaci kwaśnych deszczy wywierają negatywny wpływ na środowisko naturalne, powodując m.in. zakwaszenie wód powierzchniowych, erozję gleby oraz uszkodzenie drzewostanów. Wpływają również na przyspieszenie procesu korozji obiektów metalowych oraz powodują trwałe uszkodzenie budynków wykonanych z piaskowca, wapienia czy marmuru.

### 6.2 Sorbenty stosowane do oczyszczania spalin z tlenków azotu

Jako sorbenty do usuwania tlenków azotu występujących w spalinach wykorzystywane są nanorurki węglowe. Nanorurki węglowe zaliczane są do grupy węgla aktywnych, wykazujących interesujące właściwości sorpcyjne. Mają postać zwiniętych w formie walca

pojedynczych warstw grafenu. Adsorbowane gazy magazynowane są wewnątrz kanałów i w przestrzeniach pomiędzy nanorurkami. Dzięki możliwości modyfikacji powierzchni poprzez przyłączanie różnego rodzaju grup funkcyjnych, uzyskuje się materiały o różnym charakterze hydrofobowym czy hydrofilowym. Innym sposobem modyfikacji właściwości nanorurek węglowych jest tak zwane dekorowanie, czyli umieszczanie na powierzchni nanocząsteczek złota Au, srebra Ag, platyny Pt czy ołowiu Pb a także interkalowanie polegające na wprowadzaniu innych cząsteczek do kanałów nanorurek [73].

Prowadzone badania wykazały, że ich pojemność sorpcyjna względem tlenków azotu  $\text{NO}_x$  wynosi 78 mg/g sorbentu. Proces desorpcji nasyconych tlenkami azotu nanorurek węglowych zachodzi w temperaturze poniżej 300 °C, co wskazuje na to, że sorbenty są odwracalne, a więc mogą zostać wykorzystane ponownie w procesie adsorpcji. Nanorurki węglowe stanowią więc efektywne materiały sorpcyjne, które można wykorzystać do ograniczenia emisji tlenków azotu do atmosfery [74].

## 7 Tlenek siarki (IV)

### 7.1 Wpływ na środowisko

Dwutlenek siarki obok tlenków azotu stanowi główne zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego. Jego źródłem są gazy odlotowe powstające w procesach spalania paliw stałych, ciekłych lub gazowych, które zawierają w sobie siarkę. Do emisji tlenków siarki przyczynia się więc głównie przemysł energetyczny i ciepłowniczy. Spalanie węgla powoduje utlenienie się zawartej w nim siarki do dwutlenku siarki, który emitowany jest wraz ze spalinami do atmosfery. Szacuje się, że spalanie węgla i ropy naftowej stanowi około 90% całkowitej emisji siarki do atmosfery [75]. Ponadto pewna ilość siarki emitowana jest do atmosfery w wyniku wytopienia rud siarczkowych przy produkcji metali ciężkich a także w procesie wytwarzania kwasu siarkowego i papieru [76].

Emisja dwutlenku siarki podobnie jak tlenków azotu przyczynia się do zakwaszenia wód powierzchniowych, degradacji gleb, niszczenia lasów i upraw, ponieważ tlenki są przyczyną powstawania kwaśnych deszczy [77]. Dwutlenek siarki może przechodzić w tlenek siarki (VI), który następnie kondensuje się do kwasu siarkowego (VI) na powierzchniach urządzeń i maszyn, konstrukcjach budowlanych, szczególnie stalowych i żelbetonowych, powodując ich silną korozję [78].

## 7.2 Metody odsiarczania gazów z zastosowaniem sorbentów

Metody odsiarczania gazów wprowadzone zostały w celu ograniczenia emisji tlenku siarki (IV) do atmosfery już w latach 30. XX wieku. W energetyce krajowej procesy te na szeroką skalę zaczęto stosować jednak dopiero od początku lat 90. Pomimo wysokiego stopnia modernizacji przemysłu energetycznego i opracowania wielu sposobów ograniczenia emisji tlenku węgla (IV) nadal istnieje konieczność prowadzenia badań i poszukiwania nowych rozwiązań w tym zakresie. Związane jest to przede wszystkim z restrykcyjnymi wymogami Unii Europejskiej, narzucającymi sprecyzowane standardy emisji, ale także z kwestiami ekonomicznymi.

Odsiarczanie spalin to proces oczyszczania ze związków siarki spalin powstających głównie w wyniku spalania węgla, wytopu i przeróbki metali, produkcji kwasu siarkowego oraz z przeróbki ropy naftowej. W praktyce przemysłowej największe zastosowanie znalazły metody sorpcyjne, szczególnie chemisorpcyjne związane z utlenianiem tlenku siarki (IV) do tlenku siarki (VI). Ze względu na warunki realizacji procesu odsiarczania wyróżnia się metody: mokre, półsuche i suche.

### 7.2.1 Sorbenty stosowane w metodach mokrych

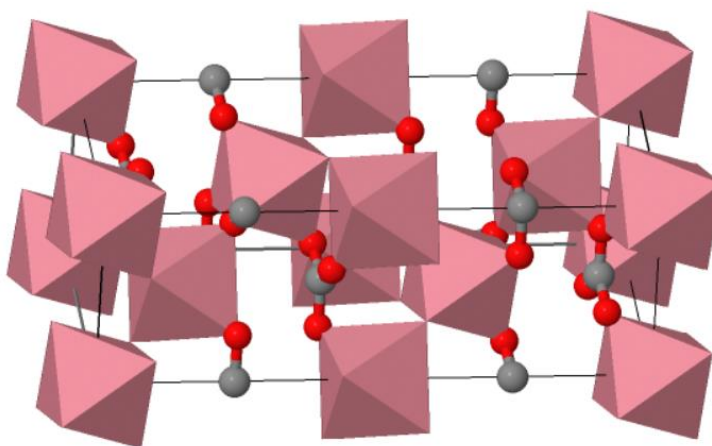
Odsiarczanie gazów odlotowych metodami mokrymi zachodzi w komorach zwanych skrubierami. Wstępnie odpylony i schłodzony gaz przemywany jest wodnym roztworem z dodatkiem alkalicznego sorbentu. W trakcie tego procesu następuje zaadsorbowanie tlenku siarki, w wyniku czego uzyskiwany jest produkt odsiarczania.

Najczęściej wykorzystywanym sorbentem jest węglan wapnia  $\text{CaCO}_3$ , stosowany w postaci zmielonego kamienia wapiennego. Węglan wapnia jest białą krystaliczną substancją trudno rozpuszczalną w wodzie. Pod wpływem wysokiej temperatury i w wyniku działania kwasów ulega rozkładowi, a produktami reakcji są tlenek wapnia i tlenek węgla (IV).

Wapienie, zwane inaczej kamieniami wapiennymi występują w środowisku naturalnym jako składnik skał skorup ziemskiej. Kamień wapienny to skała osadowa zawierająca w swoim składzie ponad 90% węglanu wapnia [79]. Powstaje na skutek nagromadzenia się szczątków roślin i zwierząt na dnie zbiorników wodnych oraz w wyniku wytrącania się węglanu wapnia z roztworów wodnych. Proces wytrącania się węglanu wapnia może zachodzić zarówno w zbiornikach wody słodkiej jak i słonej, i zależy w głównej mierze od temperatury wody.

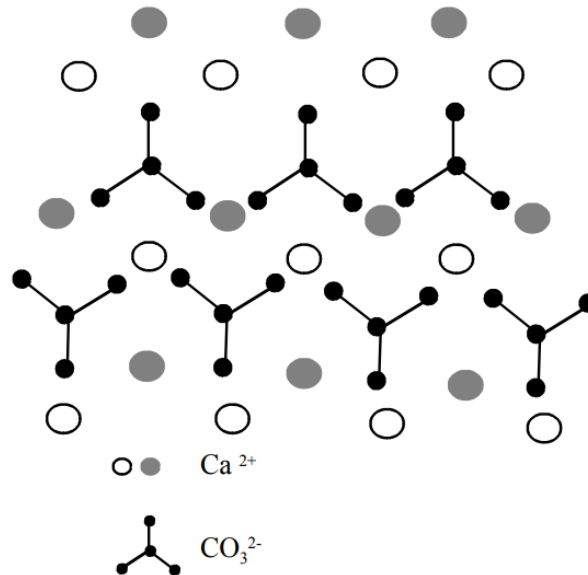
Reakcja przebiega z największą wydajnością w wodach ciepłych, zawierających niewielkie ilości rozpuszczonego tlenku węgla (IV). Wapień w przyrodzie występuje w kilku odmianach polimorficznych, z których najbardziej znaną jest kalcyt [80].

Kalcyt jest mieszaniną składającą się w 56% z tlenku wapnia CaO i w 44% z tlenku węgla (IV) CO<sub>2</sub> [81]. Rzadko występuje jednak w czystej chemicznie postaci, zawiera liczne domieszki w postaci tlenków metali takich jak: Mn, Fe, Pb, Mo, Zn. Z tego powodu minerał ten może przyjmować różne barwy od mleczno białej przez różową do niebieskiej. Twardość kalcytu według skali Mosa jest równa 3, więc jest to minerał dość miękki. Krystalizuje w układzie trygonalnym. Struktura minerału przedstawiona została na Rysunku 8. Związek ma charakter jonowy. Każdy kation wapnia otoczony jest przez sześć anionów tlenu.



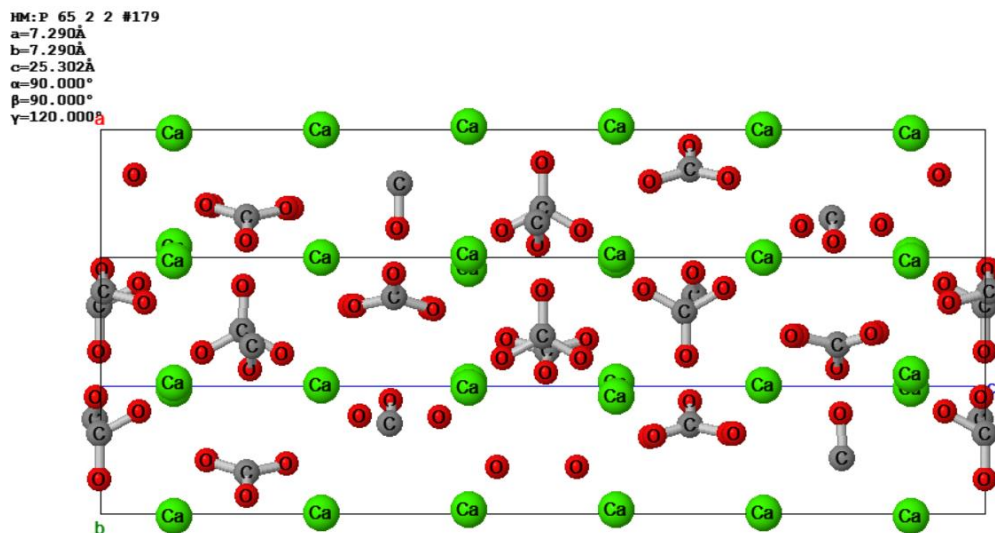
Rysunek 8 Struktura kalcytu [82].

Inną odmianą polimorficzną węglanu wapnia jest aragonit. Po raz pierwszy został odkryty i scharakteryzowany w Aragonii w Hiszpani, stąd nazwa tego minerału. Tak jak kalcyt w czystej postaci zawiera 56% tlenku wapnia CaO oraz 44% tlenku węgla (IV) CO<sub>2</sub>. Występuje w postaci domieszkowanej tlenkami takich metali jak Pb, Zr, Sn, co skutkuje jego bogatą kolorystyką od bezbarwnej przez żółtą i brunatną do szarej. Według skali Mosa charakteryzuje się większą twardością w porównaniu do kalcytu, wynoszącą 3,5 – 4. Aragonit jest składnikiem budującym szkielety organiczne oraz perły. Krystalizuje w układzie romboidalnym [80]. Struktura aragonitu przedstawiona została na Rysunku 9.



Rysunek 9 Struktura aragonitu [80].

Inną odmianą polimorficzną węgla wapnia jest wateryt, którego nazwa pochodzi od nazwiska niemieckiego mineraloga Heinricha Vatera. Ten bezbarwny minerał charakteryzuje się największą rozpuszczalnością ze wszystkich odmian polimorficznych. Po rozpuszczeniu w wysokich temperaturach w wyniku rekrytalizacji tworzy aragonit, natomiast w niskich temperaturach krystalizuje w układzie odpowiadającym kalcytowi. Jego twardość w skali Mosa jest taka sama jak kalcytu i wynosi 3. Krystalizuje w układzie heksagonalnym. Struktura waterytu przedstawiona została na Rysunku 10 [80].

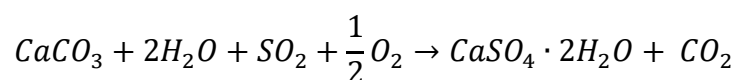


Rysunek 10 Struktura waterytu. Rzut w kierunku y [83].

Kolejną odmianą polimorficzną węgla wapnia jest trawertyn. Jest to porowata, białozłota skała osadowa pochodzenia chemicznego, powstająca w wyniku wytrącania się węgla wapnia z wód rzecznych lub źródłanych w pobliżu wodospadów pod wpływem gwałtownego

obniżenia temperatury lub ciśnienia [84]. Trawertyn zbudowany jest głównie z węgla wapnia, zawiera aż od 95,2 do 98,7%  $\text{CaCO}_3$ , dzięki temu charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi. Ponad to, przeprowadzone badania wykazały, że odznacza się wysokim stopniem wykorzystania sorbentu w kotle, ok. 16-27% a jego zużycie w procesach sorpcyjnych jest prawie 3,5 krotnie mniejsze w porównaniu do innych materiałów opartych o węglan wapnia. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że trawertyn powinien być wykorzystywany jako materiał sorpcyjny w procesach odsiarczania spalin [85].

Kamień wapienny stosowany jest jako sorbent w technologii odsiarczania spalin metodą wapienno – wapienną. Jako produkt końcowy w tym procesie uzyskiwany jest gips, który może stanowić cenny surowiec w przemyśle, co niewątpliwie jest zaletą metody. Proces adsorpcji dwutlenku siarki przebiega w sposób przedstawiony poniższym równaniem [86]:



W procesie można wyróżnić następujące fazy:

- 1) adsorpcja:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
- 2) neutralizacja:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) utlenianie:  $\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
- 4) krystalizacja:  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

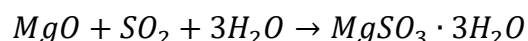
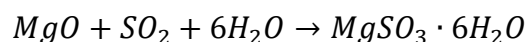
Innym materiałem sorpcyjnym wykorzystywanym w mokrych metodach odsiarczania spalin jest tlenek magnezu  $\text{MgO}$  zwany magnezją paloną. Występuje w postaci białej, krystalicznej substancji stałej, która otrzymywana jest na drodze spalania magnezu, prażenia węgla magnezu lub dolomitu. Wykorzystywany jest głównie do produkcji cementu, odlewów, naczyń ognioodpornych i tygli. Znalazł również zastosowanie jako lek na nadkwasotę i zatrucia w medycynie a także jako substancja zobojętniająca emulsję fotograficzną w fotografii. Tlenek magnezu jest substancją niepalną, higroskopijną, wykazującą słabe działanie drażniące na oczy i układ oddechowy [87].

