

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie  
Wydział Energetyki i Paliw



Energetyka, Paliwa i Środowisko 2019

Książka abstraktów

Kraków, 18 października 2019

## **Energetyka, Paliwa i Środowisko 2019**

AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW

Edytor:  
Bogdan Samojeden

Copyright by AGH Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie  
Wydział Energetyki i Paliw  
al. A. Mickiewicza 30  
30-059 Krakow

ISBN 978-83-948318-3-7

## **Komitet Naukowy**

prof. dr hab. inż. Wojciech Suwała

prof. dr hab. Leszek Czepirski

prof. dr hab. Andrzej Czerwiński

prof. dr hab. inż. Janina Milewska-Duda

prof. dr hab. inż. Wojciech Nowak

dr hab. inż. Magdalena Dudek, prof. AGH

dr hab. Monika Motak, prof. AGH

dr hab. inż. Andrzej Strugała, prof. AGH

dr hab. inż. Dariusz Więclaw, prof. AGH

dr hab. Katarzyna Zarębska, prof. AGH

dr hab. inż. Piotr Burmistrz

dr hab. Michał Mosiałek

**Komitet Organizacyjny**

prof. dr hab. inż. Wojciech Suwała – Przewodniczący

dr hab. inż. Piotr Burmistrz – Z-ca Przewodniczącego

dr hab. inż. Magdalena Dudek, prof. AGH

dr hab. Monika Motak, prof. AGH

dr hab. Katarzyna Zarębska, prof. AGH

dr hab. Danuta Olszewska

dr inż. Grzegorz Jodłowski

dr inż. Krzysztof Kogut

dr inż. Bogdan Samojedon

dr inż. Magdalena Gazda-Grzywacz

mgr inż. Leszek Stępień

mgr inż. Jakub Szczurowski

mgr inż. Wioletta Więclaw

Iwona Pawłowska

**Recenzenci**

dr hab. inż. Magdalena Dudek, prof. AGH

dr hab. Monika Motak, prof. AGH

dr hab. Katarzyna Zarębska, prof. AGH

dr inż. Paweł Baran

dr Joanna Gościańska

dr inż. Bogdan Samojedon

## Spis abstraktów

ZASTOSOWANIE MCM-41 Z POPIOŁÓW LOTNYCH JAKO NOŚNIKÓW W PROCESIE SELEKTYWNEJ REDUKCJI KATALITYCZNEJ Paweł Baran, Bogdan Samojedon, Monika Motak, Katarzyna Zarębska .....	8
MODYFIKOWANY WĘGIEL AKTYWNY JAKO KATALIZATOR DO SELEKTYWNEJ REDUKCJI TLENKÓW AZOTU AMONIAKIEM Anna Białas, Joanna Szlendak, Cezary Czosnek, Monika Motak.....	9
ADSORPCYJNY PROCES DO WZBOGACANIA GAZÓW O NISKIEJ ZAWARTOŚCI METANU Ewelina Brodawka, Mieczysław Bałys, Leszek Czepirski, Jakub Szczurowski .....	10
ZASTOSOWANIE PROCESÓW ADSORPCYJNYCH W USUWANIU RTĘCI Z GAZÓW ODLOTOWYCH Leszek Czepirski, Katarzyna Zarębska, Mieczysław Bałys, Ewelina Brodawka, Magdalena Gazda-Grzywacz, Jakub Szczurowski .....	11
ZRÓŻNICOWANIE PRZEBIEGU NISKOCIŚNIENIOWEJ SORPCJI CO <sub>2</sub> I CH <sub>4</sub> NA LITOTYPACH WĘGLA KAMIENNEGO Katarzyna Czerw, Paweł Baran, Katarzyna Zarębska, Magdalena Gazda-Grzywacz, Natalia Czuma, Jakub Szczurowski.....	12
SYNTEZA ZEOLITÓW Z POPIOŁÓW LOTNYCH – MODYFIKACJA PARAMETRÓW SYNTEZY Natalia Czuma, Wojciech Franus, Katarzyna Zarębska, Paweł Baran .....	13
BADANIA SORPCJI ETANU, ETYLENU, PROPANU, PROPYLENU NA PRÓBKACH WĘGLI KAMIENNYCH Agnieszka Dudzińska, Janusz Cygankiewicz .....	14
ADSORPCJA BENZOKAINY NA POWIERZCHNI UPORZĄDKOWANYCH MEZOPOROWATYCH WĘGLI WZBOGACONYCH AZOTEM Aleksander Ejsmont, Aleksandra Galarada, Joanna Gościańska .....	15
ZASTOSOWANIE MEZOPOROWATYCH WĘGLI MODYFIKOWANYCH MOCZNIKIEM W PROCESACH USUWANIA BARWNIKÓW AZOWYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH Aleksandra Galarada, Aleksander Ejsmont, Joanna Gościańska .....	16
EMISJE GAZÓW CIEPLARNIANYCH PRZY PRODUKCJI SORBETU WĘGLOWEGO W WARUNKACH KRAJOWYCH Magdalena Gazda-Grzywacz, Piotr Burmistrz, Katarzyna Czerw, Natalia Czuma, Katarzyna Zarębska .....	17
CERAMICZNE PRZEWODNIKI ZAWIERAJĄCE BA <sub>1+x</sub> CE <sub>0,9</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub> X=1,0÷1,1 – OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH POD KĄTEM ZASTOSOWANIA W OGNIWACH PALIWOWYCH ZASILANYCH GAZEM PROCESOWYM BOGATYM W WODÓR Milena Kosim, Bartłomiej Lis, Magdalena Dudek .....	18
TECHNOLOGIA PALIW I BIOPALIW CIEKŁYCH Marek Lewandowski, Rafał Janus, Mariusz Wądrzyk .....	19
MECHANIZM REDUKCJI TLENU NA ŻŁOTEJ MIKRO-ELEKTRODZIE W OGNIWIE PALIWOWYM Z ELEKTROLITEM ZE STAŁEGO TLENU Michał Mosiałek, Grzegorz Mordarski, Paweł Nowak .....	20

## **Energetyka, Paliwa i Środowisko 2019**

AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW

MORFOLOGIA PROSZKÓW SIC WYTWORZONYCH Z NANOWĘGLI OTRZYMANYCH METODĄ SYNTEZY AEROZOLOWEJ Honorata Osip, Paulina Baran, Jerzy F. Janik, Cezary Czosnek.....	21
WPŁYW GOSPODARKI ODPADAMI WYDOBYWCZYMI POCHODZĄCYMI Z POSZUKIWANIA WĘGLOWODORÓW ZE ŹŁÓŻ NIEKONWENCJONALNYCH NA ŚRODOWISKO PRZYRODNICZE W POLSCE Justyna Pyssa .....	22
ODPADY PRZEMYSŁOWE W GOSPODARCE OBIEGU ZAMKNIĘTEGO Justyna Pyssa .....	23
ZRÓWNOWAŻONA GOSPODARKA ODPADAMI NIEBEZPIECZNYMI W POLSCE Justyna Pyssa .....	24
WĘGLE AKTYWNE MODYFIKOWANE ZWIĄZKAMI AZOTU JAKO KATALIZATORY W PROCESACH DENO <sub>x</sub> Bogdan Samojedem .....	25
CENOSFERY MODYFIKOWANE KOBALTEM JAKO KATALIZATORY W REAKCJI SELEKTYWNEJ REDUKCJI KATALITYCZNEJ NO AMONIAKIEM Bogdan Samojedem, Joanna Kowal, Paulina Summa, Monika Motak .....	26
WPŁYW CZASU SYNTEZY NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE CE/ZR-UIO-66 Michalina Stawowy, Paulina Jagódka, Agata Łamacz .....	27
CZY CO <sub>2</sub> MOŻE BYĆ UŻYTECZNY? ASPEKTY TECHNICZNE, EKONOMICZNE I PRAWNE Adam Smoliński, Małgorzata Magdziarczyk .....	28
PORÓWNANIE SKŁADU FAZOWEGO MIESZANYCH TLENKÓW OTRZYMANYCH ALTERNATYWNYMI METODAMI Paulina Summa, Bogdan Samojedem, Monika Motak .....	30
ROLA MIEDZI W TLENKACH POCHODZENIA HYDROTALKITOWEGO JAKO KATALIZATORÓW W REAKCJI SELEKTYWNEJ REDUKCJI KATALITYCZNEJ TLENKÓW AZOTU AMONIAKIEM (NH <sub>3</sub> -SCR) Agnieszka Szymaszek, Bogdan Samojedem, Monika Motak.....	31
DEZAKTYWACJA KOMERCYJNYCH KATALIZATORÓW WANADOWYCH Maciej Żyrkowski, Krzysztof Szczepanek, Bogdan Samojedem, Monika Motak .....	32

## **Zastosowanie MCM-41 z popiołów lotnych jako nośników w procesie selektywnej redukcji katalitycznej**

Paweł Baran, Bogdan Samojedem, Monika Motak, Katarzyna Zarębska

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: pawel.baran@agh.edu.pl (P. Baran)

Celem pracy było wykonanie syntezy mezoporowatych sit molekularnych typu MCM-41 z popiołów lotnych, oraz zastosowanie ich jako nośników w selektywnej redukcji katalitycznej do usuwania NO<sub>x</sub>.

Surowcem do syntezy sita był popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennego, pobrany z jednej z polskich elektrociepłowni. Pierwszym etapem syntezy była ekstrakcja krzemu i glinu. Drugim etapem była właściwa synteza z wykorzystaniem jako surfaktantu bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB). Ekstrakcję Si i Al z popiołu lotnego wykonano dwoma metodami: metodą fuzji oraz wykorzystano ciekłą pozostałość po syntezie zeolitów metodą hydrotermalną [Czuma et al. 2019]. Na bazie każdego z ekstraktów wykonano syntezy przy zmiennej wartości pH. Materiał mezoporowaty zidentyfikowano w preparatach otrzymanych z przesącza po reakcji hydrotermalnej.

Na tak otrzymane próbki sita MCM-41 naniesiono jony Cu(II) i Co(II) metodą opisaną w [Samojedem et al. 2019]. Otrzymany w ten sposób materiał katalityczny przetestowano w reakcji redukcji tlenku azotu (II) amoniakiem wg procedury opisanej w [Motak et al. 2015]. Badania wykazały, że próbka katalizatora dotowana Cu(II) cechowała się dużą stabilnością termiczną oraz stopniem konwersji tlenku azotu (II) rzędu 70%.

Praca została sfinansowana ze środków statutowych Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk im. Jerzego Habera

Czuma N., Baran P., Franus W., Zabierowski P., Zarębska K., 2019. Synthesis of zeolites from fly ash with the use of modified two-step hydrothermal method and preliminary SO<sub>2</sub> sorption tests. *Adsorption Science&Technology*; 37(1-2), 61-76.

Motak M., Kuterasiński Ł., Da Costa P., Samojedem B., 2015. Catalytic activity of layered aluminosilicates for VOC oxidation in the presence of NO<sub>x</sub>. *Comptes Rendus Chimie*; 18(10), 1106–1113.

Samojedem B., Drużkowska J., Duraczyńska D., Poddębniak M., Motak M., 2019. Use of iron and copper-promoted cenospheres as catalysts in the selective catalytic reduction of nitrogen(II) oxide with ammonia. *Przemysł Chemiczny*, 98, 541-545.



## **Modyfikowany węgiel aktywny jako katalizator do selektywnej redukcji tlenków azotu amoniakiem**

Anna Białas, Joanna Szlendak, Cezary Czosnek, Monika Motak

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: anbialas@agh.edu.pl (A. Białas)

Tlenki azotu (NO<sub>x</sub>) są jednym z głównych zanieczyszczeń powietrza tworzącym się podczas spalania paliw. Ze stacjonarnych źródeł emisji usuwa się je w procesie selektywnej redukcji katalitycznej (ang. SCR) amoniakiem [Gomez-Garcia et al. 2005]. Technologia ta stosuje jako katalizator układ tlenkowy zawierający wanad. Katalizator ten osiąga maksymalną aktywność powyżej 300°C. Niskotemperaturowe kontakty – efektywne w 200°C, wciąż wymagają opracowania. Materiały węglowe po ich funkcjonalizacji grupami zawierającymi tlen i azot oraz po promowaniu metalami przejściowymi są takimi katalizatorami, a węgiel aktywny (ang. AC) jest najtańszym z nich [Grzybek et al. 2008].

Celem prezentowanej pracy była funkcjonalizacja AC grupami zawierającymi tlen i azot oraz wybór metalu przejściowego, który zapewni najlepszą aktywność katalityczną, selektywność i stabilność termiczną w redukcji tlenków azotu amoniakiem.

Węgiel aktywny typu N/m (Gryfskand, Hajnówka) traktowano kwasem azotowym, a następnie nanoszono mocznik, który rozkładano termicznie. Tak otrzymane próbki impregnowano roztworami azotanów Co, Cu lub Ag, aby w wyniku kalcynacji otrzymać katalizatory o 3% zawartości metalu. Uzyskane preparaty poddano testom katalitycznym oraz określono ich właściwości teksturalne, strukturalne i chemiczne.

Zbadano, że promowanie materiału węglowego miedzią zapewnia najwyższą aktywność katalityczną w SCR NO, srebro zaś poprawia stabilność termiczną.

Badania sfinansowano z Subwencji Badawczej AGH nr 16.16.210.476.

Gomez-Garcia M.A., Pitchon V., Kiennemann A. (2005). Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO<sub>x</sub> abatement by using sorbing catalytic materials, *Env. Intern.* 31, 445– 467.

Grzybek T., Klinik J., Motak M. & Papp H. (2008). Nitrogen-promoted active carbons as catalytic supports 2. The influence of Mn promotion on the structure and catalytic properties in SCR, *Catal. Today* 137, 235–241.

## **Adsorpcyjny proces do wzbogacania gazów o niskiej zawartości metanu**

Ewelina Brodawka, Mieczysław Bałys, Leszek Czepirski, Jakub Szczurowski

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: brodawka@agh.edu.pl (E. Brodawka)

Wzrastająca emisja do atmosfery gazów o niskiej koncentracji metanu stanowi poważny problem zarówno w Polsce jak i na świecie. Wychwytywanie, utylizacja i gospodarcze wykorzystanie metanu z powietrza wentylacyjnego, to najbardziej skuteczne środki prowadzące do zmniejszenia emisji metanu z sektora górniczego [Lia et al. 2012], który rocznie dostarcza do atmosfery około 600 mln m<sup>3</sup> praktycznie niezagospodarowanego metanu [Nawrat et al. 2009].

Metan z powietrza wentylacyjnego (ang. Ventilation Air Methane, VAM) to metan, który nie ujęty przez system odmetanowania kopalń węgla kamiennego miesza się z powietrzem kopalnianym tworząc mieszaninę metanowo - powietrzną o stężeniu metanu nie przekraczającym 0,5% obj. Podstawowym warunkiem jaki musi być spełniony, aby w sposób efektywny i ekonomiczny zagospodarować omawiane gazy kopalniane, jest zwiększenie stężenia metanu do poziomu 1 - 2% obj. [Nawrat et.al. 2009].

W pracy przeanalizowano sposób realizacji adsorpcyjnego procesu wzbogacania gazów o niskiej zawartości metanu w zmiennociśnieniowym cyklu adsorpcyjno – desorpcyjnym PSA (Pressure Swing Adsorption). Omówiono kryteria doboru adsorbentów węglowych do zastosowanego procesu.

Lia Y., Mengb Y., Liuc Y., Yangd X., Zhange C., 2012. A Novel VPSA Process for Ventilation Air Methane Enrichment by Active Carbon. *Advanced Materials Research*, 479–481, 648–653.

Nawrat S., Kuczera Z., Łuczak R., Życzkowski P., Napieraj S., Gatnar K., 2009. Utylizacja metanu z pokładów węgla w polskich kopalniach podziemnych, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne - AGH, Kraków.

## **Zastosowanie procesów adsorpcyjnych w usuwaniu rtęci z gazów odlotowych**

Leszek Czepirski, Katarzyna Zarębska, Mieczysław Bałys, Ewelina Brodawka, Magdalena Gazda-Grzywacz, Jakub Szczurowski

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: szczurow@agh.edu.pl (J. Szczurowski)

Ograniczenie emisji metali ciężkich do środowiska jest istotnym problemem zarówno z naukowego, technologicznego i ekologicznego punktu widzenia. Według amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (U.S. Environmental Protection Agency), rtęć i jej związki należą do szczególnie niebezpiecznych zanieczyszczeń środowiska (HAPs-Hazardous Air Pollutants) (States, 1999).

Krajami, o największej całkowitej emisji rtęci do powietrza w Unii Europejskiej, są Polska i Niemcy. Emisje te wynoszą odpowiednio 9,58 Mg w przypadku Polski i 9,36 Mg w przypadku Niemiec (EEA, 2019). Wynika to z faktu, iż kraje te opierają swoją produkcję energii elektrycznej głównie na spalaniu węgla kamiennego lub brunatnego zawierającego rtęć. Należy zauważyć jednak, iż w Unii Europejskiej emisja rtęci w porównaniu z rokiem bazowym (1990) została zredukowana o 70% i ciągle maleje.

Zastosowanie procesów adsorpcyjnych, w tym iniekcji pylistego sorbentu do strumienia gazów odlotowych, stanowi jedno z najprostszych i najbardziej skutecznych rozwiązań kontroli emisji rtęci dla sektora energetycznego. Omówiono również możliwości zastosowania nowych nanoporowatych materiałów o niskim śladzie węglowym do usuwania rtęci.

Praca sfinansowana z Subwencji Badawczej AGH 16.16.210.476

EEA. (2019). *European Union emission inventory report 1990-2017*. <https://doi.org/10.2800/78220>  
States, U. (1999). EPA Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, (June).

## **Zróźnicowanie przebiegu niskociśnieniowej sorpcji CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> na litotypach węgla kamiennego**

Katarzyna Czerw, Paweł Baran, Katarzyna Zarębska, Magdalena Gazda-Grzywacz, Natalia Czuma, Jakub Szczurowski

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: kczerw@agh.edu.pl (K. Czerw)

Poszukiwanie powiązań między przebiegiem niskociśnieniowej sorpcji gazów CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>, a właściwościami węgla kamiennego jest istotne zarówno ze względu na możliwość uzyskania danych fizykochemicznych dotyczących oddziaływania gazów z węglem, jak również prognozowanie ewentualnych skutków składowania CO<sub>2</sub> w pokładach węgla.

Celem naukowym prezentowanej pracy jest określenie zależności pomiędzy składem petrograficznym nisko uwęglonego węgla kamiennego, a ilością gazu gromadzonego w jego porowatej strukturze i z niej desorbowanego w układach węgiel – metan oraz węgiel – ditlenek węgla, przy zniwelowanym wpływie stopnia uwęglenia materiału badawczego. Do opisu teoretycznego przebiegu procesów sorpcyjnych wykorzystano wybrane równania izoterm sorpcji oraz zmodyfikowany model desorpcji bazujący na równaniu Langmuira, opracowany przez zespół Zhang i Liu [2017]. Narzędzia ewaluacji stanowiły stałe i parametry izoterm Langmuira i izoterm Dubinina-Radushkevicha oraz powierzchniowy indeks histerezy.