Tlenek magnezu otrzymywany drogą termicznego rozkładu węgla magnezu w zakresie temperatur 600 – 900 °C wykazuje budowę porowatą, dużą aktywność chemiczną i zdolności wiążące. Jest to wynikiem występowania w strukturze związku licznych defektów i zaburzeń [88]. Dzięki temu tlenek magnezu stosowany jest jako sorbent do odsiarczania gazów w tak zwanej metodzie magnezowej. Metoda zaliczana jest do metod regeneracyjnych i polega

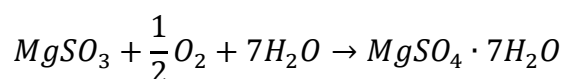
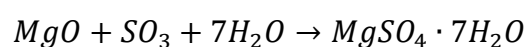


na absorpcji tlenku siarki (IV) w zawiesinie wodorotlenku magnezu. Zachodzące w procesie reakcje powodują utworzenie się siarczanów i siarczynów magnezu, które poddawane są regeneracji. W wyniku termicznego rozkładu uzyskanych produktów otrzymywane są tlenek magnezu i tlenek siarki (IV) [89].

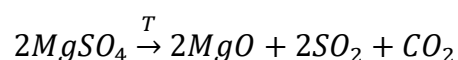
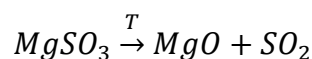
Proces absorpcji dwutlenku siarki zachodzi według poniższych równań:



W trakcie procesu zachodzą również reakcje utleniania:



Zawiesina uwodnionych siarczanów i siarczynów magnezu zostaje zagęszczona, a następnie odwirowana w wirówkach sedymentacyjnych i finalnie wysuszona w suszarce bębnowej. Mieszanina uzyskana po wysuszeniu poddawana jest prażeniu, w wyniku czego odzyskiwany jest tlenek magnezu MgO:



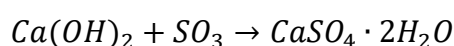
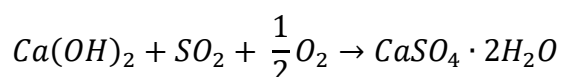
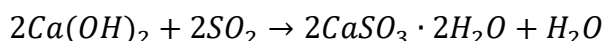
Otrzymane suche gazy odlotowe zawierające tlenek siarki (IV) wykorzystane zostają jako surowiec do produkcji kwasu siarkowego lub siarki elementarnej. Natomiast odzyskany tlenek magnezu MgO ponownie użyty zostaje jako sorbent w procesie odsiarczania [86].

### 7.2.2 Sorbenty stosowane w metodach półsuchych

Metody półsuche (SDA – Spray Dry Absorption / Dry Scrubbing) to metody w których sorbent w postaci zawiesiny poddawany jest suszeniu rozpyłowemu. W trakcie tego procesu wodny roztwór czynnika alkalicznego rozpylany jest w strumieniu spalin. Tlenki siarki zawarte w gorących spalinach w kontakcie z sorbentem ulegają absorpcji, równocześnie zachodzi proces odparowania wody. Uzyskany w wyniku zachodzących reakcji produkt występuje w stanie suchym [90]. Wykorzystywanymi w tej metodzie sorbentami są: węgiel sodu  $Na_2CO_3$ , wodorowęgiel sodu  $NaHCO_3$ , wodorotlenek sodu  $Na(OH)_2$  i wodorotlenek wapnia  $Ca(OH)_2$

oraz woda amoniakalna. Wyższą skuteczność odsiarczania odnotowuje się dla roztworów zawierających związki sodu. Jednak, ze względu na to, że produkty odsiarczania zawierają znaczne ilości dobrze rozpuszczalnych siarczanów i siarczynów sodu, powodujących trudności w utylizacji, częściej wykorzystywany, sorbentem jest wodorotlenek wapnia [91,92].

Reakcje zachodzące w czasie procesu odsiarczania metodą półsuchą można przedstawić za pomocą następujących równań [86]:



Wodorotlenek wapnia zwany wapnem gaszonym to bezwonna substancja stała o barwie białej. Otrzymywany jest na skalę przemysłową w reakcji gaszenia rozdrobnionego wapna palonego CaO, czyli w wyniku egzotermicznej reakcji tlenku wapnia z wodą [93]. Wykorzystywany jest na szeroką skalę w przemyśle papierniczym, garbarskim, cukrowniczym, włókienniczym, metalurgicznym i chemicznym. W budownictwie stosowany jest jako składnik zaprawy murarskiej i tynkarskiej. Ze względu na reaktywność i porowatą budowę wykorzystywany jest jako sorbent do oczyszczania wody i ścieków oraz odsiarczania spalin [94].

### 7.2.3 Sorbenty stosowane w metodach suchych

Charakterystyczną cechą metod suchych, wykorzystywanych do usuwania tlenków siarki z gazów odlotowych, jest zachodzenie tego procesu w układzie gaz – ciało stałe i otrzymanie produktu odsiarczania w stanie suchym. W tym przypadku odsiarczanie polega na bezpośrednim wprowadzeniu sorbentu do komory paleniskowej kotła. Najczęściej wykorzystywanymi sorbentami są tlenki metali, węgiel aktywny i kamień wapienny [86].

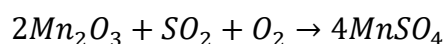
Kamień wapienny CaCO<sub>3</sub> w postaci odpowiednio zmielonej wprowadzany jest za pomocą dysz zasilanych sprężonym powietrzem do komory paleniskowej, gdzie panuje temperatura w zakresie 800 - 900°C. W początkowym etapie procesu następuje kalcynacja wapienia w wyniku której otrzymywany jest tlenek wapnia. Tlenek wapnia, reagując z tlenkiem siarki (IV) zawartym w spalinach, powoduje powstanie siarczynu, który następnie ulega reakcji utleniania tlenem zawartym w powietrzu. W wyniku reakcji dysproporcjonowania siarczynu

powstaje siarczek, który następnie ulega utlenieniu tworząc siarczan (VI) wapnia. Zachodzące reakcje procesowe można przedstawić następującymi równaniami reakcji [94]:

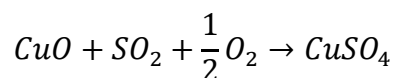
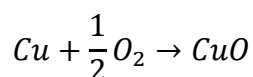
- 1) Kalcynacja wapienia:  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
- 2) Tworzenie siarczanu:  $2CaO + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4$
- 3) Tworzenie siarczynu:  $CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3$
- 4) Utlenianie siarczynu:  $2CaSO_3 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4$
- 5) Dysproporcjonowanie siarczynu:  $4CaSO_3 \rightarrow 3CaSO_4 + CaS$
- 6) Utlenianie siarczku:  $CaS + 2O_2 \rightarrow CaSO_4$

W czasie procesu zachodzą również reakcje uboczne takie jak wtórna neutralizacja tlenku wapnia, przebiegająca zgodnie z równaniem:  $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$ , a także spiekanie tlenku wapnia w temperaturze ok. 1100°C, w wyniku którego powstają monolity charakteryzujące się mniejszą powierzchnią kontaktu [94].

Spośród tlenków metali jako sorbenty stałe do odsiarczania spalin, wykorzystywane są między innymi: tlenki manganu, żelaza, miedzi, kobaltu czy cynku. Proces adsorpcji na tlenku manganu osadzonym na nośniku glinowy można przedstawić za pomocą poniższego równania reakcji [95]:



Dobre właściwości sorpcyjne wykazuje również tlenek miedzi osadzony na nośniku glinowym, dla którego proces sorpcji zachodzi zgodnie z równaniami [94]:



## 8 Siarkowodór

### 8.1 Charakterystyka i wpływ na środowisko

Siarkowodór H<sub>2</sub>S to bezbarwny, cięższy od powietrza gaz o charakterystycznym zapachu zgniłych jaj. Bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie powodując powstanie kwasu siarkowodorowego. Wykorzystywany jest głównie jako surowiec do produkcji kwasu siarkowego oraz odczynnik chemiczny w laboratoriach. Naturalnymi źródłami emisji siarkowodoru są procesy związane z rozkładem beztlenowym białek, wody mineralne oraz

erupcje wulkanów i gejzerów. Pary siarkowodoru unoszą się nad ściekami i studzienkami kanalizacyjnymi. Siarkowodór występuje również w złożach ropy naftowej i gazu ziemnego. Największym antropogenicznym źródłem siarkowodoru są rafinerie ropy naftowej, przemysł koksowniczy, papierniczy i garbarski [96].

Gaz ten emitowany do środowiska naturalnego przyczynia się do zakwaszenia gleb i wód, ponieważ obok tlenków siarki jest głównym związkami odpowiedzialnym za powstawanie kwaśnych deszczy. Obniżenie poziomu pH gleby skutkuje zmianami w strukturach porowatych i degradacją biosystemów, związaną z wymywaniem pierwiastków takich jak potas, fosfor czy magnez oraz zahamowaniem aktywności mikrobiologicznej. Ponadto kwasowy odczyn gleby sprzyja uwolnieniu jonów metali toksycznych, takich jak ołów, kadm, glin, nikiel, rtęć, arsen i miedź, które następnie dostają się do wód gruntowych, rzek, jezior i mórz narażając zdrowie i życie organizmów żywych. Powoduje tak zwaną biogenną korozję siarczkową, polegającą na niszczeniu materiałów poprzez działanie mikroorganizmów i bakterii utleniających siarkę [97].

## 8.2 Sorbenty stosowane do usuwania siarkowodoru ze spalin

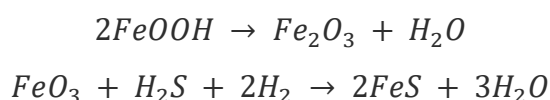
Do usuwania gazowego siarkowodoru z gazów spalinowych wykorzystuje się głównie węgle aktywne [98]. Ciekawymi materiałami znajdującymi się w tej grupie są wielościennie nanorurki węglowe. Nanorurki węglowe zmodyfikowane przez wprowadzenie do ich struktury grup funkcyjnych aminowych i amidowych wykazują efektywne właściwości sorpcyjne. Dzięki wprowadzonym grupom funkcyjnym materiały wykazywały większą zdolność sorpcyjną względem siarkowodoru niż niemodyfikowane nanorurki węglowe. Ze względu na obecność dwóch różnych grup funkcyjnych możliwe są dwa mechanizmy sorpcji gazowego siarkowodoru. Jednym z nich jest chemisorpcja na grupach aminowych, związana z reakcją kwasowo – zasadową, a drugim fizyosorpcja na grupach amidowych związana z tworzeniem się wiązań wodorowych [99].

W poszukiwaniu nowych sorbentów, które mogłyby zostać wykorzystane do pochłaniania gazowego siarkowodoru, przeprowadzono badania (Kim, Gupta, Bae, Soo Kim, 2021) z zastosowaniem nanokompozytu składającego się z tlenku manganu (III) i tlenku żelaza (III)  $Mn_2O_3/Fe_2O_3$ . Powierzchnia właściwa nanokompozytu wynosi  $6,18 \text{ m}^2/\text{g}$  i charakteryzuje się on dużą zdolnością sorpcyjną względem gazowego siarkowodoru równą  $11,97 \text{ mg/g}$  sorbentu. Wykonane analizy potwierdziły obecność siarki, głównie w postaci jonów siarczanowych, z mniejszymi udziałami siarki elementarnej i siarczkowej, można więc

twierdzić, że adsorpcja siarkowodoru na powierzchni kompozytu zachodzi głównie poprzez reakcje chemiczne, a więc chemisorpcję [100].

Powszechnie stosowaną metodą eliminacji siarkowodoru z gazów odlotowych jest adsorpcja zachodząca na drodze reakcji chemicznej z wykorzystaniem związków żelaza (III). Tanim i ogólnodostępnym źródłem związków żelaza w Polsce jest ruda darniowa. Rudy darniowe to skały osadowe występujące na obszarach podmokłych, bagnach i torfowiskach. Wyróżnia się ich dwa główne rodzaje: rudy miałkie, które są luźnym i sypkim materiałem oraz rudy kawałkowe, określane również jako scementowane, które swoim wyglądem przypominają żużel. Głównymi elementami budującymi rudy darniowe są tlenek żelaza (III)  $Fe_2O_3$  i tlenek krzemu  $SiO_2$ , przy czym zawartość tlenku żelaza (III) jest przeważająca. Innymi składnikami wchodzącymi w skład tej skały osadowej są tlenki fosforu  $P_2O_5$  i manganu  $MnO_2$ . Skład chemiczny oraz budowa strukturalna charakteryzująca się porowatością i dużą powierzchnią właściwą sprawiają, że materiał ten z powodzeniem wykorzystywany jest do eliminacji gazowego siarkowodoru ze spalin [101]. Aby ruda darniowa mogła zostać wykorzystana w procesie adsorpcji musi w swoim składzie posiadać związki żelaza w formie uwodnionej  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  lub w postaci wodorotlenku  $Fe(OH)_3$ . Związki te dużo łatwiej wchodzi w reakcje chemiczne z gazowym siarkowodorem, a otrzymany w ich wyniku siarczek żelaza można utlenić do tlenku żelaza(III) i ponownie wykorzystać w procesie adsorpcji [102].

Naturalnymi materiałami wykorzystywanymi do adsorbowania siarkowodoru z gazów odlotowych są gleby czerwone. Gleby te stanowią mieszaninę piasku, iłu, czyli skały osadowej oraz gliny. Pod względem chemicznym w skład gleb czerwonych wchodzi takie związki jak: tlenek krzemu  $SiO_2$  stanowiący 65,48% zawartości; tlenek glinu  $Al_2O_3$  stanowiący 23,50%; tlenek żelaza (III)  $Fe_2O_3$  stanowiący 6,61%, a także niewielkie ilości tlenków potasu  $K_2O$ , tytanu  $TiO_2$ , wapnia  $CaO$ , manganu  $MnO_2$  i siarki (VI)  $SO_3$ . W czasie sorpcji siarkowodoru nastąpiła zmiana zabarwienia gleby z czerwonej na czarną, co jest spowodowane reakcjami chemicznymi z udziałem związków żelaza zawartych w badanej glebie. Równania zachodzących reakcji można przedstawić następująco:



Przeprowadzone analizy wskazują, że główne związki siarki znajdujące się w glebie po przeprowadzonym procesie sorpcyjnym składają się z anionów  $S^{2-}$ , siarki elementarnej, wielosiarczków, siarczynów i siarczanów. Gazowy siarkowódor adsorbowany jest przez glebę czerwoną na drodze reakcji chemicznych, zachodzi więc proces chemisorpcji [103].

Inną grupą związków badanych pod kątem sorpcyjnych właściwości względem siarkowodoru są metale osadzone na tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Analizie poddane zostały takie metale jak: mangan Mn, żelazo Fe, miedź Cu, kobalt Co, cer Ce oraz cynk Zn. Uzyskane wyniki pokazują, że największą efektywnością sorpcji gazowego siarkowodoru i wydajnością odznaczają się sorbenty miedziowe i manganowe. Materiały te wykazują prawie 100% wykorzystanie, przy czym sorbent miedziowy ma niższą zdolność sorpcji siarki w porównaniu z sorbentem manganowym. Sorbent cynkowy nie jest dobrym kandydatem na materiał adsorbujący siarkowodor, ze względu na parowanie cynku [104].