Zaobserwowano, że zmienność parametrów określających maksymalną chłonność sorpcyjną koreluje z składem petrograficznym węgla w przypadku obu modeli. Wyznaczone stałe dla równania Dubinin'a–Radushkevich'a będące odzwierciedleniem energii adsorpcji pozwalają wnioskować o jej niezależności od petrografii węgla oraz preferencyjności sorpcji ditlenku węgla. Stałe równowagi adsorpcji w równaniu Langmuira mają niższe wartości dla metanu niż dla ditlenku węgla oraz wykazują zmienność wraz z składem petrograficznym węgla. Autorzy zasygnalizowali preferencje stosowania równania Dubinin'a–Radushkevich'a w przypadku danych doświadczalnych o przebiegu bliskim liniowemu. Wyznaczono również parametry będące miarą histerezy i odwracalności sorpcji, w tym powierzchniowy indeks histerezy. Wykazano, że wielkość pętli histerezy zależy od składu petrograficznego węgla i zwiększa się wraz ze wzrostem udziału macerałów grupy wityrynit w węglu dla obu sorbatów.

Praca sfinansowana z Subwencji Badawczej AGH 16.16.210.476

Zhang R. & Liu S. 2017. Experimental and theoretical characterization of methane and CO<sub>2</sub> sorption hysteresis in coals based on Langmuir desorption. *International Journal of Coal Geology*, 171, 49–60.

## Synteza zeolitów z popiołów lotnych – modyfikacja parametrów syntezy

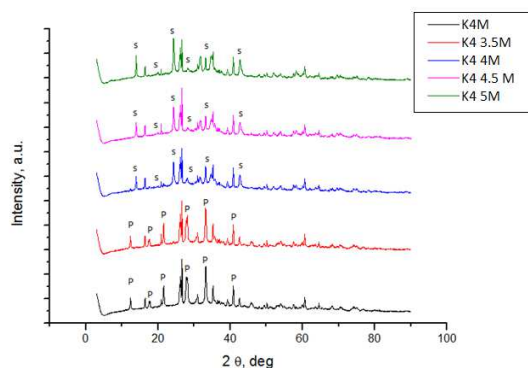
Natalia Czuma<sup>1</sup>, Wojciech Franus<sup>2</sup>, Katarzyna Zarębska<sup>1</sup>, Paweł Baran<sup>1</sup>

<sup>1</sup>AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

<sup>2</sup>Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin, Polska

e-mail: nczuma@agh.edu.pl (N. Czuma)

Popiół lotny przemysłowy jest jednym z produktów ubocznych procesu spalania węgla. Otrzymywany jest ze strumienia spalin, z wykorzystaniem filtrów tkaninowych, cyklonów lub elektrofiltrów, a następnie kierowany na składowiska odpadów lub do ponownego wykorzystania, np. w budownictwie, przemyśle drogowym. Ze względu na obowiązujące przepisy prawne istnieje potrzeba zmniejszenia ilości popiołu lotnego kierowanego na składowiska odpadów, głównie ze względów ekologicznych. Skład chemiczny popiołu lotnego sprawia, że jest on odpowiedni do syntezy zeolitów. Krystaliczne, mikroporowate zeolity wykazują duży potencjał zastosowania. Propozycja ich syntezy z popiołu lotnego jest ekonomicznie atrakcyjną i uzasadnioną opcją. W pracy przedstawiono wytyczne dotyczące produkcji zeolitów z popiołu lotnego w oparciu o syntezę hydrotermalną. Przeanalizowano wpływ stężenia zasady, wykorzystywanej w procesie syntezy. Udowodniono, że możliwe jest otrzymywanie różnych produktów syntezy oraz różną wydajność procesu wyłącznie przy użyciu zmieniającego się stężenia roztworu zasadowego. Niższe wartości pH skutkowały uzyskaniem zeolitu P1, natomiast zastosowanie wyższych stężeń sprzyjało produkcji sodalitu.



Rys 1. Wynik syntezy zeolitów z popiołów lotnych w roztworach alkalicznych o zróżnicowanych stężeniach.

Praca sfinansowana z Subwencji Badawczej AGH 16.16.210.476

## **Badania sorpcji etanu, etylenu, propanu, propylenu na próbkach węgla kamiennych**

Agnieszka Dudzińska, Janusz Cygankiewicz

Główny Instytut Górnictwa, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, Polska  
email: adudzinska@gig.eu (A. Dudzińska)

W atmosferze kopalnianej obecne są węglowodory: etan, etylen, propan, propylen, co jest wynikiem rozwijających się procesów samozagrzewania węgla. Wzrost stężeń tych gazów w atmosferze kopalni świadczy o wzroście temperatury węgla i jest wskaźnikiem stopnia rozwoju procesu samozagrzewania węgla. Stężenia tych węglowodorów są wykorzystywane do wyznaczenia wskaźników pożarowych stosowanych w ocenie zagrożenia pożarowego. W pracy przedstawiono wyniki badań sorpcji etanu, etylenu, propanu i propylenu na wybranych 5 różnych próbkach węgla kamiennych.

Badania sorpcyjne przeprowadzono metodą objętościową w temperaturze 298K wykorzystując aparat ASAP 2010 firmy Micromeritics. W wyniku badań stwierdzono, że węglowodory nienasycone: etylen i propylen sorbowane są przez badane węgle w znacznie większych ilościach, niż etan i propan. Ta podwyższona sorpcja etylenu i propylenu na węglach kamiennych wynika z oddziaływań centrów energetycznych powierzchni węgla z elektronami  $\pi$  podwójnego wiązania występującego między atomami węgla w cząsteczce węglowodorów. W wyniku badań stwierdzono również, że ilości sorbowanych węglowodorów zależą od rodzaju węgla. Dużą chłonnością sorpcyjną względem węglowodorów charakteryzują się węgle o niskim stopniu metamorfizmu, dużej zawartości pierwiastka tlenu i podwyższonej porowatości. Proces sorpcji węglowodorów na węglach kamiennych może wpływać na zmniejszenie ich stężeń w atmosferze kopalni, co będzie skutkowało niewłaściwą oceną stopnia rozwoju procesu samozagrzewania węgla.

**Adsorpcja benzokainy na powierzchni uporządkowanych mezoporowatych węgli wzbogaconych azotem**

Aleksander Ejsmont, Aleksandra Galarda, Joanna Gościańska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8,  
61-614 Poznań, Polska  
e-mail: asiagosc@amu.edu.pl (J. Gościańska)

W dobie XXI wieku intensywnie rozwijający się przemysł farmaceutyczny produkuje wiele różnorodnych leków i ich pochodnych. Odprowadzanie aktywnych substancji farmaceutycznych do ścieków, może przyczynić się do ich przenikania do wód gruntowych, a w konsekwencji negatywnie wpływać na środowisko oraz zdrowie zwierząt i ludzi. W celu usunięcia farmaceutyków z roztworów wodnych najczęściej stosowane są procesy adsorpcyjne, których postęp uzależniony jest od syntezy nowych adsorbentów charakteryzujących się wysokimi pojemnościami sorpcyjnymi, jak również wytrzymałością mechaniczną, stabilnością termiczną i chemiczną, a zwłaszcza brakiem toksyczności. W ostatnich latach w kręgu zainteresowań wielu grup badawczych jest otrzymywanie mezoporowatych węgli posiadających dobrze rozwiniętą strukturę porowatą za pomocą zmodyfikowanych metod twardego i miękkiego odwzorowania. Ze względu na swoje unikatowe właściwości fizykochemiczne dotychczas z powodzeniem były one stosowane w procesach adsorpcji barwników organicznych, jonów metali ciężkich, pestycydów czy toksycznych anionów.

Głównym celem podjętych badań było otrzymanie uporządkowanych mezoporowatych węgli wzbogaconych azotem metodą miękkiego odwzorowania oraz zbadanie ich potencjalnej aplikacji w procesach adsorpcji benzokainy. Źródłem azotu w syntezie materiałów były aminokwasy zasadowe (L-arginina, L-lizyna, L-histydyna), które pełniły również funkcję katalizatorów w reakcji polimeryzacji. Rezorcynę i 1,3-aminofenol w różnych stosunkach molowych zastosowano jako prekursorów węglowe. Materiały scharakteryzowano przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Zawartość tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym na powierzchni materiałów wyznaczono metodą Boehma.

Wszystkie zsyntetyzowane materiały charakteryzowały się dobrze uporządkowaną strukturą heksagonalną oraz wysoką powierzchnią właściwą. Wykazano, że zasadniczy wpływ na właściwości fizykochemiczne węgli miał zarówno rodzaj użytego w trakcie syntezy zasadowego aminokwasu, jak również stosunek molowy prekursorów węglowych. Pojemności sorpcyjne materiałów względem benzokainy wzrastały wraz ze wzrostem zawartości azotu w ich strukturze.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu Sonata 12 nr 2016/23/D/NZ7/01347.