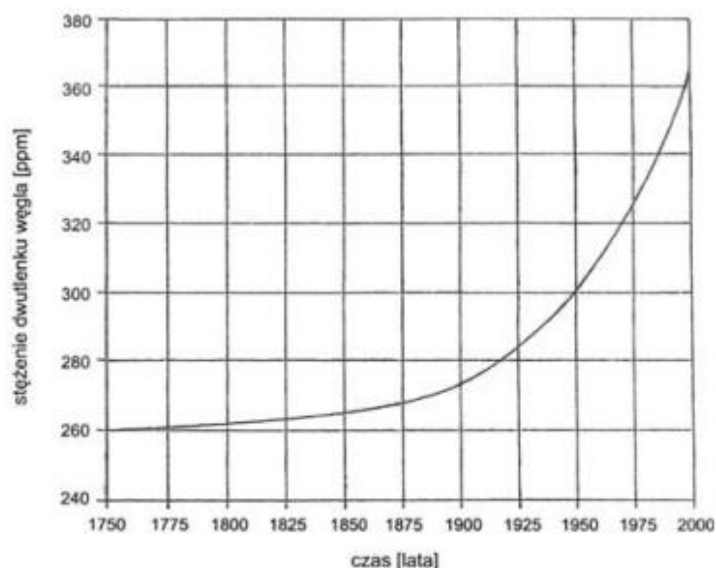
## 9 Tlenek węgla (IV)

### 9.1 Charakterystyka i wpływ na środowisko

Tlenek węgla (IV) jest nieorganicznym związkiem chemicznym o charakterze kwasowym. Występuje w postaci bezbarwnego i bezwonnego gazu, cięższego od powietrza. Charakteryzuje się bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Gaz ten wydzielany jest przez organizmy żywe w procesie oddychania jako produkt przemiany materii. Stanowi istotny element dla roślin, ponieważ wykorzystywany jest przez nie w procesie fotosyntezy. Tlenek węgla (IV) jest naturalnym składnikiem powietrza. Źródłami nieantropogenicznymi emisji tego gazu są erupcje wulkanów oraz wydobywanie się  $\text{CO}_2$  ze śródoceanicznych rowów tektonicznych.

Tlenek węgla (IV) nie jest gazem silnie toksycznym jednak wzrost jego koncentracji ma negatywny wpływ na organizm, co przejawia się między innymi wzrostem częstości oddychania, trudnościami w oddychaniu, bólem głowy, a nawet utratą przytomności [105].

Tlenek węgla (IV) uwalniany jest do atmosfery: w procesach wytwarzania energii elektrycznej i cieplnej, z energochłonnych sektorów przemysłowych obejmujących rafinerię ropy naftowej i hut żelaza oraz produkcję aluminium, metali, cementu, wapna, szkła, ceramiki, celulozy, a także z sektora lotnictwa komercyjnego. Głównym źródłem emisji  $\text{CO}_2$  jest spalanie węgla kamiennego, charakteryzującego się wysoką zawartością węgla pierwiastkowego w stosunku do wartości opałowej. Spalanie 1 kg węgla powoduje produkcję 3,66 kg dwutlenku węgla. Biorąc pod uwagę, że światowe zakłady energetyczne bazują na tym paliwie stałym, to dwutlenek węgla emitowany jest na ogromną skalę rocznie. Analiza zawartości dwutlenku węgla w powietrzu na przestrzeni 200 ostatnich lat pokazuje znaczny jego wzrost (Rysunek 11).



Rysunek 11 Wzrost zawartości dwutlenku węgla w atmosferze ziemskiej na przestrzeni ostatnich dwustu lat [105].

Zdaniem wielu ekologów i klimatologów tlenek węgla (IV) jest gazem mającym negatywny wpływ na klimat, a jego wzrastająca koncentracja w atmosferze ziemskiej przyczynia się do poszerzenia zjawiska zwanego efektem cieplarnianym. Badania i analizy prowadzone na temat zmian klimatycznych nie wskazują jednoznacznie na to, żeby tlenek węgla (IV) był głównym czynnikiem efektu cieplarnianego. Biorąc pod uwagę zawartość pary wodnej w powietrzu atmosferycznym oraz fakt, że jako gaz lżejszy od tlenku węgla (IV) unosi się ona w górnych warstwach atmosferycznych, można stwierdzić, że dużo większy udział w tworzeniu efektu cieplarnianego ma właśnie para wodna [105,106].

## 9.2 Sorbenty wykorzystywane do usuwania tlenku węgla (IV) ze spalin

Znanych jest wiele metod wychwytu i separacji tlenku węgla (IV)  $\text{CO}_2$  z gazów odlotowych. Powszechnie wykorzystywanymi do tego celu adsorbentami są uniwersalne węgle aktywne, zeolity i glinokrzemiany. W ostatnim czasie szerokim zainteresowaniem cieszą się jednak struktury metaloorganiczne MOFs (Metal – Organic Framework Structures). Związki te zaliczane są do nowej klasy materiałów porowatych zbudowanych z węzłów zawierających metal oraz organicznych łączników [107]. Występujące w strukturze silne wiązania koordynacyjne a także liczne wiązania wodorowe determinują trójwymiarową budowę. Opracowywane syntezą dają możliwość uzyskiwania materiałów o bardzo dużej i ściśle określonej porowatości, a dzięki temu również powierzchni właściwej. Dostępne komponenty organiczne oraz metale przejściowe dają właściwie nieograniczone możliwości projektowania i otrzymywania struktur metaloorganicznych o pożądanym cechach i zróżnicowanych

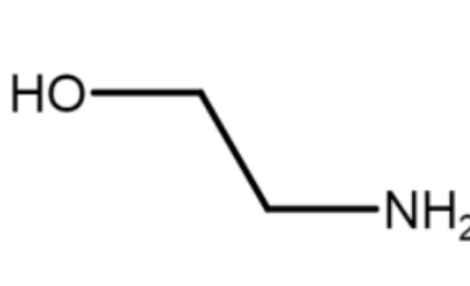
właściwościach, takich jak powierzchnia właściwa, porowatość, rozmieszczenie porów. Z tego względu MOFy stanowią idealne materiały sorpcyjne.

Analiza właściwości sorpcyjnych względem tlenku węgla (IV) zsyntezowanych struktur metaloorganicznych w porównaniu do komercyjnie stosowanego węgla aktywnego wykazała, że pojemności sorpcyjne MOF-ów są nieco niższe. Wyjątek stanowi związek metaloorganiczny zawierający w strukturze jony miedzi Cu-BTC, dla którego wartości pojemności sorpcyjnej względem CO<sub>2</sub> są w zasadzie porównywalne z węglem aktywnym. Zestawione wyniki przedstawia Tabela 7.

Tabela 7 Zestawienie wielkości pojemności adsorpcyjnej względem CO<sub>2</sub> próbek: węgla aktywnego i zsyntezowanych struktur metaloorganicznych [108].

Próbki	Adsorpcja [% wag.]		
	nr I	nr II	nr III
AC-węgiel aktywny	6,07	5,90	5,90
MIL-53(Al)	4,71	4,14	4,09
ZnDabco	3,97	3,92	3,81
Cu-BTC	6,64	5,43	5,18

Skutecznym i opłacalnym ekonomicznie rozpuszczalnikiem, który może być wykorzystany do adsorpcji CO<sub>2</sub> jest monoetanolamina. To bezbarwna lub żółtawa substancja organiczna występująca w postaci cieczy o charakterystycznym amoniakalnym zapachu. Wzór półstrukturalny związku przedstawia Rysunek 12.



Rysunek 12 Wzór półstrukturalny monoetanolaminy.

Jest nierozpuszczalna w wodzie, ale rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych, na przykład etanolu. Wykorzystywana jest jako surowiec do wytwarzania leków, pestycydów, herbicydów. Pełni rolę katalizatora w produkcji pianek poliuretanowych i żywic epoksydowych. Używana jest często jako składnik farb do włosów zamiast amoniaku. Stanowi



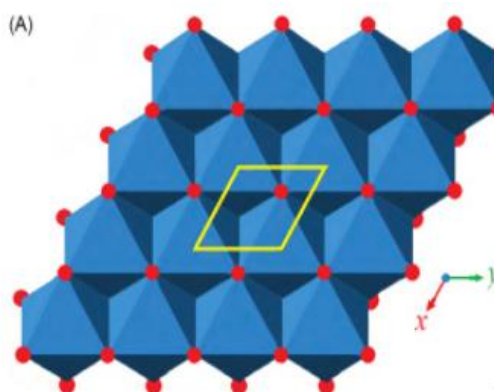
produkt pośredni powstający w procesie rafinacji ropy naftowej. Monoetanolamina zaliczana jest do substancji drażniących. W wyniku kontaktu z parami tej substancji dochodzi do podrażnienia błon śluzowych układu oddechowego, przejawiającym się bólem gardła, kaszlem, bólem w klatce piersiowej, obrzękiem płuc i dusznościami. Pary wywołują również podrażnienia i oparzenia chemiczne skóry i oczu [109].

W przypadku procesu oczyszczania spalin z użyciem tego rozpuszczalnika gazy odlotowe przepuszczane są przez kolumnę wypełnioną monoetanolaminą, która selektywnie pochłania tlenek węgla (IV). Uzyskany roztwór wzbogacony w tlenek węgla (IV) kierowany jest następnie do wieży, gdzie pod wpływem zmiany warunków termodynamicznych zaadsorbowany gaz zostaje uwolniony. Wysokie ciśnienie i niska temperatura sprzyjają procesowi adsorpcji tlenku węgla (IV) natomiast niskie ciśnienie i wysoka temperatura powodują regenerację sorbentu [110].

W poszukiwaniu tanich i ogólnie dostępnych materiałów sorpcyjnych, które umożliwiałyby wychwytywanie tlenku węgla (IV) ze strumienia gazów spalinowych, zwrócono uwagę na adsorbenty na bazie magnezu. Badania przeprowadzone zostały dla mieszanin minerałów zawierających magnez, występujących naturalnie w środowisku, takich jak: magnezyt, hydromagnezyt, brucyt i biszofit [111]. Magnezyt, czyli węglan magnezu  $MgCO_3$ , jest minerałem składającym się w 47,7% z tlenku magnezu  $MgO$  i w 52,3% z tlenku węgla (IV)  $CO_2$  ze śladowymi ilościami żelaza  $Fe$ , manganu  $Mn$ , wapnia  $Ca$ , kobaltu  $Co$ , azotu  $N$  i związków organicznych. Magnezyt ma zwykle barwę białą lub lekko żółtą. Nie topi się, ale ulega reakcji rozkładu w temperaturze  $700^\circ C$  z wydzieleniem tlenku magnezu i tlenku węgla (IV). W przyrodzie występuje w trzech odmianach, różniących się strukturą krystaliczną. Magnezyt makrokrystaliczny charakteryzuje się wysoką zawartością tlenku magnezu, która wynosi powyżej 43%; magnezyt mikrokrystaliczny zawiera od 39 do 43% tlenku magnezu i dodatkowo występują w nim wtrącenia dolomitu  $Mg,Ca(CO_3)_2$ . Trzecia odmiana magnezytu również określana jest jako makrokrystaliczna, ale zawiera znacznie mniej tlenku magnezu, poniżej 39% i posiada wiele zanieczyszczeń. Magnezyt jest dobrze znanym surowcem wykorzystywanym głównie do produkcji materiałów ogniotrwałych [112]. Hydromagnezyt to uwodniony węglan magnezu o wzorze chemicznym  $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$ . Mineral ten o barwie białej lub lekko żółtej składa się w 43,09% z  $MgO$ , w 19,26% z  $H_2O$  i w 37,64% z  $CO_2$  [112]. Głównie wykorzystywany jest jako składnik do produkcji farb, pudrów kosmetycznych i stosowanych w sporcie jako substancja zapobiegająca ześlizgiwaniu się mokrych dłoni ze sztang, drążków i przyrządów gimnastycznych. Znalazł zastosowanie również w medycynie

jako suplement diety przy niedoborze magnezu w organizmie oraz w leczeniu zaburzeń rytmu i niewydolności serca a także jako składnik leków stosowanych w nadkwasocie żołądka.

Brucyt, wodorotlenek magnezu  $Mg(OH)_2$  to minerał powstający w środowisku naturalnym w wyniku przemiany peryklazy  $MgO$  w wapieniach i dolomitach zawierających magnez, co może być spowodowane niskotemperaturowymi zmianami hydrotermalnymi. Nazwa minerału pochodzi od nazwiska amerykańskiego mineraloga Archibalda Bruce'a, który jako pierwszy w 1814 roku scharakteryzował brucyt. Czysty minerał ma barwę białą. Istnieją także odmiany barwy bladozielonej lub bladobrazowej, co jest skutkiem domieszek w postaci żelaza, manganu i wapnia.  $Mg(OH)_2$  ma budowę heksagonalną, krystalizuje w grupie przestrzennej  $Pm\bar{1}$ . Jego struktura zbudowana jest z warstw oktaedrów  $MgO_6$  posiadających w każdym wierzchołku atom wodoru H. Struktura brucytu przedstawiona została na Rysunku 13. Warstwy ułożone są w taki sposób, że atom wodoru z jednej warstwy znajduje się naprzeciwko przestrzeni pomiędzy trzema atomami wodoru z drugiej warstwy [113].



Rysunek 13 Struktura brucytu, rzut w kierunku z [113].

Wydajność sorpcji minerałów magnezu zbadana została przy użyciu reaktora ze złożem stałym [110]. Uzyskane wyniki pokazują, że kalcynowany hydromagnezyt oraz kalcynowany brucyt charakteryzują się dość dużą pojemnością sorpcyjną względem tlenku węgla (IV) wynoszącą odpowiedni 1,73 i 1,67 mmol  $CO_2/g$  adsorbenta w temperaturze  $200^\circ C$ . Materiały te dodatkowo charakteryzują się dobrą stabilnością i niską stratą pojemności sorpcyjnej wynoszącą odpowiednio 5,65% i 5,33% w dziesięciu powtarzanych cyklach adsorpcji i desorpcji. Przeprowadzone analizy wskazują, że adsorbenty na bazie hydromagnezytu i brucytu wykazują bardzo dobre parametry fizykochemiczne, które ułatwiają dyfuzję i adsorpcje gazowego tlenku węgla (IV) i z powodzeniem mogą być stosowane w ograniczeniu emisji tego gazu do atmosfery.

## 10 Amoniak

### 10.1 Charakterystyka i wpływ na środowisko

Amoniak  $\text{NH}_3$  jest bezbarwnym gazem o charakterystycznym ostrym zapachu. Amoniak występujący w powietrzu pochodzi głównie z naturalnych źródeł, wśród których wymienić można bakteryjny rozkład aminokwasów, amidów i mocznika, związany z hodowlą zwierząt i składowaniem odchodów. Emisja amoniaku związana z działalnością człowieka odbywa się głównie na skutek procesów zachodzących w przemyśle. Amoniak w stanie gazowym emitowany jest do atmosfery wraz z parą wodną i lotnymi związkami organicznymi np. w czasie procesu suszenia paliw alternatywnych, który przebiega w temperaturze ok.  $100^\circ\text{C}$  [114]. Innym źródłem emisji tego gazu jest proces mokrego gaszenia koksu z wykorzystaniem wód ściekowych [115]. Podobnie jak tlenki siarki, amoniak przyczynia się do wzrostu zakwaszenia środowiska, co skutkuje pojawieniem się kwaśnych deszczy i smogu fotochemicznego. Dostając się wraz z opadami do gleby powoduje obniżenie jej pH, co umożliwia lepsze rozpuszczanie się niektórych związków i substancji toksycznych, w tym metali ciężkich [116]. Dodatkowo amoniak przyczynia się eutrofizacji naturalnych ekosystemów wodnych i glebowych a także powoduje pogorszenie jakości powietrza, ze względu na swój silny zapach [117].

Amoniak jest związkiem chemicznym działającym drażniąco na górne drogi oddechowe i powoduje pogorszenie funkcji oddechowej płuc i podrażnienie śluzówki oczu. Ze względu na szybkie wchłanianie się i wydalanie z dróg oddechowych nie powoduje niekorzystnych zmian w głębszych tkankach organizmu. Może powodować alergię. Nie są dostępne badania wskazujące na rakotwórcze czy mutagenne działanie amoniaku [118].