## **Zastosowanie mezoporowatych węgli modyfikowanych mocznikiem w procesach usuwania barwników azowych z roztworów wodnych**

Aleksandra Galarda, Aleksander Ejsmont, Joanna Gościańska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska  
e-mail: asiagosc@amu.edu.pl (J. Gościańska)

Ciągły wzrost liczby ludności na świecie, urbanizacja oraz intensywny rozwój przemysłu powodują zwiększenie masy ścieków, które odprowadzane są do jezior oraz rzek i przyczyniają się do znacznego zanieczyszczenia wód. W związku z tym regulacje prawne dotyczące dopuszczalnego poziomu szkodliwych substancji zawartych w ściekach ulegają nieustannym zmianom, a sankcje dotyczące ich przekroczenia - zaostrzeniu. Metody chemiczne i biologiczne stosowane w celu usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków nie zawsze pozwalają osiągnąć oczekiwany sukces. Stąd też w ostatnich latach wiele uwagi poświęca się procesom adsorpcyjnym, których rozwój związany jest w dużej mierze z syntezą nowych materiałów porowatych charakteryzujących się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz wytrzymałością mechaniczną. Celem przeprowadzonych badań było zastosowanie uporządkowanych mezoporowatych węgli modyfikowanych mocznikiem w procesach usuwania barwników azowych takich jak: oranż metylowy, żółcień pomarańczowa FCF, tartrazyna z roztworów wodnych. W pierwszej kolejności materiały węglowe różniące się parametrami strukturalnymi i teksturalnymi zostały zsyntetyzowane metodą twardego odwzorowania przy użyciu mezoporowatych krzemionek typu SBA-15 i KIT-6 jako matryc stałych oraz sacharozy jako prekursora węglowego. Następnie poddano je utlenieniu za pomocą kwasowego roztworu nadsiarczanu amonu oraz modyfikacji mocznikiem w temperaturze 60°C. Otrzymane węgle zostały scharakteryzowane za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, niskotemperaturowej adsorpcji azotu, spektroskopii w podczerwieni, transmisyjnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

Przeprowadzone badania wykazały, że modyfikacja mezoporowatych materiałów węglowych prowadzi do obniżenia ich powierzchni właściwej i objętości porów przy jednoczesnym niewielkim wzroście średniej średnicy porów. Charakteryzują się one obecnością dużej ilości tlenowych grup funkcyjnych o charakterze zasadowym. Proces usuwania oranżu metylowego, żółcień pomarańczowej FCF oraz tartrazyny z roztworów wodnych przebiega najbardziej efektywnie na powierzchni mezoporowatych węgli o strukturze regularnej modyfikowanych mocznikiem, co czyni je obiecującymi adsorbentami stabilnych zanieczyszczeń trudno ulegających biodegradacji.



## **Emisje gazów cieplarnianych przy produkcji sorbetu węglowego w warunkach krajowych**

Magdalena Gazda-Grzywacz, Piotr Burmistrz, Katarzyna Czerw, Natalia Czuma, Katarzyna Zarębska

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: magdago@agh.edu.pl (M. Gazda-Grzywacz)

Jednym z najskuteczniejszych procesów stosowanych w technologiach ochrony środowiska jest adsorpcja, powszechnie stosowana do usuwania zanieczyszczeń zarówno z fazy ciekłej jak i gazowej. Popularnymi sorbentami są węgle aktywne, które charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą [Marsh&Rodriguez-Reinoso, 2006; Menendez-Diaz&Martin-Gullon, 2006]. Doniesienia literaturowe wskazują jednak na „paradoks węgla aktywnych”, które są wykorzystywane w ochronie środowiska, a ich produkcja przyczynia się do emisji zanieczyszczeń [Ghose, 2002].

Polska produkcja węgla aktywnych (powder activated carbon, PAC) oparta jest na węglu pochodzącym z kopalń tzw. metanowych, gdzie występują bezpośrednie emisje tego gazu. Również, w zasadniczym procesie produkcji PAC, oprócz emisji pośrednich (zużycie energii elektrycznej) ma miejsce emisja bezpośrednia, którą stanowi emitowany do atmosfery gaz pirolityczny - w jego skład wchodzi dwa gazy cieplarniane tzn. CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>.

Analiza śladu węglowego [Burmistrz i in., 2016] PAC obejmowała emisje bezpośrednie oraz pośrednie związane z zapotrzebowaniem różnych form energii i zużyciem materiałów podczas wydobycia węgla kamiennego – surowca do produkcji PAC, transportu węgla z kopalni do zakładu produkcyjnego, przygotowania surowca do procesu oraz zasadniczego procesu odgazowania i aktywacji termicznej. Ślad węglowy procesu produkcji PAC wyniósł 15 428,0 kg CO<sub>2</sub>-e/Mg PAC.

Praca sfinansowana z Subwencji Badawczej AGH 16.16.210.476

Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., 2006. Activated Carbon. Elsevier Science & Technology Books.

Menendez-Diaz J.A., Martin-Gullon I., 2006. Types of carbon adsorbents and their production. Chapter 1 [in:] Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Editor Bandosz T.J., Elsevier Ltd., Interface Science and Technology 7. 1-47.

Ghose M.K., 2002: Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents. Water Research 36. 1124-1134.

Burmistrz P., Chmielniak T., Czepirski L., Gazda-Grzywacz M., 2016. Carbon footprint of the hydrogen production process utilizing subbituminous coal and lignite gasification. Journal of Cleaner Production 139. 858-865.

**Ceramiczne przewodniki zawierające  $Ba_{1+x}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_3$   $x=1,0\div 1,1$  –  
otrzymywanie i charakterystyka właściwości fizykochemicznych  
pod kątem zastosowania w ogniach paliwowych zasilanych  
gazem procesowym bogatym w wodór**

Milena Kosim, Bartłomiej Lis, Magdalena Dudek

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: blis@agh.edu.pl (B. Lis); potoczek@agh.edu.pl (M. Dudek)

W świecie prowadzi się intensywne badania oraz prace technologiczne zmierzające do opracowania metod wytwarzania wodoru z materiałów odpadowych, przydatnego do zasilania wodorowo-tlenowych ogni paliwowych. Pośród pięciu technologicznie zawansowanych typów ogni paliwowych na szczególną uwagę zasługują stałotlenkowe ogniwa paliwowe (ang. solid oxide fuel cells, SOFCs). Klasyczne stałotlenkowe ogniwa paliwowe SOFC pracują w temperaturach ok. 800°C, a do ich budowy wykorzystywany jest głównie elektrolit przewodzący jony ( $O^{2-}$ ) oparty na roztworach stałych ditlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru lub skandu (III).

Do konstrukcji mogą być również stosowane przewodniki przewodzące protonowo ( $H^+$ ), a ogniwa te z ceramiczną membraną przewodzącą jony  $H^+$  (ang. proton conducting ceramic fuel cells, PCFC) stanowią alternatywę konstrukcyjną dla ogni SOFCs. Ceran baru domieszkowany akceptorowo ( $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$  - BCY) o strukturze perowskitu  $ABO_3$  w atmosferze gazowej zawierającej wodór, posiada wysoką przewodność jonową s rzędu  $\sim 0,01$  S/cm w temp 600°C i jest uważany jako perspektywiczny elektrolit dla PCFC. Jednak podstawową wadą utrudniającą jego komercyjne zastosowanie w ogniach paliwowych PCFC jest ograniczona odporność korozyjną na działanie związków  $CO_2$ ,  $SO_x$ .

Celem pracy jest określenie możliwości podwyższenia przewodności jonowej oraz odporności korozyjnej na działanie  $CO_2$  w wyniku wprowadzenia nadmiaru BaO do ceranu baru domieszkowanego tlenkiem itru (III) -  $Ba_{1+x}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_3$  (BBCY) gdzie  $0 < x < 0,1$ . Jednofazowe proszki serii  $Ba_{1+x}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_3$  otrzymano metodą reakcji w fazie stałej. Otrzymane proszki serii (BBCY) wykorzystano do sporządzenia serii spieków. Przedmiotem badań były zmiany parametrów strukturalnych  $Ba_{1+x}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_3$ , mikrostruktury, przewodności jonowej w powietrzu oraz atmosferach gazowych zawierających wodór dla wyjściowych próbek serii BBCY oraz poddanych dodatkowej ekspozycji na działanie  $CO_2$ . W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że gazoszczelny materiał  $Ba_{1,02}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_3$ , charakteryzuje się podwyższoną odpornością korozyjną na działanie  $CO_2$  a także nieznacznie wyższą przewodnością elektryczną w odniesieniu do wyjściowego spieku  $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$ . W pracy przedstawiono próby wyjaśnienia zjawiska podwyższenia odporności korozyjnej tego materiału oraz przedstawiono dalsze możliwe kierunki badań zmierzające do określenia jego możliwości zastosowania w ogniach PCFC zasilanych gazami procesowymi bogatymi w wodór.

## **Technologia paliw i biopaliw ciekłych**

Marek Lewandowski<sup>1,2</sup>, Rafał Janus<sup>1,2</sup>, Mariusz Wądrzyk<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

<sup>2</sup> AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, Centrum Energetyki AGH, ul. Czarnowiejska 36, 30-054 Kraków, Polska

email: lewandowski@agh.edu.pl (M. Lewandowski)

Zespół Paliw Ciekłych Katedry Technologii Paliw (Wydział Energetyki i Paliw AGH) pod kierownictwem dr hab. inż. M. Lewandowskiego prowadzi działalność badawczą w zakresie opracowywania procesów produkcji biopaliw i chemikaliów najnowszych generacji. Podejmowane tematy badawcze związane są ze stopniowym wyczerpywaniem się konwencjonalnych źródeł energii oraz postępującym zanieczyszczeniem środowiska - efektem ustawicznie wzrastającego wolumenu generowanych odpadów przemysłowych i komunalnych. Aktywność naukowa Zespołu wpisuje się tym samym w najnowsze trendy poszukiwań zrównoważonych technologii przetwarzania odpadowej materii organicznej do użytecznych bioproduktów. Obszar zainteresowań Zespołu obejmuje procesy termicznej konwersji biomasy: pirolizy oraz termochemicznego upłynnienia [Wądrzyk et al. 2018]. Prowadzone w tym zakresie prace skupiają się głównie na wyjaśnianiu mechanizmów termochemicznej konwersji różnego rodzaju materii organicznej. Rozwijana jest tematyka uszlachetniania biopaliw i biokomponentów na drodze katalitycznego hydrotreatingu. Procesy te mają głównie na celu obniżenie zawartości heteroatomów (O, N, S) w biokomponentach [Lewandowski et al. 2019]. Członkowie Zespołu prowadzą również prace w zakresie syntezy replik węglowych i porowatych krzemionek jako adsorbentów lotnych związków organicznych oraz nośników katalizatorów m.in. do procesu produkcji biodiesla [Janus et al. 2019]. Osobna ścieżka badawcza poświęcona jest procesom utleniania składników paliw ciekłych. W ostatnim czasie rozpoczęto eksperymenty w zakresie możliwości komponowania paliw alternatywnych wyższych generacji z paliwami konwencjonalnymi.

Praca sfinansowana z Subwencji Badawczej AGH 16.16.210.476

Janus, R., Wądrzyk, M., Natkański, P., Cool, P., Kuśtrowski, P., 2019. Dynamic adsorption-desorption of methyl ethyl ketone on MCM-41 and SBA-15 decorated with thermally activated polymers. *J. Ind. Eng. Chem.*, 71, 465–480.

Lewandowski M., Szymańska-Kolasa A., Sayag C., Djéga-Mariadassou G., 2019. Activity of Molybdenum and Tungsten oxycarbides in hydrodenitrogenation of carbazole leading to isomerization secondary reaction of bicyclohexyl. Results using bicyclohexyl as feedstock. *Appl. Catal. B: Environ*, accepted manuscript.

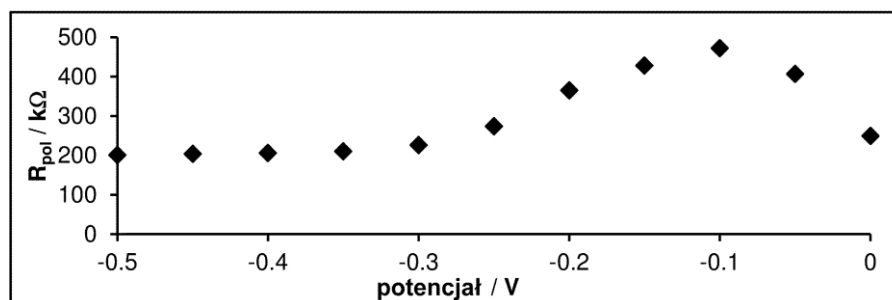
Wądrzyk, M., Janus, R., Vos, M.P., Brilman, D.W.F., 2018. Effect of process conditions on bio-oil obtained through continuous hydrothermal liquefaction of *Scenedesmus* sp. microalgae. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 134, 415–426.

## Mechanizm redukcji tlenu na złotej mikro-elektrodzie w ogniwie paliwowym z elektrolitem ze stałego tlenku

Michał Mosiałek, Grzegorz Mordarski, Paweł Nowak

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk im. Jerzego Habera  
e-mail: nbmosial@cyfronet.pl (M. Mosiałek)

Jednym z problemów, związanych z konstrukcją stało-tlenkowych ogniw paliwowych jest dobór materiału konektora łączącego katodę z zewnętrznym układem elektrycznym. Złoto jest idealnym materiałem na konektory gdyż ma wysokie przewodnictwo elektronowe, jest plastyczne, nie reaguje z materiałami używanymi jako katody i nie ulega korozji podczas pracy ogniwa. Badano właściwości elektrochemiczne złota z zastosowaniem mikroelektrod w trójelektrodowym układzie pomiarowym z elektrolitem ze stabilizowanego tlenku cyrkonu lub tlenku ceru domieszkowanego samarem. Stosując metodę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wyznaczono opór polaryzacyjny  $R_{pol}$  elektrody złotej w atmosferze tlenu i mieszanek ( $Ar+O_2$ ).  $R_{pol}$  zależy od stężenia tlenu zgodnie ze wzorem:  $\log(R_{pol}) = a - m \log(P_{O_2})$ . Współczynnik  $m$  w zakresie  $P_{O_2}/P$  od 0.01 do 1 i 600-800 °C przyjmuje stałą wartość 0,36 co oznacza, że w tych warunkach proces dyfuzji ma istotny wpływ na kinetykę reakcji redukcji tlenu.



Rys. 1. Opór polaryzacyjny elektrody złotej w zależności od potencjału w 700° C

Praca została sfinansowana ze środków statutowych Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk im. Jerzego Habera

## Morfologia proszków SiC wytworzonych z nanowęgla otrzymanych metodą syntezy aerozolowej

Honorata Osip, Paulina Baran, Jerzy F. Janik, Cezary Czosnek

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: czosnek@agh.edu.pl (C. Czosnek)

Węgiel krzemu SiC z uwagi na korzystne właściwości fizykochemiczne znalazł liczne zastosowania w technice. Oprócz dobrze znanego zastosowania jako materiału ściernego, na uwagę zasługuje jego wykorzystanie w nowoczesnej elektronice i ceramice. Wysoka odporność termiczna SiC powoduje, że jest on też badany w aspekcie możliwości wykorzystania w układach pozyskiwania energii słonecznej (volumetric receivers).

W omawianych tutaj badaniach nanostruktury, SiC wytworzono z nanowęgla o różnej morfologii. Te ostatnie uzyskano przy użyciu metody syntezy aerozolowej, w procesie katalitycznym lub bez udziału katalizatora. W pierwszym procesie zastosowano roztwór toluenu z ferrocenem  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , odpowiednio, jako prekursor węglowy i jako katalizator, otrzymując włókniste formy węglowe. W procesie bez katalizatora, jako prekursor wykorzystano czysty alkohol izopropylowy, uzyskując amorficzny proszek węglowy o sferoidalnej morfologii cząstek. Nanowęgle posłużyły jako substraty w reakcji z parami krzemu,  $\text{Si}_p + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$  lub z lotnym monotlenkiem krzemu,  $\text{SiOp} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$ , których produktem stałym był węgiel krzemu. Monotlenek krzemu był wytwarzany in situ w komorze reakcyjnej w reakcji proporcjonacji mieszaniny  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  w wysokiej temperaturze,  $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}$ . Wszystkie syntezy przeprowadzono w piecu rurowym, w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze 1450 °C. W przypadku układu C/Sip, substrat węglowy umieszczany był na dnie tygla grafitowego i przykrywany warstwą proszku krzemowego w stosunku atomowym 1:1. W przypadku układu C/SiOp, wykorzystano tygiel grafitowy o odpowiedniej długości, pozwalający na umieszczenie proszku nanowęgla w jednym końcu i mieszaniny  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  w drugim oraz na rozdzielenie reagentów przerwą ok. 0,5 cm. Tygiel przykrywano grafitową pokrywką. Po osiągnięciu temperatury końcowej i utrzymaniu jej w założonym czasie, próbki chłodzono razem z piecem do temperatury otoczenia w atmosferze gazu obojętnego.

Produkty proszkowe, uzyskane z układu C/Sip, przed badaniem zostały poddane oczyszczaniu chemicznemu dla usunięcia nieprzereagowanego krzemu. Natomiast proszki z układu C/SiOp, zebrane z „węglowego” końca tygla, badano w stanie otrzymanym. Wykorzystano spektroskopię FTIR, proszkową XRD i mikroskopię SEM. Powierzchnie właściwe (SBET) próbek badano w oparciu o niskotemperaturową sorpcję azotu. Wyniki badań wskazują, że niezależnie od układu prekursorowego nanoproszkowe produkty zawierały regularną odmianę węgla krzemu  $\beta$ -SiC. Początkowa morfologia substratów węglowych, włóknista lub sferoidalna, przetrwała warunki reakcji, wpływając tym samym na kształt finalnych cząstek węgla krzemu.

Praca sfinansowana z Subwencji Badawczej AGH 16.16.210.476

## **Wpływ gospodarki odpadami wydobywczymi pochodzącymi z poszukiwania węglowodorów ze złóż niekonwencjonalnych na środowisko przyrodnicze w Polsce**

Justyna Pyssa

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: jpyssa@agh.edu.pl (J. Pyssa)

Lokalizacja polskich zasobów gazu łupkowego rozciąga się od środkowo-wschodniego wybrzeża Morza Bałtyckiego, przez Polskę centralną aż po Lubelszczyznę. Wszystkie etapy prac związanych z poszukiwaniem i wydobyciem węglowodorów ze złóż niekonwencjonalnych wpływają na środowisko przyrodnicze. Konsekwencją eksploatacji jest zajmowanie dużych połąci ziemi pod wiertnię i niezbędną infrastrukturę. Stopień oddziaływania prac wiertniczych na poszczególne komponenty środowiska uzależniony jest od wielu czynników. Najważniejszymi są stopień zurbanizowania rejonu, wrażliwość poszczególnych elementów środowiska na zanieczyszczenie, typ urządzeń wiertniczych, głębokość wierconych otworów, rodzaj przewiercanych skał oraz rodzaj i zakres prac stymulujących dopływ węglowodorów do otworu. Udostępnianie gazu ze złóż łupkowych odbywa się otworami wiertniczymi o głębokości do kilku tysięcy metrów, a dla uzyskania dopływu gazu do otworu wykonuje się w poziomych odcinkach od kilku do kilkunastu zabiegów hydraulicznego szczelinowania [Pyssa, 2016]. Powoduje to powstawanie dużej ilości odpadów, których zagospodarowanie stanowi problem pod względem logistycznym, technologicznym jak i środowiskowym. Do głównych źródeł zanieczyszczeń występujących w odpadach wiertniczych zaliczane są środki chemiczne używane do sporządzania płuczek wiertniczych, biocydy, substancje ropopochodne, inhibitory korozji, płyny złożowe w postaci solanki i ropy naftowej [Pyssa, 2017].

pracy omówiono główne zagrożenia dla środowiska wynikające z prac związanych z poszukiwaniem gazu ze złóż niekonwencjonalnych. Przedstawiono charakterystykę zarówno ilościową jak i jakościową odpadów wytworzonych podczas poszukiwań węglowodorów ze złóż niekonwencjonalnych. Ze względu na wysoką zawartość wody oraz konsystencję odpadów, jak również zmienny i trudny do przewidzenia skład chemiczny odpady te są trudne do zagospodarowania. W pracy omówiono możliwe sposoby zagospodarowania odpadów wydobywczymi związanymi z poszukiwaniem i wydobyciem węglowodorów ze złóż niekonwencjonalnych w Polsce oraz związane z tym wyzwania logistyczne.