### 10.2 Sorbenty wykorzystywane do usuwania gazowego amoniaku ze spalin

Materiały sorpcyjne wykorzystywane do redukcji zanieczyszczeń gazowym amoniakiem obejmują węgle aktywne, węgiel drzewny, torf, zeolity oraz struktury metaloorganiczne. Alternatywnym materiałem jest struwit  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Jest to minerał odzyskiwany w ogromnych ilościach ze ścieków bogatych w składniki odżywcze. Materiał ten, poddany obróbce cieplnej w zakresie temperatur  $55 - 300^\circ\text{C}$ , traci wodę krystalizacyjną i jon amonowy  $\text{NH}_4^+$  tworząc  $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  i  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , które przebadane zostały pod kątem zdolności sorpcyjnych gazowego amoniaku. Sorbent uzyskany w wyniku obróbki cieplnej w  $150^\circ\text{C}$  charakteryzował się najwyższą zdolnością sorpcyjną wynoszącą  $23,5 \text{ mg NH}_{3(\text{g})} / \text{g}$

sorbentu. Dla porównania stosowane komercyjnie biowęgle wykazują sorpcję w zakresie 42,1-52,6 mg/g. Sorpcja jest częściowo odwracalna, przy czym omawiany materiał zatrzymywał ok 38% zaadsorbowanego gazowego amoniaku. Analiza procesu sorpcji-desorpcji oraz związanych z nim wartości entalpii wskazują, że amoniak adsorbowany jest zarówno w wyniku fizysorpcji poprzez oddziaływania van der Waalsa i wiązania wodorowe jak i chemisorpcji w wyniku reakcji chemicznej zachodzącej z grupami hydroksylowymi i fosforanowymi. Analizowany sorbent uzyskany z surwitu wytwarzany jest w dość niskiej temperaturze, wymaga mniej energii do obróbki wstępnej w porównaniu do węgla aktywnych. Dodatkowo jest łatwo odzyskiwany ze ścieków, co czyni go obiecującym alternatywnym materiałem sorpcyjnym, który może zostać wykorzystany do oczyszczania gazów odlotowych z amoniaku [119].

## 11 Lotne związki organiczne (LZO)

### 11.1 Charakterystyka

Lotne związki organiczne LZO (z ang. VOCs - Volatile Organic Compounds) to szeroka grupa związków chemicznych, które ze względu na lotność zostały sklasyfikowane przez Światową Organizację Zdrowia WHO (World Health Organization) w czterech kategoriach [120]:

- 1) bardzo lotne związki organiczne VVOCs, których temperatura wrzenia znajduje się w zakresie 0 - 100°C
- 2) lotne związki organiczne VOCs, dla których temperatura wrzenia znajduje się w zakresie 50 - 260°C
- 3) półlotne związki organiczne SVOCs, o zakresie temperatury wrzenia między 240 - 400°C
- 4) związki organiczne związane z organiczną materią cząsteczkową POM o temperaturze wrzenia powyżej 380°C

Tabela 8 Klasyfikacja lotnych związków organicznych według WHO [121].

Group	Boiling Point °C
VVOC- very volatile organic compounds	< 0 to 50-100
VOC – volatile organic compounds	50-100 to 240-260
SVOC- semi volatile organic compounds	240-260 to 380-400
POM - Organic compounds associated with particulate matter	> 380

W prawie międzynarodowym lotne związki organiczne definiowane są w różny sposób, w zależności od przyjętych kryteriów. Dyrektywa 2010/75/UE [122] dotycząca standardów emisyjnych z instalacji określa lotne związki organiczne jako każdy związek organiczny i frakcja krezotu, których prężność par w temperaturze 293,15 K jest nie mniejsza niż 0,01 kPa. Związek organiczny oznacza tu każdy związek, w którego skład wchodzi przynajmniej jeden pierwiastek węgla i jeden lub większa liczba pierwiastków wodoru, tlenu, siarki, fosforu, krzemu, halogenów lub azotu, z wyłączeniem tlenków węgla, węglanów i dwuwęglanów nieorganicznych. Dyrektywa 2004/42/WE [123] z kolei definiuje tę grupę związków jako każdy związek organiczny mający pod ciśnieniem standardowym 1013 hPa początkową temperaturę wrzenia mniejszą lub równą 250 °C. Wprowadzona została również definicja niemietanowych lotnych związków organicznych (NMLZO), którą odnaleźć można w Dyrektywie 2001/81/WE [124]. Do tej grupy należą wszystkie związki organiczne, z wyjątkiem metanu, powstałe na skutek działalności człowieka, które w wyniku reakcji z tlenkami azotu w obecności światła powodują wytworzenie fotochemicznych utleniaczy.

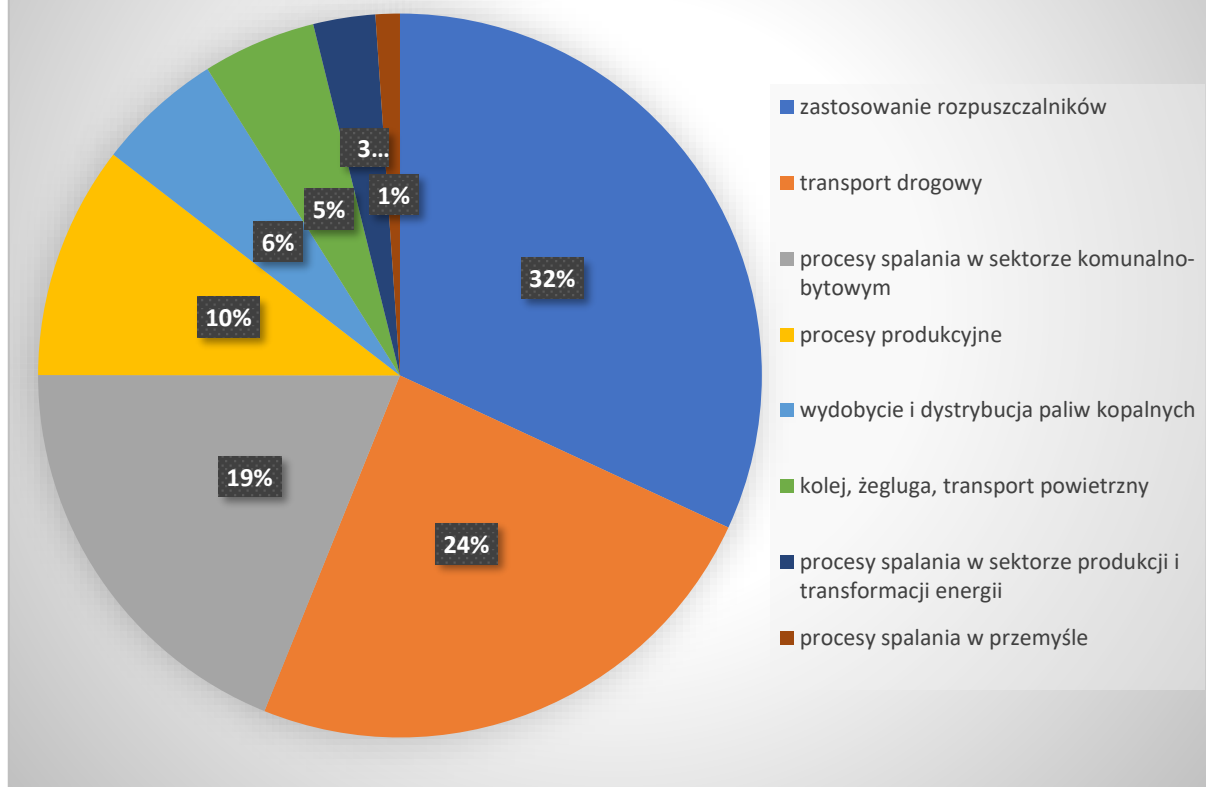
Listę substancji należących do lotnych związków organicznych znaleźć można w załączniku do Ustawy o systemie zarządzania emisjami [125]. W grupie omawianych związków znajdują się:

- 1) metan
- 2) niemietanowe związki organiczne:
  - benzen
  - chlorek winylu

- tetrachloroetylen
- tetrachlorometan
- dichlorometan
- tlenek etylenu
- trichlorobenzeny (wszystkie trzy izomery):
  - 1,2,3-trichlorobenzen
  - 1,2,4-trichlorobenzen
  - 1,3,5-trichlorobenzen
- trichloroetylen
- trichlorometan
- 1,1,1,-trichloroetan
- 1,1,2,2-tetrachloroetan
- 1,2-dichloroetan

Naturalnymi źródłami emisji lotnych związków organicznych są procesy wegetacyjne organizmów żywych, pożary lasów, erupcje wulkanów i gejzerów. Zanieczyszczenie atmosfery lotnymi związkami organicznymi wynika również z działalności prowadzonej przez człowieka i jest związane głównie z procesami wymagającymi zastosowania rozpuszczalników, w których składzie zawarte są lotne związki organiczne [126]. Źródła emisji lotnych związków organicznych przedstawione zostały na diagramie na Rysunku 14.

## Udział poszczególnych sektorów w krajowej emisji NMLZO



Rysunek 14 Udział poszczególnych sektorów w krajowej emisji nietanowych lotnych związków organicznych NMLZO pochodzenia antropogenicznego [126].

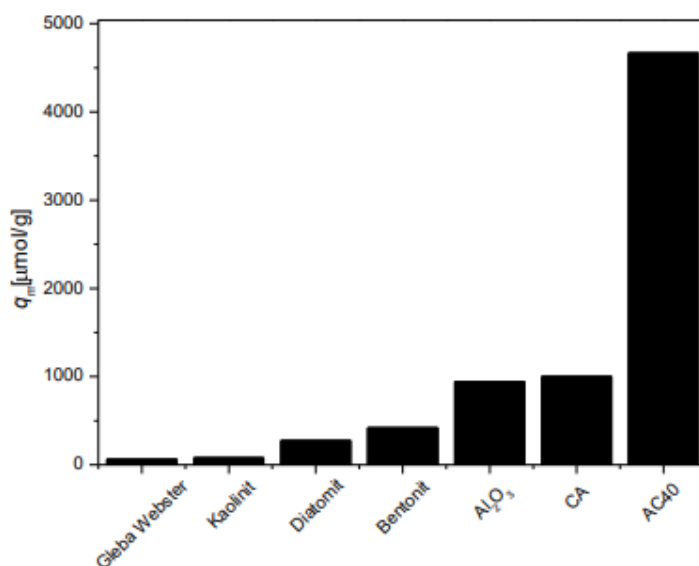
Wiele lotnych związków organicznych wykazuje charakterystyczne nieprzyjemne zapachy, które negatywnie wpływają na człowieka powodując dyskomfort, złe samopoczucie i bóle głowy. Prowadzone badania wskazują, że zwiększenie się koncentracji lotnych związków organicznych w atmosferze, w szczególności benzenu, toluenu i ksylenów, przyczynił się do wzrostu częstotliwości występowania nie tylko chorób układu oddechowego takich jak astma i stany zapalne, ale także alergii oraz chorób dermatologicznych. Niektóre związki należące do omawianej grupy wykazują działanie rakotwórcze i mutagenne. W tej kategorii znalazły się takie związki jak: benzen, chlorek winylu, formaldehyd, 1,3-butadien, chlorek benzylu, tetrachloroetylen i trichloroetylen [121]. Znajdujące się w powietrzu lotne związki organiczne, głównie chlorofluorometany, powodują zwiększenie absorpcji i emisji promieniowania podczerwonego, co przyczynia się do zmian klimatycznych powodowanych efektem cieplarnianym. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. dotyczące standardów emisyjnych z instalacji oraz Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. obejmująca temat związany z emisjami przemysłowymi

określają dopuszczalny poziom emisji lotnych związków organicznych na poziomie 20-150 mg/m<sup>3</sup> [123].

## 11.2 Sorbenty stosowane do usuwania lotnych związków organicznych

Najbardziej rozpowszechnionymi sorbentami stosowanymi do usuwania lotnych związków organicznych z gazów odlotowych są węgle aktywne [127], ze względu na mikroporowatą strukturę i dużą powierzchnię sorpcyjną szacowaną w zakresie 750 – 1300 m<sup>2</sup>/g. Materiały te mogą być regenerowane metodą wysokotemperaturowej desorpcji, jednak związane jest to z ryzykiem samozapłonu złoża, częściowym ubytkiem masy i zmniejszeniem pojemności sorpcyjnej. Dodatkową wadą węgla aktywnych jest wysoka cena, dlatego prowadzone są badania nad opracowaniem alternatywnych materiałów, które mogłyby zostać wykorzystane jako sorbenty lotnych związków organicznych. Interesującą propozycją są materiały ilaste występujące powszechnie w środowisku naturalnym. Są to uwodnione krzemiany charakteryzujące się warstwową lub warstwowo – wstęgową budową, do których należą między innymi: kaloinit, haloizyt, talk, wernikult, mika czy chloryt.

Przeprowadzone na wybranych materiałach ilastych badania (Kargula, Warchoń, 2014) [129] pokazują, że charakteryzują się one wielokrotnie mniejszą powierzchnią właściwą w porównaniu do węgla aktywnych. Dlatego też efektywność sorpcyjna materiałów ilastych jest dużo mniejsza, co można zobaczyć na Rysunku 15.



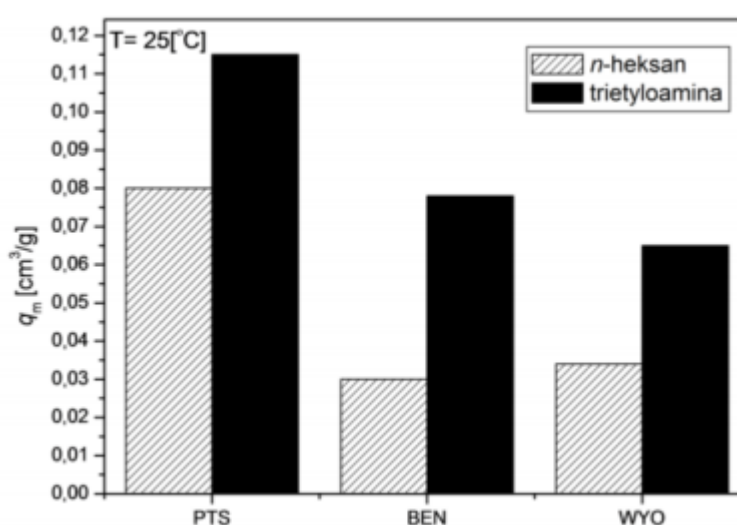
Rysunek 15 Porównanie efektywności sorpcji o-ksylenu na niemodyfikowanych materiałach sorpcyjnych [129].

Najmniejszą powierzchnią właściwą wynoszącą 2,6 m<sup>2</sup>/g i 13,6 m<sup>2</sup>/g z analizowanych sorbentów charakteryzują się odpowiednio gleba Webster i kaolinit, z tego względu materiały



te wykazują najmniejszą efektywność sorpcji względem o-ksylenu. Materiałem ilastym o największej powierzchni właściwej równej 83,5 m<sup>2</sup>/g jest bentonit. Dlatego też wykazuje on większą efektywność adsorbowania na swojej powierzchni o-ksylenu w porównaniu do pozostałych materiałów ilastych, ale znacznie mniejszą względem węgla aktywnego AC40 o powierzchni właściwej 1300 m<sup>2</sup>/g. Zaadsorbowane na powierzchni materiałów ilastych lotne związki organiczne można usunąć za pomocą azotu [129].