Praca finansowana z Subwencji Badawczej 16.16.210.476 na Wydziale Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej.

*Pyssa J., 2016. Polish experience in the area of management of the waste generated during the exploration for hydrocarbons from unconventional accumulations. E3S Web of Conferences. 10, 00076,1–6.*

*Pyssa J., 2017. The influence of shale gas mining activities on the natural environment in Poland. E3S Web of Conferences. 19, 02024,1–8.*

## **Odpady przemysłowe w gospodarce obiegu zamkniętego**

Justyna Pyssa

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: jpyssa@agh.edu.pl (J. Pyssa)

Problematyka badawcza z zakresu gospodarki obiegu zamkniętego (ang. Circular Economy) znajduje coraz szersze zastosowanie w rozwiązywaniu współczesnych problemów gospodarczych. Należy do nich niewątpliwie problem zanieczyszczenia środowiska odpadami, dokonujący się na skutek coraz większej ekspansji przemysłowej. Kolejnym zagadnieniem, przed rozwiązaniem którego stoi cała Unia Europejska, jest racjonalna gospodarka zasobami surowców mineralnych, paliw kopalnych oraz biomasy. Ograniczona baza surowcowa oraz wzrastające w szybkim tempie zapotrzebowanie na surowce, powoduje, że w gospodarce materiałowej coraz większe znaczenie mają materiały pochodzące z odzysku [Pyssa, 2019].

Prace badawcze z zakresu rozwoju technologii efektywnego wykorzystania odpadów przemysłowych, w coraz większym stopniu kładą nacisk na innowacyjne metody odzysku i wykorzystania odpadów w kolejnym cyklu produkcyjnym [Pyssa, 2016]. Nowoczesne technologie ochrony środowiska stanowią bowiem impuls dla rozwoju gospodarki, poprzez zwiększanie inwestycji i zmniejszanie obciążeń środowiskowych [Pyssa, 2017].

Głównym celem pracy była ocena skuteczności zagospodarowania odpadów przemysłowych w aspekcie ochrony środowiska oraz ograniczania zużycia surowców pierwotnych. Realizacja tak założonego celu wymagała prześledzenia struktury wytwarzania oraz kierunków zagospodarowania odpadów przemysłowych, które wytwarzane są w najbardziej odpadotwórczych gałęziach przemysłu w Polsce.

Praca finansowana z Subwencji Badawczej 16.16.210.476 na Wydziale Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej.

*Pyssa J., 2016. The influence of changes in the structure of the electric power generation on the management of energetic waste in Poland. E3S Web of Conferences, 10, 00077, 1–6.*

*Pyssa J., 2017. Extractive waste from hard coal mining in Poland balance, status of management and environmental aspects. E3S Web of Conferences, 14, 02024, 1–10.*

*Pyssa J., 2019. Odpady przemysłowe i niebezpieczne w gospodarce obiegu zamkniętego. Wydawnictwa AGH, Kraków.*

## **Zrównoważona gospodarka odpadami niebezpiecznymi w Polsce**

Justyna Pyssa

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: jpyssa@agh.edu.pl (J. Pyssa)

Dobór technologii unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych powinien odbywać się zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju. Oznacza to, że racjonalna gospodarka odpadami, uwzględniająca zarówno czynniki ekologiczne, jak i ekonomiczne, wymusza potrzebę maksymalizacji wykorzystania odpadów we wszystkich możliwych zastosowaniach, przy jednoczesnym ograniczeniu ich negatywnego wpływu na środowisko [Pyssa, 2010]. Zorganizowanie kompleksowej gospodarki odpadami niebezpiecznymi powoduje, że zmniejsza się liczba obiektów, w których unieszkodliwiane są odpady niebezpieczne, a pożądanym skutkiem takiego posunięcia jest ograniczenie liczby potencjalnych źródeł zanieczyszczenia środowiska oraz większe efekty ekonomiczne (niż w przypadku pojedynczych przedsiębiorstw). Nie można również pominąć faktu, że kompleksowa gospodarka odpadami niebezpiecznymi wpływa pozytywnie na wybór optymalnej technologii unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych, a co się z tym wiąże umożliwia wprowadzanie nowoczesnych technologii, pełne zastosowanie operacji technologicznych, wzrost wydajności pracy, uzyskanie mniejszych kosztów eksploatacji oraz zapewnia ochronę środowiska naturalnego na odpowiednim poziomie [Pyssa, 2017]. W przypadku unieszkodliwiania odpadów, pozostałości pochodzące z tego procesu mogą być gospodarczo wykorzystane. Względy ekonomiczne i ekologiczne nakazują minimalizować pobór surowców pierwotnych z przyrody oraz wykorzystywać do granic ekonomicznej opłacalności wszelkie odpady, powstające w różnych etapach obrotu towarowego i materiałowego [Pyssa, 2019].

W artykule przeanalizowano akty prawne regulujące gospodarkę odpadami niebezpiecznymi. Omówiono metody odzysku i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych (metody termiczne, fizyczne, chemiczne, biologiczne oraz składowanie). Przeanalizowano kryteria ekonomiczne oraz ekologiczne doboru technologii unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych.

Praca finansowana z Subwencji Badawczej 16.16.210.476 na Wydziale Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej.

*Pyssa J., 2010. Zasady i kryteria doboru technologii unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych. Przemysł Chemiczny. 89, 7, 927–934.*

*Pyssa J., 2017. Environmental, technical and technological aspects of hazardous waste management in Poland. E3S Web of Conferences. 19, 02021, 1–9.*

*Pyssa J., 2019. Recovery and treatment of hazardous waste: Modern management of hazardous waste in Poland. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 214, 012022, 1–11.*



## **Węgle aktywne modyfikowane związkami azotu jako katalizatory w procesach DeNOx**

Bogdan Samo jeden

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: bsamo1@agh.edu.pl (B. Samo jeden)

Ze względu na podstawową rolę w produkcji energii, jaką spełniają paliwa kopalne, zmierza się do ograniczenia wpływu negatywnych skutków spalania tych paliw na środowisko. Efektywne ograniczenie emisji związków toksycznych można osiągnąć przez modyfikację procesów spalania i/lub zastosowanie odpowiednich instalacji oczyszczających gazy odlotowe.

W literaturze opisano szereg możliwości modyfikacji węgla aktywnych, których skutkiem jest znacząca poprawa ich właściwości katalitycznych. Należą do nich:

- wprowadzanie odpowiednich grup funkcyjnych na powierzchnię omawianych materiałów, lub
- promowanie tlenkami/wodorotlenkami metali przejściowych.

Węgle aktywne na swojej powierzchni zawierają grupy tlenowe o charakterze kwasowym i zasadowym. Ich ilość można modyfikować przy pomocy odpowiednich metod. Z punktu widzenia podniesienia aktywności w reakcji SCR, istotne jest zwiększenie ilości powierzchniowych grup tlenowych o charakterze kwasowym. Grupy takie są bowiem centrami adsorpcji dla czynnika redukującego ( $\text{NH}_3$ ). W literaturze opublikowano szereg prac dotyczących tego tematu, które wskazują, iż omawiana poprawa efektywności nie jest jednak znacząca, a ponadto część grup kwasowych ma niską odporność termiczną i ulega rozkładowi w temperaturach procesu SCR.

Promowanie węgla aktywnych tlenkami/wodorotlenkami metali przejściowych jest znacznie bardziej skuteczne. Wprowadzenie na powierzchnię węgla aktywnego tlenków/wodorotlenków żelaza, manganu, miedzi itp. prowadzi do znacznej poprawy aktywności, ale równocześnie może skutkować pogorszeniem selektywności i/lub stabilności katalizatora. W tym pierwszym przypadku mogą tworzyć się w reakcji ubocznej znaczące ilości  $\text{N}_2\text{O}$ , produktu niepożądanego ze względu na to, iż jest to gaz cieplarniany ok. 300 razy bardziej szkodliwy niż ditlenek węgla. Pogorszenie stabilności może pochodzić od wzrostu utlenialności materiału węglowego (do  $\text{CO}_2$ ), co skutkuje stratami katalizatora.

Praca sfinansowana z Subwencji Badawczej AGH 16.16.210.476

## **Cenosfery modyfikowane kobaltem jako katalizatory w reakcji selektywnej redukcji katalitycznej NO amoniakiem**

Bogdan Samojeden, Joanna Kowal, Paulina Summa, Monika Motak

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: bsamo1@agh.edu.pl (B. Samojeden)

Emisja tlenków azotu jest jednym z najpoważniejszych problemów dotyczących zanieczyszczeń powietrza. Tlenki azotu stanowią zagrożenie dla środowiska oraz zdrowia człowieka. W tym celu opracowano szereg restrykcyjnych norm, dotyczących poziomów emisji spalin. W celu spełnienia norm, rozwój procesów katalitycznych, takich jak m. in. selektywna redukcja katalityczna, zyskał szczególną uwagę.

Celem tej pracy było otrzymanie katalizatorów na bazie cenosfer modyfikowanych kobaltem do reakcji SCR-NH<sub>3</sub>. Cenofery zostały poddane procesowi perforacji, a następnie modyfikowano je poprzez wprowadzenie struktur hydrotalkitowych oraz tlenkowych.

Testy katalityczne wykazały, że zarówno w przypadku katalizatorów otrzymanych metodą współstrącania przy stałym pH, jak i metodą syntezy spaliwowej uzyskano wartość  $x(\text{NO})$  44% w temp. 300 °C dla próbki HT\_35%Co (hydrotalkit o zaw. 35% mas. kobaltu). W przypadku hydrotalkitów naniesionych na cenofery nieperforowane otrzymano większą aktywność katalityczną, niż w przypadku hydrotalkitów naniesionych na cenofery perforowane. Biorąc pod uwagę selektywność (jako ilość wyprodukowanego tlenku azotu (I)), można wyśnić wniosek iż, na mieszanych tlenkach poboczna reakcja z wytworzeniem N<sub>2</sub>O zachodzi intensywniej, niż w przypadku katalizatorów hydrotalkitowych, o analogicznych zawartościach Co. Katalizator SCS\_5%Co produkuje w 450 °C produkował 233ppm N<sub>2</sub>O, podczas gdy HT\_5%Co 107 ppm.

Praca sfinansowana z Subwencji Badawczej AGH 16.16.210.476

**Wpływ czasu syntezy na właściwości fizykochemiczne Ce/Zr-UiO-66**

Michalina Stawowy, Paulina Jagódka, Agata Łamacz

Zakład Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej, ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, Polska  
 email: michalina.stawowy@pwr.edu.pl (M. Stawowy)

Celem badań było określenie wpływu czasu syntezy na właściwości fizykochemiczne bimetalicznych struktur UiO-66 zawierające kationy ceru i cyrkonu o stosunku Ce:Zr=1:1. Na drodze syntezy solwotermalnej prowadzonej przez 24 i 72 godziny otrzymano dwa materiały dalej nazywane Ce/Zr-UiO-66(24) i Ce/Zr-UiO-66(72). W celu określenia właściwości teksturalnych, struktury, morfologii, składu oraz stabilności termicznej, materiały te poddano charakterystyce fizykochemicznej obejmującej: sorpcję N<sub>2</sub> w temperaturze ciekłego azotu, sorpcję CO<sub>2</sub> w temperaturze 0°C, dyfrakcję promieni rentgenowskich (XRD), skaningową mikroskopię elektronów (SEM), spektrometrię fotoelektronów (XPS) oraz analizę termogravimetryczną (TGA).

Na podstawie wyników XRD stwierdzono, że obie próbki posiadały strukturę krystaliczną odpowiednią dla szkieletu UiO-66, natomiast wydłużenie czasu syntezy do 72 godzin skutkowało większą wydajnością produktu (45% dla syntezy 24 godzinnej vs. 64% dla syntezy prowadzonej przez 72 godziny). Nie stwierdzono znacznej różnicy we właściwościach teksturalnych otrzymanych próbek oraz ich stabilności termicznej (Tabela 1). Nieznacznie większą powierzchnię właściwą (S<sub>BET</sub>) posiadał materiał otrzymany w syntezie 24 godzinnej. W tej próbce, za pomocą analizy XPS, stwierdzono również mniejszy udział ceru. Jak wykazały analizy XRD oraz obserwacje mikroskopowe, próbka Ce/Zr-UiO-66(24) była bardziej jednorodna niż próbka Ce/Zr-UiO-66(72), w której stwierdzono obecność mrówczanu ceru (Ce(COOH)<sub>3</sub>).

Tabela 1. Właściwości teksturalne, stabilność termiczna, udział Ce/Zr i pojemność sorpcyjna względem CO<sub>2</sub> dla próbek Ce/Zr-UiO-66.

	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>mikroporów</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>mezoporów</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	T <sub>rozkładu</sub> [°C]	Ce/Zr	CO <sub>2</sub> zaadsorbowane [mmol/g]
Ce/Zr-UiO-66(24)	426	0.16	0.32	349	0.24	1.94
Ce/Zr-UiO-66(72)	476	0.17	0.35	357	0.53	1.17

Przeprowadzone badania wykazały, że wydłużenie czasu syntezy bimetalicznego Ce/Zr-UiO-66 nie ma znaczącego wpływu na jego właściwości fizykochemiczne, natomiast skutkuje tworzeniem się jakim jest Ce(COOH)<sub>3</sub>, a to z kolei negatywnie wpływa na pojemność sorpcyjną materiału względem CO<sub>2</sub>.

## **Czy CO<sub>2</sub> może być użyteczny? Aspekty techniczne, ekonomiczne i prawne**

Adam Smoliński<sup>1</sup>, Małgorzata Magdziarczyk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Główny Instytut Górnictwa, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, Polska

<sup>2</sup>Politechnika Opolska, ul. Prószkowska 76, 45-758 Opole, Polska

Email:smolin@gig.katowice.pl (A. Smoliński)

Światowa produkcja energii to około 25,082 TWh. Wzrost zapotrzebowania na surowce energetyczne, wyczerpywanie się ich zasobów, a przede wszystkim wyzwania stojące przed polską energetyką są naturalnym impulsem dla rozwoju nowych, innowacyjnych technologii węglowych. Źródłem takiego impulsu mogą być również regulacje prawne dotyczące ochrony środowiska, które coraz częściej zmierzają w kierunku promowania działań mających na celu rozwijanie i wdrażanie czystych technologii węglowych, czyli technologii, które są zaprojektowane w celu poprawy skuteczności wydobywania i przetwarzania i utylizacji węgla (w tym utylizacji odpadów powstających w procesach termochemicznego przetworstwa węgla). Polski mix energetyczny jest nadal mało zdywersyfikowany. Większość zainstalowanych mocy to nadal węglowe jednostki konwencjonalne (22 GW węgiel kamienny – 51% oraz węgiel brunatny 9,3 GW) [GUS, 2018]. Należy jednak podkreślić, że w ostatnich latach zaobserwowano wzrost mocy zainstalowanych w źródłach odnawialnych w przeciwieństwie do poczynionych w tym okresie inwestycji odtworzeniowych w elektrowniach węglowych, które nie spowodowały przyrostu mocy. Spalaniu węgla w elektrowni w celu wytworzenia energii elektrycznej i ciepła towarzyszy powstawanie dużych ilości CO<sub>2</sub>. W Raporcie Międzyrządowego Panelu ds. Zmiany Klimatu (IPCC) [IPCC 2018] założono wzrost średniej globalnej temperatury o 1,5°C do końca wieku. Inne doniesienia literaturowe wskazują na jeszcze szybszy wzrost tej temperatury. Smith i in. [2018] oszacowali, że w ciągu najbliższych pięciu lat średni globalny wzrost temperatury na ziemi wyniesie ponad 1,5°C, w stosunku do okresu przed rewolucją przemysłową. Może mieć to katastrofalne skutki dla naszej planety. Dlatego też, obecnie wiele uwagi poświęca się technologiom CCS, a więc technologiom wychwytu i składowania CO<sub>2</sub>. Rozważając technologie CCS należy brać pod uwagę trzy elementy: techniczny, ekonomiczny i prawny. Wśród technologii składowania dwutlenku węgla z procesów spalania paliw kopalnych w formacjach geologicznych wymienia się składowanie CO<sub>2</sub> w zbiornikach pozostałych po eksploatacji ropy naftowej i gazu ziemnego, wyeksploatowanych złóżach ropy naftowej, w przypadku których zatłaczanie CO<sub>2</sub> wspomaga wydobywanie (proces Enhanced Oil Recovery – EOR), głębokich poziomach wodonośnych / solankowych oraz nieprzydatnych ze względów technicznych i ekonomicznych złóżach węgla głęboko położonych oraz złóżach pozostałych po zaprzestaniu eksploatacji. W tym ostatnim z wymienionych przypadków, zatłaczanie CO<sub>2</sub> może dodatkowo wspomagać odzysk metanu złożowego (proces Enhanced Coal-Bed Methane – ECBM). Wśród metod minimalizacji emisji CO<sub>2</sub> z procesów produkcji energii z paliw kopalnych w elektrowniach wyszczególnia się technologie z wychwytywaniem CO<sub>2</sub> przed spalaniem (pre-combustion capture), po spalaniu (post-combustion capture) oraz z zastosowaniem spalania w atmosferze wzbogaconej w tlen (oxy combustion). Wśród pierwszych szczególną uwagę poświęca się systemom IGCC, bazującym na technologii zgazowania węgla i uzupełnionym o układ wychwytywania i składowania dwutlenku węgla [Minchener, 2005]. Na świecie aktualnie aktywnych jest 17 projektów CCS w skali demonstracyjnej lub komercyjnej: Terrell Natural Gas Processing Plant (USA), Enid Fertilizer (USA), Shute Creek Gas Processing Plant (USA), Sleipner CO<sub>2</sub> Storage (Norwegia), Great Plains Synfuels Plant and Weyburn-Midale (Kanada), Snøhvit CO<sub>2</sub> Storage (Norwegia), Century Plant (USA), Air Products Steam Methane Reformer (USA),

## Energetyka, Paliwa i Środowisko 2019

AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW

Coffeyville Gasification Plant (USA), Lost Cabin Gas Plant (USA), Petrobras Santos Basin Pre-Salt Oil Field CCS (Brazylia), Boundary Dam Carbon Capture and Storage (Kanada), Quest (Kanada), Uthmaniyah CO<sub>2</sub> EOR Demonstration (Arabia Saudyjska), Abu Dhabi CCS (Phase 1 being Emirates Steel Industries) (ZEA), Petra Nova Carbon Capture (USA) oraz Illinois Industrial Carbon Capture and Storage (USA). Dobrym przykładem potwierdzającym możliwość realizacji technologii CCS w skali przemysłowej jest pierwsza na świecie elektrownia węglowa z przemysłową instalacją CCUS - Boundary Dam należąca do SaskPower w Saskatchewan w Kanadzie. W Boundary Dam 3 (139MW→110MW z CCS) zastosowano technologię wychwytywania CO<sub>2</sub> po procesie spalania. Oprócz Boundary Dam 3 są jeszcze dwa bloki Boundary Dam 4 i 5, każdy po 150 MW. Do tej pory wychwycono i zeskładowano 2,6 mln Mg CO<sub>2</sub>. Proces wychwytywania i składowania jest prowadzony w sposób ciągły. Wychwycony CO<sub>2</sub> w części jest zatłaczany do pokładów ropy naftowej zwiększając jej wydobycie (technologia EOR) oraz do zalegających na głębokości 3400m pokładów piaskowca wypełnionego solanką zapewniających trwałe lokowanie CO<sub>2</sub> w formacjach geologicznych. Do wychwytywania CO<sub>2</sub> zastosowano instalację aminową, która została zamontowana na bloku 3 w Boundary Dum (BD3). Wychwycony CO<sub>2</sub> jest przekazywany do odbiorcy na warunkach komercyjnych i transportowany na odległość 50 km na pole naftowe w pobliżu Saskatchewan, co pozwala na zwrot kosztów poniesionych na wychwytywanie i transport CO<sub>2</sub>. W okresie pięciu lat zatłoczenie CO<sub>2</sub> do pokładów ropy naftowej w Weyburn w Saskatchewan pozwoliło zwiększyć wydobycie ropy z 8 000 do 30 000 baryłek ropy na dzień. CO<sub>2</sub>, który nie jest przeznaczony do zwiększenia wydobycia ropy naftowej jest transportowany rurociągiem 2 km od BD3 do miejsca składowania w formacjach geologicznych na głębokości 3,4 km (600 000 Mg/rok).