Przeprowadzone badania (Kargula, Warchoł, 2014) pokazały również, że materiały ilaste wykazują większe powinowactwo do substancji niepolarnych, o czym świadczy większa efektywność sorpcji n-heksanu niż trietyloaminy na smektycie PTS, smektycie BEN i montmorylonicie WYO, co można zobaczyć na Rysunku 16.



Rysunek 16 Porównanie efektywności sorpcji n-heksanu i trimetyloaminy [129].

Materiały ilaste są powszechnie dostępne w przyrodzie jednak charakteryzują się niewielką powierzchnią właściwą w stosunku do węgla aktywnych. Z tego względu proces usuwania lotnych związków organicznych z gazów odlotowych wymagałby użycia większej ilości materiałów ilastych.

Do usuwania lotnych związków organicznych, głównie chloroorganicznych takich jak: trójchloroetylen, czterochloroetylen, chlorek metylenu i 1,1,1-trójchloroetan stosuje się metodę absorpcji fizycznej w substancjach ciekłych. Cieczami sorpcyjnymi wykorzystywanymi do tego celu są substancje, w których dobrze rozpuszczają się pary emitowanych związków organicznych i które mają niską prężność par w warunkach prowadzonego procesu absorpcji. Cieczami spełniającymi te kryteria są polietery, estry, ftalany i różnego rodzaju oleje, które charakteryzują się wysoką temperaturą wrzenia. Najczęściej wykorzystywane są oleje

parafinowe należące do olei mineralnych. Są to bezbarwne, bezzapachowe i nierozpuszczalne w wodzie ciecze o temperaturze wrzenia w zakresie 603 – 633 K. Otrzymywane są z frakcji olejowych, stanowiących produkty uzyskane w wyniku destylacji ropy naftowej. Znalazły zastosowanie głównie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i spożywczym [130].

Poza olejami mineralnym stosowane są również oleje syntetyczne, w szczególności silikonowe. Oleje syntetyczne otrzymywane są na drodze reakcji polimeryzacji węglowodorów nienasyconych, np. etylenu; reakcji polikondensacji związków krzemoorganicznych, a także reakcji estryfikacji wyższych kwasów alifatycznych, takich jak: kwas adypinowy, czy metyloadypinowy. Substancje te mogą być stosowane w wysokotemperaturowych warunkach tlenowych, ponieważ charakteryzują się wysoką odpornością termooksydacyjną. Dzięki temu znalazły zastosowanie głównie jako smary do urządzeń pracujących w niskich i wysokich temperaturach wykorzystywanych w przemyśle elektronicznym i lotniczym a także jako ciecze hydrauliczne. Wykazują większą trwałość w porównaniu do olei mineralnych, ale niestety ich cena jest dużo wyższa. Z dostępnych olei syntetycznych największe znaczenie użytkowe, pod względem wykorzystania jako sorbenty do usuwania lotnych związków organicznych z gazów odlotowych, mają oleje metylosilikonowe. Są to ciekłe krzemoorganiczne materiały polimerowe stanowiące połączenie polimerów nieorganicznych z metylowymi grupami funkcyjnymi o charakterze organicznym. Dzięki temu wykazują specyficzne właściwości wyróżniające je na tle innych olei silikonowych. Charakteryzują się przede wszystkim niskim napięciem powierzchniowym, odpornością na starzenie się wywołane czynnikami atmosferycznymi, wysoką odpornością temperaturową zarówno dla wysokich jak i niskich temperatur, niewielkimi zmianami lepkości w szerokim zakresie temperatur a także odpornością na czynniki chemiczne i promieniowanie ultrafioletowe [130].

Do absorbowania lotnych związków organicznych takich jak naftalen i benzol, znajdujących się w gazie koksowniczym, wykorzystywane są oleje zwane płuczkowymi. Powstają jako frakcja w procesie destylacji smoły węglowej, stanowiącej produkt uboczny przy produkcji koksu i gazu węglowego z węgla. W swoim składzie zawierają między innymi difenyl, indol, mono- i dimetylnaftaleny a także alkaloidy chinolinowe. Ich temperatura wrzenia znajduje się w zakresie 508 – 553 K [130].

## 12 Rtęć

### 12.1 Charakterystyka i wpływ na środowisko

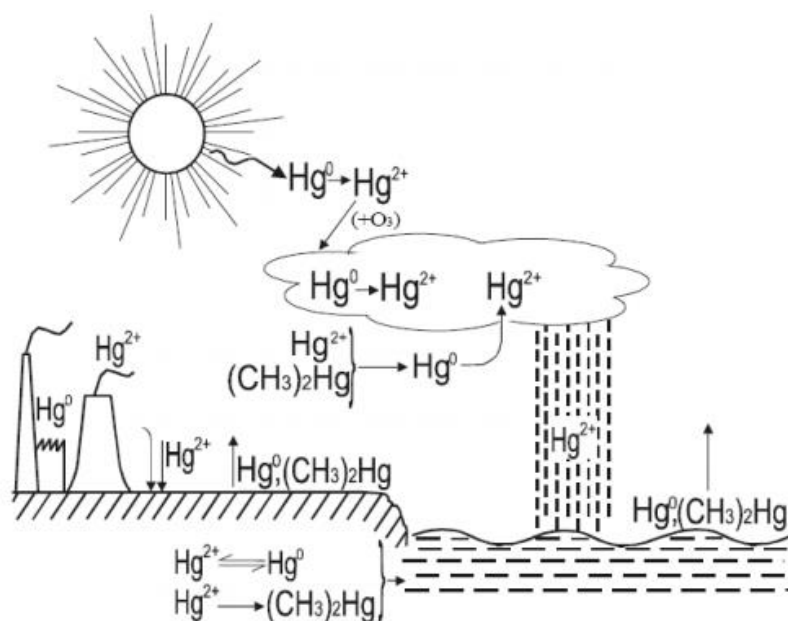
Rtęć jest pierwiastkiem należącym do cynkowców tworzących dwunastą grupę układu okresowego. W temperaturze pokojowej występuje w postaci srebrzystobiałej lśniącej cieczy. W warunkach normalnych, w temperaturze 273,15 K, prężność par rtęci jest niewielka i wynosi 0,0025 Pa. Stężenie rtęci w powietrzu w takich warunkach wynosi ok. 18 mg Hg/m<sup>3</sup>. Pomimo że nie stanowi to wysokiej wartości, już w takim stężeniu rtęć wykazuje działanie toksyczne i po pewnym czasie wywołuje objawy zatrucia, które przejawiają się bezsennością, uczuciem przemęczenia, uszkodzeniem dziąseł a także systemu nerwowego [131]. W wyniku metylacji rtęci zachodzącej w organizmie powstaje silnie toksyczny związek – dimetylortęć (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg. Ze względu na dobrą rozpuszczalność w tłuszczach, związek ten z łatwością ulega kumulacji w organizmach żywych. Rtęć może wnikać do organizmu przez drogi oddechowe, pokarmowe a także przez skórę [132]. Ulega akumulacji głównie w mięśniach, wątrobie i nerkach i włosach. Rtęć dostająca się z gleby przez korzenie oraz z atmosfery przez liście do organizmów roślinnych wiązana jest przez grupy tiolowe białek, co może skutkować zaburzeniem procesów oddychania komórkowego oraz przemian enzymatycznych [133].

W temperaturze pokojowej rtęć rozpuszcza wiele metali tworząc tak zwane amalgamaty, czyli stopy, które w zależności od składu mogą występować w stanie ciekłym lub stałym. W zetknięciu z powietrzem metal ten nie ulega zmianom, dopiero w temperaturze ok. 600 K łączy się z tlenem, tworząc czerwony tlenek HgO, który w temperaturze powyżej 670 K ulega rozkładowi. Rtęć ulega działaniom kwasu azotowego(V) oraz gorącego kwasu siarkowego (VI). W temperaturze pokojowej reaguje z chlorem, a w podwyższonej temperaturze ulega działaniom siarki elementarnej [131].

W przyrodzie rtęć występuje w śladowych ilościach wchodząc w skład minerałów i w takiej formie nie stanowi istotnego zagrożenia. Problemem stają się związki rtęci dostające się do atmosfery i środowiska naturalnego na skutek działalności człowieka. Dopuszczalne wartości emisji rtęci ściśle regulowane są przez Unię Europejską, między innymi przez wprowadzenie Dyrektywy IED dotyczącej emisji przemysłowych [134] oraz konkluzji BAT dla wspólnych systemów oczyszczania gazów odlotowych i zarządzania nimi w sektorze chemicznym w odniesieniu do produkcji cementu, wapnia i tlenku magnezu [135].

Największym źródłem emisji rtęci nie tylko w Europie, ale i na świecie jest przemysł energetyczny i ciepłowniczy. W wyniku spalania paliw stałych takich jak węgiel brunatny,

węgiel kamienny, drewno i torf, zawarta w nich niewielka ilość rtęci uwolniona zostaje do atmosfery [136]. Uwolniona rtęć może występować w trzech formach chemicznych: elementarnej  $\text{Hg}^0$ , jako dwuwartościowe jony  $\text{Hg}^{2+}$  oraz w postaci związanej z pyłem. W procesie spalania paliw w wysokiej temperaturze rtęć uwalniana jest w postaci gazowej metalicznej  $\text{Hg}^0$ . Pod wpływem ochładzania się emitowanych spalin oraz w wyniku zachodzących reakcji z innymi obecnymi w spalinach substancjami rtęć utlenia się do postaci  $\text{Hg}^{2+}$ . Forma chemiczna w jakiej rtęć występuje w spalinach decyduje o efektywności jej usuwania, a tym samym ograniczenia emisji do atmosfery. Forma utleniona rtęci jest bardziej reaktywna w związku z tym charakteryzuje się większą podatnością na absorbowanie się na powierzchniach materiałów sorpcyjnych i wykazuje lepszą rozpuszczalność w roztworach wodnych. Pary rtęci metalicznej natomiast, ze względu na wysokie ciśnienie równowagowe, niską temperaturę topnienia oraz małą rozpuszczalność w roztworach wodnych, właściwie w całości uwalniane są do atmosfery [137]. Obieg rtęci w środowisku naturalnym i procesy zachodzących przemian przedstawiono na Rysunku 17.



Rysunek 17 Schemat ilustrujący obieg rtęci w środowisku naturalnym [138].

## 12.2 Sorbenty wykorzystywane do usuwania związków rtęci

Oczyszczanie spalin z rtęci z zastosowaniem sorbentów zaliczane jest do metod wtórnych oczyszczania. Najczęściej wykorzystywanym w tym celu sorbentem jest węgiel aktywny. Skuteczność procesu zależy między innymi od powierzchni właściwej i wielkości porów materiału sorpcyjnego, formy w jakiej rtęć występuje w spalinach i prężności jej par a

także od temperatury spalin i ich składu. Węgłe aktywne są sorbentami uniwersalnymi, nie oddziałują w sposób selektywny względem rtęci, ale adsorbują inne gazowe zanieczyszczenia zawarte w spalinach takie jak tlenki siarki czy azotu, które stanowią konkurencję dla rtęci. Ponad to sorbenty węglowe wykazują największą efektywność w ograniczonym zakresie temperatur, zwykle poniżej 150 °C. Roczne koszty oczyszczania węgla aktywnych są wysokie, a proces ich regeneracji może być wykonany tylko kilka razy zanim sorbenty te wykażą zbyt niską aktywność usuwania rtęci. W związku z tym trwają badania nad ulepszeniem sorbentów węglowych poprzez ich wzbogacenie siarką, jodem, chlorem i kwasem azotowym. Węgłe wzbogacane chemicznie wykazują znaczną zdolność do wychwytywania rtęci elementarnej przez adsorpcję fizyczną i chemiczną. W wyniku zachodzących reakcji chemicznych powstają siarczki, jodek czy chlorek rtęci, co umożliwia usunięcie znacznej części rtęci pierwiastkowej występującej w spalinach. Węgłe aktywne niemodyfikowane chemicznie adsorbują rtęć tylko na drodze fizysorpcji. Poddane badaniom eksperymentalnym węgle modyfikowane chemicznie dostępne na rynku wykazują dość dużą wydajność sorpcyjną względem rtęci (Tabela 9). Analizy sorbentu po procesie usuwania rtęci nie wykazały obecności rtęci pierwiastkowej  $Hg^0$  a jedynie jej formy utlenione  $HgI_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $HgS$  [139].

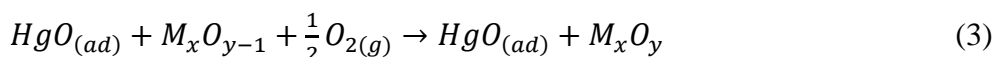
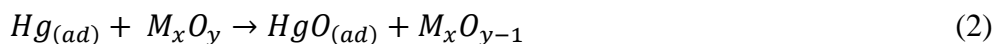
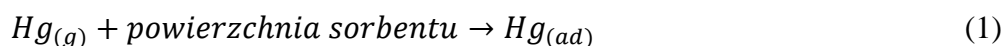
Tabela 9 Wartość pojemności sorpcyjnej względem rtęci Hg analizowanych sorbentów modyfikowanych chemicznie, przez wzbogacenie jodem (I-AC) i siarką (S-AC), gazowym chlorem (Cl-BPL-AC), kwasem chlorowodorowym (Cl-AC-1) i kwasem azotowym (V) ( $HNO_3$ -AC-1)

**Table 2. Sorbent Experimental Results: Argon Carrier Gas**

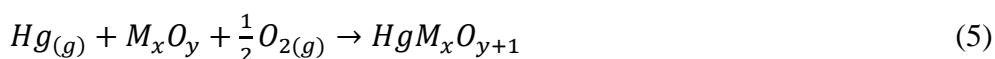
sorbent	capacity (mg/g) <sup>a</sup>	breakpoint (min)	temperature (°F)
I-AC	3.1		350
I-AC	4.8	330	350
S-AC	0.4	4	350
S-AC	3.5	7	280
S-BPL-AC	1.9		280
Cl-AC-1	4.0	70	280
Cl-BPL-AC	2.6		280
$HNO_3$ -AC-1	1.2	3	280

Węgiel aktywny wzbogacony jodem, zawierający zarówno pierwiastkowy jod jak i jodek potasu I-AC, a także potraktowany kwasem chlorowodorowym Cl-AC-1 wykazują największą pojemność sorpcyjną, wynoszącą odpowiednio 4,8 i 4,0 mg Hg/ g sorbentu, przez co stanowią najbardziej efektywne z analizowanych materiałów. W przeciwieństwie do węgla modyfikowanego z użyciem gazowego chloru Cl-BPL-AC, czy kwasu azotowego (V), które wykazują niewielką aktywność względem rtęci [139].

Alternatywą dla sorbentów węglowych są tlenki metali. Mechanizm reakcji wychwytywania rtęci można przedstawić w następujący sposób [139]:



Schemat reakcji sumarycznej zachodzących procesów można zapisać [88]:



gdzie:

$Hg_{(g)}$  – rtęć w formie gazowej

$Hg_{(ad)}$  – rtęć zaadsorbowana na powierzchni

$M_xO_y$  – tlenek metalu będący sorbentem

$HgM_xO_{y+1}$  – tlenek binarny

W wyniku zderzenia pierwiastkowej rtęci znajdującej się w spalinach z powierzchnią sorbentu następuje jej zaadsorbowanie (1). Następnie zaadsorbowana rtęć reaguje z tlenkiem metalu, tworząc zaadsorbowany tlenek rtęci i powodując redukcję powierzchni sorbentu (2). W kolejnym etapie następuje ponowne utlenienie powierzchni sorbentu tlenem w fazie gazowej (3). Ostatecznie zaadsorbowany tlenek rtęci reagując z sorbentem tworzy tlenek binarny (4).

Jak pokazują przeprowadzone badania, największą zdolność adsorpcji rtęci wykazuje tlenek manganu (IV) wzbogacony tlenkiem glinu  $MnO_2/Al_2O_3$ , którego pojemność sorpcyjna wynosi 3,8 mg Hg/g sorbentu. Podobnie jest w przypadku tlenku chromu (III) wzbogacanego tlenkiem glinu  $Cr_2O_3/Al_2O_3$ , dla którego odnotowano pojemność sorpcyjną równą 3,3 mg Hg/g sorbentu [139].

Interesującymi związkami chemicznymi wykorzystywanymi jako sorbenty do usuwania rtęci są siarczki metali. Wśród tych materiałów wyróżnić można siarczek molibdenu  $MoS_2$ ,

który w porównaniu do przedstawionych wyżej tlenków metali wykazuje podobne zdolności sorpcyjne względem rtęci. Pojemność sorpcyjna siarczku molibdenu wynosi 3,9 mg Hg/g sorbentu. Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem wychwytywania rtęci jest chemisorpcja, w wyniku której powstaje siarczek rtęci. Ze względu na to, że postać elementarna rtęci nie została wykryta na powierzchni sorbentu, wyklucza to mechanizm fizycznej adsorpcji [140].

Dużą pojemność sorpcyjną względem rtęci wynoszącą aż 5 mg Hg/g sorbentu wykazuje platyna osadzona na wełnie. Metale szlachetne są dość często wykorzystywane do pobierania próbek gazowej rtęci, ale na małą skalę. Rtęć adsorbowana jest zwykle na złocie, następnie desorbowana w warunkach podwyższonej temperatury i analitycznie oznaczana z wykorzystaniem detektora UV. Desorpcja termiczna przeprowadzana jest zwykle przez ogrzanie metalu szlachetnego do ok. 800°C [141].

## 13 Arsen

### 13.1 Charakterystyka i wpływ na środowisko

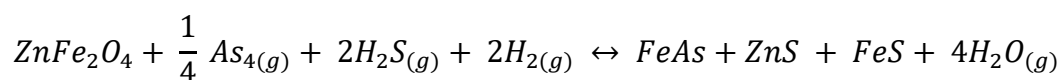
Arsen to pierwiastek należący do grupy azotowców, znajdujący się w piętnastej grupie układu okresowego. Występuje głównie w postaci związanej i wchodzi w skład licznych minerałów. Naturalnymi źródłami emisji arsenu są erupcje wulkanów, pożary lasów a także wietrzenie skał zawierających związki arsenu [142]. Pierwiastek ten w stanie wolnym występuje w trzech odmianach alotropowych. Arsen –  $\alpha$  to odmiana krystaliczna heksagonalna barwy szarej o połysku metalicznym. Pod wpływem powietrza matowieje. Charakteryzuje się dużą kruchością, wykazuje właściwości przewodzące prąd elektryczny a także reaktywność z wodą i kwasem azotowym. Arsen –  $\beta$  to odmiana bezpostaciowa o barwie czarnej. Reaguje z kwasem azotowym i wodą królewską. Ostatnią odmianą alotropową arsenu jest arsen - $\gamma$  występujący w formie krystalicznej regularnej o barwie żółtej [143]. Wszystkie odmiany alotropowe tego pierwiastka mają zdolność łączenia się z różnymi metalami i niemetalami. Arsen można odnaleźć w formie siarczków w rudach srebra, ołowiu, miedzi, żelaza i niklu. W powietrzu występuje głównie w postaci nieorganicznych związków i ulega absorpcji na cząstkach pyłu zawieszonego PM10. Zawarte w powietrzu związki arsenu opadając na glebę ulegają w niej akumulacji i przedostają się do wód powierzchniowych i gruntowych, skąd pobierane są przez rośliny i zwierzęta [142].

Arsen i jego związki są uznawane za substancje toksyczne i rakotwórcze. Przedostając się do organizmu za pośrednictwem dróg oddechowych wykazują działanie drażniące, powodują zapalenie oskrzeli, nieżyt nosa oraz krtani, mogą nawet spowodować krwawienie do tchawicy i oskrzeli. Silne zatrucie arsenem objawia się głównie nudnościami, wymiotami, biegunką oraz bólem brzucha. Poważnym powikłaniem mogącym wystąpić po zatruciu arsenem jest encefalopatia, czyli choroba neurologiczna związana ze zmianą struktury i funkcjonowania mózgu. Długotrwałe narażenie na arsen przejawia się zmianami pigmentacyjnymi skóry i paznokci, zaburzeniami pracy serca i naczyń krwionośnych, podrażnieniem przewodu pokarmowego, zaburzeniami funkcji wątroby i nerek [144].

Największym źródłem emisji arsenu do atmosfery wynikającym z działalności człowieka jest przemysł związany z wydobywaniem miedzi, który stanowi ok. 50% całej emisji tego pierwiastka. Poza tym arsen emitowany jest wraz ze spalinami powstającymi w wyniku spalania węgla brunatnego niskiej jakości (ok. 20%), a także w wyniku przetwórstwa metali kolorowych (ok. 10%). Ze względu na wykorzystywanie w rolnictwie związków arsenu do produkcji pestycydów i herbicydów oraz na skutek wypalania roślin i drewna zawierającego arsen, szacuje się, że ten dział gospodarki przyczynia się w ok. 20% do emisji arsenu do atmosfery [145].

### 13.2 Sorbenty stosowane do oczyszczania spalin ze związków arsenu

Oczyszczanie gazów spalinowych ze związków arsenu przeprowadzane jest na drodze procesów sorpcyjnych z wykorzystaniem mieszaniny tlenków metali. Wysoką pojemność sorpcyjną względem, wynoszącą 21 mg/ na gram sorbentu, wykazuje mieszanina tlenków zawierająca ferryt cynkowy  $ZnFe_2O_4$ . W tym przypadku arsen adsorbowany jest na powierzchni sorbentu na drodze chemii sorpcji. Zachodzącą reakcję chemiczną można przedstawić za pomocą następującego równania reakcji:



W czasie ogrzewania sorbentu w atmosferze tlenu zaobserwowana została emisja arsenu w znacznych ilościach, co wskazuje na możliwość regeneracji sorbentu i jego wielokrotnego użytku [146].



## 14 Ołów

### 14.1 Charakterystyka i wpływ na środowisko naturalne

Ołów jest miękkim i plastycznym metalem barwy szarej, zaliczanym do tak zwanych metali ciężkich. Świeża powierzchnia metalu wykazuje charakterystyczny metaliczny połysk. Na powietrzu ulega zmatowieniu na skutek tworzenia się cienkiej warstwy tlenku, chroniącej metal; przed dalszym utlenianiem. W przyrodzie występuje w postaci związanej, najczęściej spotykanym minerałem jest galena  $PbS$ . Rzadziej występującymi formami ołowiu są cerusyt  $PbCO_3$ , krockoit  $PbCrO_4$  i anglezyt  $PbSO_4$ . Metaliczny ołów otrzymywany jest z galeny na drodze prażenia i redukcji. W wyniku prażenia w obecności tlenu uzyskiwany jest tlenek ołowiu, który następnie poddawany jest reakcji redukcji tlenkiem węgla, powstającego w procesie spalania koksu. Innym sposobem jest utlenienie siarczku do tlenku ołowiu i prażenie otrzymanych produktów reakcji bez dostępu powietrza. Ołów występuje tylko w jednej odmianie alotropowej, której odpowiada sieć przestrzenna regularna płasko centrowana [147].

Związki chemiczne zawierające ołów mają charakter toksyczny. Najbardziej znaną chorobą jest przewlekłe zatrucie ołowiem i jego solami, zwane ołowicą. Wśród objawów najczęściej występujących przy zatruciu wymienia się zmęczenie, znużenie, porażenie mięśni, szare przebarwienie wokół zębów, krwimocz oraz zaburzenia pracy mózgu. Ołów dostający się do organizmu ulega akumulacji między innymi w nerkach, szpiku kostnym, wątrobie i mózgu. Pod wpływem zaburzeń metabolicznych i stresu zostaje uwalniany do krwioobiegu, wywołując negatywny wpływ na zdrowie [146].

Do końca 2004 roku głównym źródłem emisji ołowiu do atmosfery była benzyna zawierająca czteroetylek ołowiu, dodawany jako środek przeciwstukotowy. W wyniku spalania paliwa do powietrza uwalniane były tlenki ołowiu. W celu zapobiegania zanieczyszczeniom środowiska trującymi związkami ołowiu w Polsce w 2005 roku wprowadzony został całkowity zakaz stosowania tego rodzaju benzyny. W krajach Unii Europejskiej oraz Stanach Zjednoczonych zakaz ten wprowadzono już sześć lat wcześniej [147].

Obecnie głównymi źródłami emisji ołowiu do atmosfery są procesy spalania paliw, przemysł hutniczy, środki transportowe, produkcja materiałów budowlanych, przemysł chemiczny i spalanie odpadów. Przy czym biorąc pod uwagę Polskę udział hutnictwa jest największy i stanowi aż 55% [148].

## 14.2 Sorbenty wykorzystywane do usuwania związków ołowiu

Podczas spalania odpadów zawierających chlor w emitowanych spalinach ołów znajduje się głównie w postaci tlenku PbO i chlorków PbCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>4</sub> a przy dostatecznej ilości siarki również w postaci siarczanu (VI) PbSO<sub>4</sub>. Do usuwania związków ołowiu ze spalin wykorzystywane są różne sorbenty. Jak pokazują przeprowadzone badania (Rysunek 18.) do najbardziej efektywnych sorbentów należą kaolinit, boksyt, krzemionka i tlenek glinu.

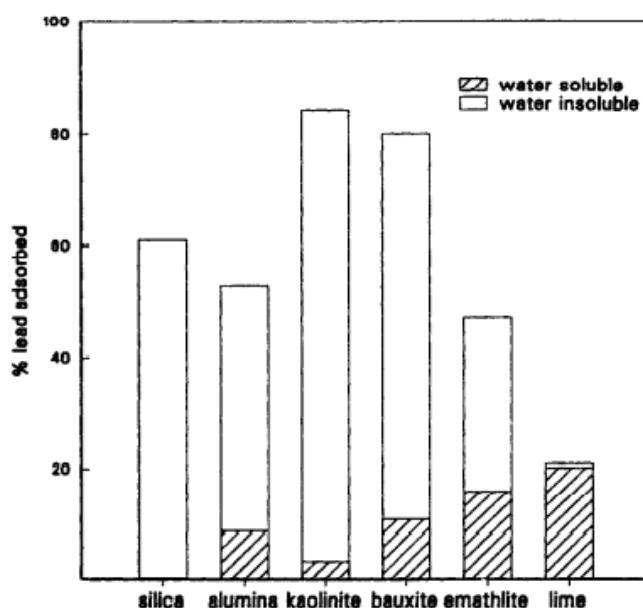
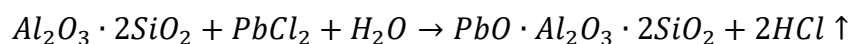


Figure 2. Lead removal efficiencies of various sorbents.

$T = 700^{\circ}\text{C}$   
Source = PbCl<sub>2</sub>

Rysunek 18 Skuteczność usuwania ołowiu przez różne sorbenty [149].

Proces sorpcji przebiegający na kaolinicie można przedstawić za pomocą następującego równania reakcji:



Występujący w powyższym schemacie  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  to metakaolinit powstający w wyniku dehydratacji kaolinitu. Wyniki przeprowadzonych analiz wskazują, że zarówno w przypadku kaolinitu jak i boksytu proces sorpcji przebiega na drodze reakcji chemicznej, a więc chemisorpcji [149].

## 15 Podsumowanie

Gwałtownie postępujący rozwój cywilizacji związany jest nieodłącznie z rozwojem gospodarki. Prężnie działające gałęzie przemysłu paliwowo - energetycznego, elektromaszynowego, metalurgicznego, chemicznego i spożywczego zaspokajają potrzeby ludzkości i stanowią główne źródło dochód każdego państwa. Niestety skutkiem ubocznym intensywnego rozwoju gospodarczego jest zanieczyszczenie i degradacja środowiska naturalnego. Ogromne ilości szkodliwych substancji i związków chemicznych dostają się wraz z odpadami i ściekami do gleb, wód i powietrza narażając zdrowie i życie nie tylko zwierząt i roślin, ale również ludzi. Najpoważniejszymi zanieczyszczeniami ze względu na łatwą i szybką mobilność są zanieczyszczenia powietrza. W wyniku procesów przemysłowych związanych z wydobywaniem i eksploatacją paliw kopalnych, wytwarzaniem energii, działalnością hut, rafinerii i fabryk, a także w wyniku procesów technologicznych uwalniane są do atmosfery gazy odlotowe i spaliny zawierające różnego rodzaju gazowe związki chemiczne oraz cząsteczki stałe. Substancje takie jak tlenki azotu, tlenki siarki i siarkowodór przyczyniają się do powstawania kwaśnych deszczy, powodujących niekorzystne zmiany w ekosystemach związane z zakwaszeniem środowiska wodnego i lądowego. Ponadto emitowane tlenki azotu przyczyniają się do niszczenia warstwy ozonowej. Wraz ze spalinami uwalniane są tak zwane gazy cieplarniane uznawane za główną przyczynę efektu cieplarnianego, związanego z ociepleniem się klimatu. Obecność cząsteczek stałych i pyłu zawieszonego powoduje powstawanie smogu. Gazy odlotowe i spaliny bogate są w związki metali ciężkich takich jak ołów, rtęć, miedź, nikiel czy kadm, które dostając się do organizmu żywego ulegają akumulacji w tkankach i narządach, co skutkuje pogorszeniem stanu zdrowia. Innymi toksycznymi substancjami są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, wśród których występują związki wykazujące działanie rakotwórcze i mutagenne.

Coraz większa świadomość odnośnie szkodliwej działalności człowieka i chęć ratowania środowiska naturalnego przyczyniły się do wprowadzenia szeregu restrykcyjnych norm, dyrektyw i rozporządzeń określających dopuszczalne stężenie substancji szkodliwych emitowanych do atmosfery wraz z gazami odlotowymi. Aby spełnić ściśle określone normy emisji opracowywane i poszukiwane są coraz nowsze i ekonomiczne opłacalne metody oczyszczania spalin. Jednym z najczęściej stosowanych sposobów jest zastosowanie sorbentów. Sorbenty to szeroka grupa materiałów o specyficznych właściwościach wśród których znajdują się materiały naturalnie występujące w przyrodzie a także substancje uzyskane w wyniku syntezy w warunkach laboratoryjnych. Sorbenty charakteryzują się zdolnością do

pochłaniania i zatrzymywania substancji ciekłych i gazowych. Właściwość ta wynika z budowy ich struktury, w której występują liczne wolne przestrzenie i kanały zwane porami.

Uniwersalnymi materiałami sorpcyjnymi wykorzystywanymi na szeroką skalę są węgle aktywne. Charakteryzują się wysoko rozwiniętą powierzchnią właściwą i mikroporowatą strukturą. Pozyskiwane są z różnych materiałów organicznych bogatych w węgiel pierwiastkowy, takich jak węgiel kamienny i brunatny, torf, materiały pochodzenia drzewnego a nawet skóry z owoców cytrusowych i opony samochodowe. Dzięki możliwości modyfikacji powierzchni węgla aktywnych poprzez wprowadzenie różnego rodzaju grup funkcyjnych jak na przykład grupy aminowe, amidowe, karboksylowe, karbonylowe czy fenolowe materiały te stosowane są do adsorbowania różnych gazowych zanieczyszczeń takich jak tlenki azotu, tlenki siarki, siarkowodór, lotne związki organiczne a także związki rtęci. Interesującymi materiałami porowatymi zaliczanymi do węgla aktywnych są nanorurki węglowe, których właściwości również można modyfikować, na przykład w wyniku tak zwanego dekorowania nanocząsteczkami metali takich jak złoto, srebro, platyna.