GUS, 2018. Energia 2018, Warszawa.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch) [dostęp 2018-10-04].

D. M. Smith, Predicted Chance That Global Warming Will Temporarily Exceed 1.5 °C, Geophysical Research Letters, 2018, <https://doi.org/10.1029/2018GL079362>.

A.J. Minchener, 2005, Coal gasification for advanced power generation, Fuel, 2005, 84, 2222–2235.

## **Porównanie składu fazowego mieszanych tlenków otrzymanych alternatywnymi metodami**

Paulina Summa, Bogdan Samojedon, Monika Motak

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: summa@agh.edu.pl (P. Summa)

Mieszane tlenki metali przejściowych to materiał o bardzo dużym potencjale w procesach katalitycznych. Znajduje on zastosowanie bezpośrednio jako materiał aktywny (np. w procesie SCR-NH<sub>3</sub> [Chmielarz et al., 2002]), promotor (w reakcjach reformingu [González et al., 2013] oraz uwodornienia [Guilera et al., 2019]), lub po poddaniu redukcji, jako materiał aktywny w katalitycznych reakcjach red-ox [Wierzbicki et al., 2016; Liu et al., 2016].

W niniejszych badaniach, mieszane tlenki otrzymano na dwa sposoby – poprzez syntezę spaleniową oraz termiczny rozkład hydrotalcitów syntezowanych metodą strącania przy stałym pH. Materiały zawierały metale takie jak magnez, glin, nikiel (20% mas.) oraz kobalt (od 0,5 do 4% mas.).

W celu zbadania składu fazowego otrzymanych materiałów wykonano szereg badań tj. dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, spektroskopia w podczerwieni (FTIR) oraz spektroskopia UV-Vis.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że opracowane materiały tlenkowe posiadają taki sam skład faz krystalicznych – badanie XRD wykazało obecność fazy spinelowej potwierdzonej przez refleksy przy kątach 2θ: 37,121; 43,146; 62,623; 75,094 i 79,095°. Spektroskopia FTIR potwierdziła obecność wiązań metal-tlen, szczególnie magnez-tlen oraz nikiel-tlen. Podczas spektroskopii UV-Vis wykazano, że próbki pochodzące z termicznego rozkładu hydrotalcitów cechuje lepsza dyspersja niklu na powierzchni niż w przypadku próbek otrzymanych na drodze syntezy spaleniowej.

Praca sfinansowana z Subwencji Badawczej AGH 16.16.210.476

- Chmielarz, L. et al. 2002. Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35, pp.195-210.
- González, A. R. et al. 2013. Dry reforming of methane on Ni-Mg-Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol-gel method from hydrotalcite-like precursors. *Applied Surface Science*, 09, pp.876-887.
- Guilera, J. et al. 2019. Metal-oxide promoted Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as CO<sub>2</sub> methanation micro-size catalysts. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. Elsevier, 30, pp. 11-17.
- Liu, H. et al. 2016. La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures. *Fuel*, 182, 8-16.
- Wierzbicki, D. et al. 2016. Novel Ni-La-hydrotalcite derived catalysts for CO<sub>2</sub>methanation. *Catalysis Communications*, 83.

## **Rola miedzi w tlenkach pochodzenia hydrotalkitowego jako katalizatorów w reakcji selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu amoniakiem (NH<sub>3</sub>-SCR)**

Agnieszka Szymaszek, Bogdan Samojedan, Monika Motak

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska  
e-mail: agnszym@agh.edu.pl (A. Szymaszek)

Selektywna redukcja katalityczna amoniakiem (NH<sub>3</sub>-SCR) jest obecnie najczęściej stosowaną metodą ograniczania emisji tlenków azotu (NO<sub>x</sub>). Katalizator komercyjny, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>, pomimo wysokiej aktywności w określonym przedziale temperatury stwarza pewne istotne problemy eksploatacyjne. Wobec tego, poszukuje się alternatywnych materiałów, które mogłyby być bazą do stworzenia nowego katalizatora [Motak, 2008; Wierzbicki et al. 2015].

Podwójne warstwowe wodorotlenki (hydrotalkity) cechują się możliwością wprowadzania kationów dwu- oraz trójwartościowych na etapie syntezy, co pozwala na otrzymanie materiału o pożądanym składzie chemicznym. W wyniku ich kalcynacji tworzą się mieszane tlenki metaliczne o wysokiej powierzchni właściwej. Dowolność składu połączona z łatwą oraz powtarzalną preparatyką czynią je obiecującymi katalizatorami, również procesu NH<sub>3</sub>-SCR [Wierzbicki et al. 2015; Basąg et al. 2017].

Hydrotalkity jako prekursorzy mieszanych tlenków metali otrzymywane były metodą współstrącania. Fazę aktywną katalizatora stanowił mangan wprowadzony w zróżnicowanych ilościach do struktury podczas strącania bądź metodą adsorpcji z roztworu. Biorąc pod uwagę wysoką aktywność manganu w pożądanym dla reakcji NH<sub>3</sub>-SCR zakresie temperatury oraz właściwości utleniające pierwiastka, podjęto próbę wprowadzenia miedzi jako promotora. W wyniku kalcynacji w 400°C otrzymano mieszane tlenki metaliczne, potwierdzone badaniem XRD. Udowodniono zatem istotny wpływ kalcynacji na destrukcję struktury hydrotalkitu. Testy katalityczne wykazały stopień konwersji 90-95% w temperaturze 250°C dla większości katalizatorów. Wprowadzenie miedzi jako promotora poskutkowało znacznym obniżeniem ilości N<sub>2</sub>O obecnego w gazach odlotowych, przy niewielkim spadku aktywności katalizatora.

Praca sfinansowana z Subwencji Badawczej AGH 16.16.210.476

Motak M., 2008. Montmorillonites modified with polymer and promoted with copper as DeNO<sub>x</sub> Catalysts. *Catalysis Today*, 137, 247-252.

Wierzbicki D., Dębek R., Szczurowski J., Basąg S., Włodarczyk M., Motak M., Baran R., 2015. Copper, cobalt and manganese: Modified hydrotalcite materials as catalysts for the selective reduction of NO with ammonia. The influence of manganese concentration. *Comptes Rendus Chimie*, 18, 1074-1083.

Basąg, S., Kocoł K., Piwowarska Z., Rutkowska M., Baran R., and Chmielarz L., 2017. Activating Effect of Cerium in Hydrotalcite Derived Cu-Mg-Al Catalysts for Selective Ammonia Oxidation and the Selective Reduction of NO with Ammonia. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 121, 225-40.

## **Dezaktywacja komercyjnych katalizatorów wanadowych**

Maciej Żyrkowski<sup>1,2</sup>, Krzysztof Szczepanek<sup>2</sup>, Bogdan Samojedon<sup>1</sup>, Monika Motak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

<sup>2</sup>PGE Energia Ciepła S.A.

e-mail: Maciej.Zyrkowski@gkpgge.pl, Maciej.Zyrkowski@agh.edu.pl (M. Żyrkowski)

Wykorzystanie paliw stałych do produkcji energii elektrycznej oraz ciepła, jest związane z emisją zanieczyszczeń do atmosfery. W Unii Europejskiej problem ten od dawna podlega rygorystycznym ograniczeniom środowiskowym, takim jak regulacje BAT (z ang. Best Available Technology). Zanieczyszczenie powietrza, spowodowane emisją tlenków azotu NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>O), musi zostać zredukowane do wyznaczonego poziomu w każdej ze stosowanych obecnie metod produkcji energii. Najnowsze wyznaczone przez UE limity w tym zakresie, promują zastosowanie katalitycznych metod odazotowania spalin, czyli tzw. technologii SCR (z ang. Selective Catalytic Reduction). Jednym z najczęściej stosowanych katalizatorów w tych instalacjach jest katalizator wanadowy, zawierający 1-2,5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (materiał aktywny), 8% WO<sub>3</sub> (promotor) i TiO<sub>2</sub> (materiał bazowy). Katalizator taki znany jest z wysokiej aktywności i odporności na SO<sub>2</sub>. Katalizatory komercyjne instalowane w kotłach węglowych pracują w szybko zmieniającym się i niekorzystnych warunkach. Główne czynniki odpowiedzialne za dezaktywację katalizatorów SCR to parametry fizyczne spalin oraz skład spalin. Ten pierwszy wynika z parametrów procesu, konstrukcji kotła, a także aktualnej wydajności urządzenia. Ten drugi wynika przede wszystkim ze składu paliwa oraz samego procesu spalania. Skład spalin jest odpowiedzialny za chemiczną dezaktywację katalizatora (zatrucie, zatykanie), a także dezaktywację mechaniczną (erozję). Parametry fizyczne spalin są natomiast odpowiedzialne za dezaktywację termiczną (spiekanie z powodu wysokiej temperatury) oraz również dezaktywację mechaniczną (nierównomierny rozkład spalin).



**Sponsor**