Szeroko stosowanymi sorbentami są zeolity, czyli uwodnione glinokrzemiany metali I i II grupy układu okresowego. Ta grupa sorbentów podobnie jak węgle aktywne charakteryzuje się porowatą strukturą i obejmuje liczne związki naturalnie występujące w przyrodzie oraz materiały syntetyczne. Opracowywane do tej pory metody i technologie uzyskiwania zeolitów dają możliwość kontroli takich parametrów jak powierzchnia właściwa, stopień porowatości, dystrybucja i rozmiar porów. Umożliwia to otrzymywanie materiałów o sprecyzowanych właściwościach dopasowanych do przewidywanego zastosowania. Materiały te wykorzystywane są do usuwania związków siarki i tlenku węgla (IV).

Rozbudowaną grupę materiałów porowatych, które można odnaleźć w środowisku naturalnym stanowią wapienie. Węglan wapnia występuje w kilku odmianach polimorficznych różniących się budową strukturalną, wśród których wyróżnić można kalcyt, aragonit, waleryt czy trawertyn. Materiały te są powszechnie dostępne, tanie w pozyskiwaniu i wykazują efektywne właściwości sorpcyjne względem tlenków siarki. Do materiałów naturalnych wykorzystywanych w procesach oczyszczania spalin należy także ruda darniowa oraz gleba czerwona zawierające w swoim składzie związki żelaza (III) odpowiedzialne za przebieg procesu chemisorpcji siarkowodoru. Interesującymi sorbentami naturalnymi są również haloizyty. Te glino-krzemowe minerały o budowie warstwowej stanowią główny składnik gleb pochodzenia wulkanicznego i wykorzystywane są do adsorbowania gazowego amoniaku, siarkowodoru, tlenku węgla (IV), a także lotnych związków organicznych.

Szeroko eksploatowaną grupą związków ciesząca się rosnącym zainteresowaniem są struktury metaloorganiczne MOFs zbudowane z centrów metalicznych połączonych organicznymi łącznikami. Liczne związki organiczne oraz metale przejściowe dają nieograniczone możliwości syntezy struktur metaloorganicznych wykazujących szereg zróżnicowanych właściwości takich jak powierzchnia właściwa, rozmiar i rozmieszczenie porów. Dzięki temu MOFs stanowią idealne materiały sorpcyjne wykorzystywane między innymi do adsorpcji tlenu węgla (IV).

Dość powszechnie stosowanymi sorbentami są tlenki metali, wśród których wyróżnić można tlenki glinu, żelaza i manganu. Związki te oraz ich mieszaniny wykorzystywane są głównie do usuwania związków rtęci, kadmu i arsenu.

Poza sorbentami stałymi do oczyszczania spalin i gazów odlotowych stosowane są sorbenty ciekłe, wśród których wymienić można: oleje mineralne i syntetyczne wykorzystywane głównie do adsorbowania lotnych związków organicznych a także monoetanolamine adsorbującą tlenek węgla (IV).

## 16 Bibliografia

- [1] H. Mayer, *Air pollution in cities*, Atmospheric Environment, 33, 24–25, (1999), 4029-4037
- [2] B. Lewandowska-Kaftan, D. Borowska-Mostafa, Dekalog Wiedzy. Ziemia., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008
- [3] S. Solomon, The mystery of the Antarctic Ozone “Hole”, Review of Geophysics, 26, 1(1988), 131-148
- [4] R. R. Dickerson, S. Kondragunta, G. Stenchikov, The Impact of Aerosols on Solar Ultraviolet Radiation and Photochemical Smog, Science, 279 (1997), 827-830
- [5] P. Natkański, Procesy sorpcyjne. Skrypt do ćwiczeń., Kraków 210
- [6] p. W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 2002
- [7] R. Zarzycki, A.Chacuk, M. Starzak „Absorpcja i absorbery”, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 1987
- [8] <https://poznajsubstancje.blogspot.com/> (dostępne online 01.05.2021)

- [9] J. Paciorek, *Materiały porowate – właściwości i zastosowanie*, Instytut Techniki Wydział Matematyczno-Fizyczno-Techniczny Uniwersytetu Pedagogicznego im. K.E.N (2012)
- [10] J. Chodorowski, Z. Salomonowicz, W. Jarosz; *Badanie skuteczności sorbentów*. Skrypt, SGSP, Warszawa 2004
- [11] T. Wilczyński, *Sorbenty. Podział i kryteria doboru.*; Laboratorium Środków Gaśniczych i Sprzętu Podręcznego.
- [12] A. Antkowski, R. Łazaj, M. Poterek, *Zastosowanie sorbentów z popiołów lotnych w sorpcji substancji ropopochodnych w eksperymentach modelowych*; Wydawnictwa AGH, Kraków 2013
- [13] Y. Nosé, P. S. Malchesky *Sorbents in Therapeutic Medicine*, *Artificial Organs* 20-26 (1977)
- [14] Hong-Fei Zhang, Yan-Ping Shi *Pretreatment Properties of CTAB Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Mixed Hemimicelle Sorbents for the Analysis of Herbal Medicine Samples*, *Current Analytical Chemistry*, (2012), 8, 150-158
- [15] P. A. Levashov, O. I. Afanasieva. O. A. Dmitrieva, *Preparation of Affinity Sorbents with Immobilized Synthetic Ligands for Therapeutic Apheresis*, *Biomedical Chemistry*, (2010), 4, 303-307.
- [16] D. Grzywaczewska „*Węgłe aktywne i sorbenty węglowe w ochronie dróg oddechowych*” (2006), 297-303
- [17] J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN, Warszawa 1979
- [18] R. C. Bansal, M. Goyal, *Adsorpcja na węglu aktywnym*, WNT, Warszawa 2009
- [19] G. Gottardi, E. Galli, “*Minerals and rocks. Natural Zeolites*”, Springer-Verlag, Berlin Heiderbelg 1985
- [20] Jens Weitkamp *Zeolites and catalysis*, *Solid State Ionics*, Elsevier, 131 (2000) 175-188
- [21] M. Flanigen, *Introduction To Zeolite Science and Practice*, Chapter 2: *Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspectives*. Elsevier (2001), 12
- [22] L. B. McCusker, C. Baerlocher, *Introduction To Zeolite Science and Practice*, Chapter 3: *Zeolites Structure*. Elsevier (2001), 12

- [23] Wojciech Franus, Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash, Pol. J. Environ. Stud. Vol. 21, No. 2 (2012), 337-343
- [24] R. M. Barrer, E. A. D. White, The hydrothermal chemistry silicates. Part II. Synthetic crystalline sodium alluminosilicates; Jurnal of the Chemical Society, 1561- 1571, 1952
- [25] G. Steenbruggen, G. Hollman, The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products.; Jurnal of Geochemical Exploration, 62, 305-309
- [26] L. Bandura, R. Panek, W. Franus, *Otrzymywanie, właściwości I zastosowanie sorbentów zeolitowych wytwarzanych z popiołów lotnych, Sorbenty Mineralne 9-21, Wydawnictwo AGH (2013)*
- [27] A. Derkowski, W. Franus, E. Beran, A. Czímerová Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis, Powder Technology 166 (2006) 47–54
- [28] W. Franus, M. Wdowin, M. Franus Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash, *Environmental Monitoring and Assessment*, 186, 5721–5729 (2014)
- [29] H. Tanaka, Y. Sakai, R. Hino Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites, *Materials Research Bulletin*, Volume 37, Issue 11, September 2002, Pages 1873-1884
- [30] T. T. Suchecki, T. Wałek, M. Banasik, Fly Ash Zeolites as Sulfur Dioxide Adsorbents, *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 13, No. 6 (2004), 723-727
- [31] X. Querol, N. Moreno, J.C. Uman, Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas, *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 77, (2002), 292-298
- [32] [https://www.aces.pl/4,wegiel\\_aktywny](https://www.aces.pl/4,wegiel_aktywny) (dostępne online dnia 20.05.2021)
- [33] P. Natkański Synteza adsorbentów węglowych. Skrypt do ćwiczeń, Kraków 2010
- [34] D. A. Bell, B.F. Towler, “Coal gasification and its applications”, Elsevier, 2011, 37-39
- [35] P. Nowicki, J. Kaźmierczak – Raźna, R. Pietrzak, Właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne węgli aktywnych otrzymanych przez aktywację skór owoców cytrusowych oraz niskiej jakości węgla brunatnego, *nżynieria i Ochrona Środowiska* 2016, 19(3), 341-352
- [36] C. Dębek, R. Stępkowski, J. Magryta, T. Kondlewski Analiza i zastosowanie stałych produktów niskociśnieniowej pirolizy całych opon samochodowych, *Elastomery* (2009), 24-31

- [37] C. Dębek Właściwości sorbentów węglowych ze zużytych opon samochodowych, Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle (2008)
- [38] J. Gallup, N. Hutson, Getting Mercury Out of Coal Combustion Gases, EPA Region 5 Science Forum 2004
- [39] Lin, H.-Y., Yuan, C.-S., Chen, W.-C. i Hung, C.-H. 2006. Determination of the Adsorption Isotherm of Vapor-Phase Mercury Chloride on Powdered Activated Carbon Using Thermogravimetric Analysis. *J. Air Waste Manage. Assoc.* t. 56, s. 1550–1557.
- [40] Wójtowicz, M.A., Florczak, E., Kroo, E. i Serio, M.A., 2004. Activated Carbon From Waste Tires for Mercury Emissions Control
- [41] M. Kwiatkowski, M. Ziółkowski, J. Milewska – Duda, J.T. Duda, Analiza stosowalności uniwersalnej teorii adsorpcji uniBET do opisu struktury żelu krzemionkowego, *Sorbenty Mineralne*, 269 – 284
- [42] N. Kielcew, Podstawy techniki adsorpcyjnej, WNT, Warszawa (1980)
- [43] M. Olivier, R. Jadot, Adsorption of Light Hydrocarbons and Carbon Dioxide on Silica Gel, *J. Chem. Eng. Data* 1997, 42, 230-233
- [44] M. Adamczyk, K. Kułacz, K. Małycha, M. Pocheć, K. Orzechowski, Haloizyt – naturalny absorber promieniowania elektromagnetycznego, *Wiadomości Chemiczne*, (2019), 73, 297 – 306
- [45] J. Cebula, K. Piotrowski, J. M. Sołtys, Nowa technologia oczyszczania biogazu za pomocą haloizytowych złóż filtracyjnych.
- [46] I. Legocka, E. Wierzbicka, T.M.J. AL-Zahari, O. Osawaru, *Polimery*, 2013, 58, 24
- [47] G. Churchman, T. Davy, L. Aylmore, R. Gilkes, P. Self, *Clay Miner.*, 1995, 30, 89.
- [48] A. Pajdak, N. Skoczylas, A. Szymanek, M. Lutyński, P. Sakiewicz, Sorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on Raw and Calcined Halloysite—Structural and Pore Characterization Study, *Materials*, (2020), 13, 917,
- [49] P. Sakiewicz, J. Cebula, K. Piotrowski, R. Nowosielski, R. Wilk, M. Nowicki, Application of micro- and nanostructural multifunctional halloysite-based sorbents from DUNINO deposit in selected biotechnological processes, *JAMME*, (2015), 69, 2 , 69-78
- [50] Jinsoo Kim, Ilaria Rubino, Joo-Youp Lee, Hyo-Jick Choi, Application of halloysite nanotubes for carbon dioxide capture, *Mat. Res. Express*, (2016), 3



- [51] O.N. Paramonova, E.P. Lysova, N.V. Yudina, *Main Principles of Urban Lands of the Air Basin Ecological Monitoring Organization from Toxic Components of Residue and Exhaust Gases of Stationary Sources by the Example of the City of Rostov-on-Don*, ScienceDirect, (2016), 2013 – 2018
- [52] T. Germanova, A. Kernozhitskaya, *Emissions of exhaust gases and health of the person*, EMMFT (2017)
- [53] M.L. Skryabin, V.A. Likhanov, M.S. Poyarkov, *Comprehensive analysis of exhaust gas toxicity of heat engines and methods for neutralizing nitrogen oxides*, AGRITECH-III-2020, (2020)
- [54] Dyrektywa Rady 91/441/EWG z dnia 26 czerwca 1991 r. dotycząca samochodów osobowych
- [55] Dyrektywa 94/12/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 marca 1994 r dotycząca samochodów osobowych
- [56] Dyrektywa 98/69/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 1998 r., obowiązująca dla wszystkich pojazdów
- [57] Dyrektywa Komisji 2002/80/WE z dnia 3 października 2002 r., obowiązująca dla wszystkich pojazdów
- [58] Rozporządzenie (WE) nr 715/2007 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 czerwca 2007 r. w sprawie homologacji typu pojazdów silnikowych w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń pochodzących z lekkich pojazdów pasażerskich i użytkowych (Euro 5 i Euro 6) oraz w sprawie dostępu do informacji dotyczących naprawy i utrzymania pojazdów
- [59] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 459/2012 z dnia 29 maja 2012 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 715/2007 Parlamentu Europejskiego i Rady oraz rozporządzenie Komisji (WE) nr 692/2008 w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń pochodzących z lekkich pojazdów pasażerskich i użytkowych (Euro 6)
- [60] S. Day, N.S. Mehta, *Automobile pollution control using catalysis*, Resources, Environment and Sustainability, (2020), 2
- [61] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 b w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Dz.U. Nr 217, poz. 1833.

- [62] Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie nr 1907/2006 (rozporządzenie GHS), (Dz.Urz. Unii Europejskiej z dnia 31 grudnia 2008 r.
- [63] Dz. U. 2014. 817, Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 6 czerwca 2014r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy
- [64] J. Stetkiewicz, *Siarkowodór. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego*, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy (2011), 97-117
- [65] K. Czachor, P. Chudy, *Poradnik metodyczny w zakresie PRTR dla instalacji spalania paliw*.
- [66] Norma PN-EN 12341:2014 Powietrze atmosferyczne – Standardowa grawimetryczna metoda pomiarowa do określenia stężeń masowych frakcji PM10 lub PM2,5 pyłu zawieszonego
- [67] A. Hys, J. Dumańska, K. Tworek, *Stężenie pyłów zawieszonych PM10 w Polsce w 2015 roku – porównanie danych z serwisu CAMS programu Copernicus z danymi Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska*, Metrologia i Probiernictwo – Biuletyn Głównego Urzędu Miar (2018)
- [68] A. Król, J. Holewa, *Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w biogazie*, Nafta-Gaz (2012), 1135-1139
- [69] B. Kołodziej, *Śląskie poszukiwania równowagi. Zieleń województwa śląskiego na tle innych województw*, Edukacja dla bezpieczeństwa, (2018), 273-285
- [70] Rutkowska, M., Chmielarz, L., Macina, D., Piwowarska, Z., Dudek, B., Adamski, A., Witkowski, S., Sojka, Z., Obalová, L., Van Oers, C.J., Cool, P., *Applied Catalysis B: Environmental* 146 (2014) 112-122
- [71] Ziółek M., Nowak, I., *Kataliza heterogeniczna. Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań (1999) Rozdział 4.3.
- [72] Singh, S., Elumalai, S.P., Pal, A.K., *Science of the Total Environment* 563-564 (2016) 293- 301

- [73] Z. Kłapyta, *Nanosorbenty – stan obecny i perspektywy*, Sorbenty Mineralne, Wydawnictwa AGH, Kraków 2013, 215-224
- [74] R.Q. Long, R.T. Yang, *Carbon Nanotubes as a Superior Sorbent for Nitrogen Oxides*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 20, 4288–4291
- [75] C.F. Cullis, M. M. Hirschler, Atmospheric sulphur: Natural and man-made sources; *Atmospheric Environment*, 14 (1980) 1263-1278
- [76] V. Vestreng, G. Myhre, H. Fagerli, Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 7 (2007) 3663-3681
- [77] Stoddard, J. L., Jeffries, D. S., Lukewille, A., Clair, T. A., Dillon, Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe, *Nature*, 401(6753), 575–578, 1999
- [78] S. Jasieńko, *Chemia i fizyka węgla*, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1995
- [79] E. Szmigielska, M. Głomba, *Zastosowanie sorbentów wapniowych w technologiach odsiarczania spalin kotłowych*, *Sorbenty Mineralne*, Wydawnictwa AGH, (2013), 483-497
- [80] A. Szymanek, *Odsiarczanie spalin metodami suchymi*, Projekt „Plan rozwoju Politechniki Częstochowskiej” finansowany z Europejskich Funduszy Społecznych
- [81] Calcite Mineral Data <http://www.webmineral.com/data/Calcite.shtml#.YMh76PJxdPZ> (dostępne online 10.06.2021)
- [82] D.L Graf, *Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates*, *American Mineralogist* (1961), 46, 1283-1316
- [83] Valerite: Mineral Information, data and localities, dostępne online 15.06.21: <https://www.mindat.org/min-4161.html>
- [84] J. Pinińska, A. Bobrowska, C. Pamukcu, *Laboratoryjne badania procesu deterioracji trawertynowych elementów konstrukcyjnych*, *Przegląd Geologiczny*, (2010), 58, 879-885
- [85] A. Szymanek, *Trawertyn w odsiarczaniu spalin*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, (2006), 273-285
- [86] N. Lysek, *Sorbenty do odsiarczania gazów. Produkcja i zastosowanie*, Opolwap S.A., Tarnów Opolski 1997

- [87] E. Gawęda, *Tlenek magnezu – metoda oznaczania*, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, (2010), 63, 221-226
- [88] T. Ciach, T. Pencala, *Zależność własności tlenku magnezowego od warunków jego otrzymywania*, *Annales UMCS, Lublin* (1968), 23, 31-38
- [89] M. Wiśniewski, J. Ciecieląg, *Analiza niesprawności urządzeń odsiarczania*, (2018), 706-714
- [90] M. Plaskacz-Dziuba, R. Buczkowski, B. Igliński, M. Cichosz, P. Dziuba, *Analiza fizykochemiczna odpadu z instalacji odsiarczania spalin metodą półsuchą z elektrociepłowni przemysłowej w Janikowie*, *Inżynieria Ekologiczna*, (2014), 38, 91-105
- [91] H. Jabłońska, *Odsiarczanie spalin*, (2016), artykuł dostępny online 10.06.2021
- [92] F.F Hill, J. Zank, *Flue gas desulphurization by spray dry absorption*, *Chemical Engineering and Processing* (2000), 39, 45–52
- [93] M. Kupczewska-Dobecka, *Wodorotlenek wapnia*, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, (2013), 77, 11-127
- [94] J. Surgiewicz, *Wodorotlenek wapnia. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy*, (2019), 100, 139-150
- [95] A. Rzepecka-Skrzat, *Suche metody odsiarczania spalin*, *Ochrona Środowiska*, (1997), 39-43
- [96] J. Stetkiewicz, *Siarkowodór. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego*, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy (2011), 97-117
- [97] B. Uliasz – Misiak, *Ryzyko środowiskowe związane z eksploatacją złóż węglowodorów zawierających siarkowodór*, *Annual Set The EnvironmentProtection*, (2015), 17, 1498-1511
- [98] Jing ping Zhang, Young Sun, Meng Wai Woo, Lian Zhang, Kang Zhen Xu, *Preparation of steam activated carbon from black liquor by flue gas precipitation and its performance in hydrogen sulfide removal: Experimental and simulation works*, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2016), 59, 395-404
- [99] Ali Mohamadalizadeh, Jafar Towfighi, Alimorad Rashidi, Ali Mohajeri, Mohamadmehdi Golkar, *Modification of Carbon Nanotubes for H<sub>2</sub>S Sorption*, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2011), 50, 8050–8057

- [100] Suho Kim, Nishesh Kumar Gupta, Jiyeol Bae, Kwang Soo Kim, Fabrication of coral-like  $Mn_2O_3/Fe_2O_3$  nanocomposite for room temperature removal of hydrogen sulfide, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2021), 3, 9
- [101] G. Rzepa, T. Bajda, T. Ratajczak, B. Kłojzy-Karczmarczyk, J. Mazurek, Możliwości wykorzystania rud darniowych jako sorbentów metali ciężkich, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* (2005), 32
- [102] H. Cybulska, K. Gaj, F. Knop, M. Steininger, Badania sorpcji siarkowodoru zawartego w biogazie na uaktywnionej rudzie darniowej, (2008), 55-58
- [103] T.H. Ko, H. Chu, Spectroscopic study on sorption of hydrogen sulfide by means of red soil, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2005), 61, 9, 2253-2259
- [104] Tzu -Hsing Ko, Hsin Hu, Lung-Kai Chaung, The sorption of hydrogen sulfide from hot syngas by metal oxides over supports, *Chemosphere* (2005), 58, 4, 467-474
- [105] B. Uliasz-Misiak, *Wpływ geologicznego składowania  $CO_2$  na środowisko*, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, (2011), 27, 129-143
- [106] S. Gumuła, M. Piaskowska, *Emisja dwutlenku węgla a zagrożenie efektem cieplarnianym*, *Polityka Energetyczna*, (2009), 12, 185-191
- [107] S. Gierlotka, *Wpływ dwutlenku węgla wytwarzanego z kopalni energetycznych na efekt cieplarniany – prawda i mity*, *Napędy i Sterowanie*, (2020), 6, 28-29
- [108] Hong-Cai, Joe Zhou, Susumu Kitagawa, Metal-Organic Frameworks (MOFs), *Chem. Soc. Rev.* (2014), 43, 5415-5418
- [109] J. Beniek, J. Majchrzak-Kucęba, Właściwości adsorpcyjne struktur metaloorganicznych względem  $CO_2$ , *Sorbenty Mineralne*, Wydawnictwa AGH, Kraków 2013, 73-82
- [110] Informacje udostępnione przez firmę Chem Distribution, dostępne online: 15.06.21r.: <https://chem-distribution.nl/pl/services/monoetyloamina-mea/>
- [111] D. Aaron, C. Tsouris, *Separation of  $CO_2$  from Flue Gas: A Review*, *Separation Science and Technology* (2011), 40:1-3, 321-348
- [112] Yafei Guo, Chang Tan, Peng Wang, Jian Sun, Weiling Li, Chuanwen Zhao, Ping Lu, *Magnesium-based basic mixtures derived from earth-abundant natural minerals for  $CO_2$  capture in simulated flue gas*, *Fuel* (2019), 243, 298-305

- [113] Chaouki Sadika, Omar Mouddenb, Abdselam El Bouari, Iz-Eddine El Amrani, *Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite*, Journal of Asian Ceramic Societies (2016), 4, 291-233
- [114] Mineral Data, informacje dostępne online 18.06.21: <http://webmineral.com/data/Hydromagnesite.shtml#.YNBeqRFxdPY>
- [115] John F.W. Bowles, *Encyclopedia of Geology (Second Edition)*, 2021
- [116] A. Nolepa, G. Siemiątkowski, *Analiza pomiarów emisji NH<sub>3</sub> i LZO w trakcie doświadczonego suszenia paliw alternatywnych z odpadów innych niż niebezpieczne*, Prace ICiMB (2017), 41-51
- [117] M. Mazur, R. Oleniacz, M. Bogacki, *Przebieg zmienności stężeń wybranych zanieczyszczeń w gazach odlotowych z procesu mokrego gaszenia koksu*, Inżynieria Środowiska (2002), 209-222
- [118] M. Marszałek M. Banach, Z. Kowalski, *Wpływ gnojowicy na środowisko naturalne – potencjalne zagrożenia*, JEcolHealth (2011), 15, 66-70
- [119] W. Krawczyk, J. Walczak, *Potencjał biogeny obornika jako źródło emisji amoniaku i zagrożenia środowiska*, Rocz. Nauk. Zoot. (2010), 37, 187–193
- [120] S. M. Tarkowscy, *Amoniak. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, (2003), 5-32
- [121] M. V. Ramlogan, D. A. Arrue, A. A. Rouff, *Evaluation of heat-treated struvite as a non-conventional sorbent for ammonia gas using STA-PTA-FTIR*, Manuscript, (2018),
- [122] P. Wolkoff, *Volatile Organic Compounds. Sources, Measurements, Emissions, and the Impact on Indoor Air Quality*, Indoor Air (1995), 3, 9-73
- [123] K. Rumchev, H. Brown, J. Spickett, *Volatile Organic Compounds: Do they present a risk to our health?*, Freund Publishing House Limited (2007), 22, 67-82
- [124] Dyrektywa 2010/75/UE – dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych – zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola (Dz. U. UE L 334 z 17.12.2010 str. 17)
- [125] Dyrektywa 2004/42/WE – dyrektywa 2004/42/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz produktach do

odnawiania pojazdów, a także zmieniająca dyrektywę 1999/13/WE (Dz. Urz. UE L 143 z 30.04.2004, str. 87, z późn. zm.; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 8, str. 376)

[126] Dyrektywa 2001/81/WE – dyrektywa 2001/81/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2001 r. w sprawie krajowych poziomów emisji dla niektórych zanieczyszczeń powietrza (Dz. Urz. UE L 309 z 27.11.2001, str. 22; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 6, str. 320)

[127] Ustawa o systemie zarządzania emisjami – ustawa z dnia 17 lipca 2009 r. o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji (Dz. U. Nr 130, poz. 1070, z późn. zm.)

[128] Materiał dotyczący regulacji oraz wymagań w zakresie bilansowania emisji Niemetanowych Lotnych Związków Organicznych (NMLZO), Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, Warszawa 2012

[129] M. Kargula, J. Warchoń, Sorpcja lotnych związków organicznych na materiałach ilastych, JCEEA (2014), 135-147

[130] B. Ambrożek, *Usuwanie i odzyskiwanie lotnych związków organicznych z gazów odlotowych w instalacji adsorpcyjnej TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji.*

[131] K.Gaj, H. Cybulska, *Usuwanie związków chloroorganicznych metodą absorpcji w olejach*, Skrypt, Ofic. Wyd. Pwr. (2000), 59-76

[132] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2002, tom 2

[133] M. Cyran, *Wpływ środowiskowego narażenia na rtęć na funkcjonowanie organizmu człowieka*, Environmental Medicine (2013), 16, 3, 55-58

[134] B. Gworel, J.Rateńska, *Migracja rtęci w układzie powietrze-gleba-roślina*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych (2009), 41, 614-623

[135] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (Dyrektywa 2010/75/UE, tzw. „Dyrektywa IED”)

[136] Decyzja wykonawcza Komisji z dnia 26 marca 2013 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT), zgodnie z dyrektywą Parlamentu

Europejskiego i Rady 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych, w odniesieniu do produkcji cementu, wapna i tlenku magnezu (dokument nr C(2013) 1728).

[137] I. Marnane, *Mercury: a persistent threat to the environment and people's health*, European Environment Agency (2018), (dostępne online 10.06.2021)

[138] E. Głodek-Bucyk, F. Sładeczek, W. Kalinowski, *Biowęgiel jako sorbent do redukcji rtęci z gazów odlotowych*, Praca ICiMB (2017), 29, 26-35

[139] A. Kabata-Pendias, *Biogeochemia rtęci w różnych środowiskach. Rtęć w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne*, Ossolineum (1992) 7–18

[140] E.J. Granite, H.W. Pennline, R.A. Hargis, *Novel sorbents for mercury removal from flue gas*, Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 1020-1029

[141] R. Dumarey, R. Dams, J. Hoste, *Comparison of the Collection and Desorption Efficiency of Activated Charcoal, Silver, and Gold for the Determination of Vapor-Phase Atmospheric Mercury*. Anal. Chem. (1985), 57, 2638.

[142] A. Skoczyńska, *Arsen w środowisku człowieka*, environmental Medicine (2018), 21, 7-19

[143] Encyklopedia Mineralów, dostępne online 12.06.2021r.: [http://w.redbor.pl/uklad\\_okresowy/0\\_arsen.htm](http://w.redbor.pl/uklad_okresowy/0_arsen.htm)

[144] A. Skoczyńska, A. Wojakowska, B. Turczyn, J. Banaś, B. Ścieszka, Piotr Banaś, M. Skoczyńska, *Zdrowotne skutki zanieczyszczenia środowiska arsenem*, Environmental Medicine (2018), 21, 3, 34-42

[145] M. Diaz-Somoano, M. A. López-Antón, M. R. Martínez-Tarazona, *Retention of arsenic and selenium during hot gas desulphurisation using metal oxide sorbents*, Energy Fuels (2004), 18, 5, 1238–1242

[146] K. Sowa-Lewandowska, *Wpływ metali ciężkich na organizmy żywe*, artykuł dostępny online 10.06.21r.: <http://laboratoria.net/artukul/12107.html>

[147] P. Ćwik, *Polska jest największym emitentem ołowiu, kadmu i rtęci w Europie*, (2019), artykuł dostępny online 10.06.2021r.: <https://smoglab.pl/polska-jest-najwiekszym-emitentem-olowiu-kadmu-i-rteci-w-europie/>

[148] S. Hławiczka, *Główne kategorie emisji metali ciężkich do powietrza w Polsce*, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, (2003), 37, 99-107



[149] M. Uberoi, F. Shadman, *Sorbents for removal of lead compounds from hot flue gases*, AIChE Journal (1990), 36, 307-309

## 17 Spis ilustracji

Rysunek 1 Schemat procesów sorpcyjnych: adsorpcja (po lewej), absorpcja (po prawej) [8].	8
Rysunek 2 Podział sorbentów [10].	9
Rysunek 3 Zeolit typu A [22].	14
Rysunek 4 Zeolit typu X [22].	15
Rysunek 5 Ilość zaadsorbowanego SO <sub>2</sub> przez analizowane zeolity [30].	16
Rysunek 6 Struktura węgla aktywnego [32].	17
Rysunek 7 Struktura haloizytu [49].	21
Rysunek 8 Struktura kalcytu [82].	29
Rysunek 9 Struktura aragonitu [80].	30
Rysunek 10 Struktura waterytu. Rzut w kierunku y [83].	30
Rysunek 11 Wzrost zawartości dwutlenku węgla w atmosferze ziemskiej na przestrzeni ostatnich dwustu lat [105].	38
Rysunek 12 Wzór półstrukturalny monoetanolaminy.	39
Rysunek 13 Struktura brucytu, rzut w kierunku z [113].	41
Rysunek 14 Udział poszczególnych sektorów w krajowej emisji niemetanowych lotnych związków organicznych NMLZO pochodzenia antropogenicznego [126].	46
Rysunek 15 Porównanie efektywności sorpcji o-ksylenu na niemodyfikowanych materiałach sorpcyjnych [129].	47
Rysunek 16 Porównanie efektywności sorpcji n-heksanu i trimetyloaminy [129].	48
Rysunek 17 Schemat ilustrujący obieg rtęci w środowisku naturalnym [138].	51
Rysunek 18 Skuteczność usuwania ołowiu przez różne sorbenty [149].	57