

## AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko: **Kazimierz GAJ**
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:
  - **magister inżynier inżynierii środowiska** – Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Sanitarnej, specjalność: inżynieria ochrony środowiska, 1982;
  - **doktor nauk technicznych** – Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Wroclawskiej, 1992, tytuł rozprawy doktorskiej: „Biologiczne oczyszczanie wybranych gazów odlotowych w modelowej instalacji doświadczalnej z ruchomym wypełnieniem”.
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:
  - **1982 - 1993** – Politechnika Wroclawska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, technolog, specjalista;
  - **1993 - obecnie** – Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, adiunkt.
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dn.14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)
  - 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego: **„Biogaz w inżynierii ochrony atmosfery”** – cykl publikacji powiązanych tematycznie z zakresu matematycznego modelowania, oczyszczania i monitoringu biogazu w aspekcie inżynierii i ochrony atmosfery.
  - 4.2. Wykaz publikacji z ww. cyklu:
    1. Gaj K., Cybulska-Szulc H., Modelowanie emisji biogazu ze składowisk odpadów komunalnych. Część 1. Podstawy modelowania, analiza wybranych modeli i zakresy stosowanych parametrów, 2002, *Chem. Inż. Ekol.*, 9(1), 92-100.
    2. Gaj K., Cybulska-Szulc H., Modelowanie emisji biogazu ze składowisk odpadów komunalnych. Część 2. Algorytm obliczeniowy, 2002, *Chem. Inż. Ekol.*, 9(2-3), 213-220.
    3. Gaj K., Cybulska-Szulc H., Modelowanie emisji biogazu ze składowisk odpadów komunalnych. Część 3. Weryfikacja modelu w oparciu o badania polowe i jej ocena statystyczna, 2002, *Chem. Inż. Ekol.*, 9(7), 741-750.
    4. Gaj K., Cybulska-Szulc H., Knop F., Steininger M., Examination of biogas hydrogen sulphide sorption on a layer of activated bog ore, 2008, *Environ. Prot. Eng.*, 34(4), 33-41.
    5. Gaj K., Knop F., Trzepierczyńska I., Technological and environmental issues of biogas combustion at municipal sewage treatment plant, 2009, *Environ. Prot. Eng.*, 35(4), 73-79.
    6. Gaj K., Knop F., Cybulska-Szulc H., Badania sezonowej zmienności składu biogazu powstającego w procesie fermentacji osadów ściekowych, w: *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, T.4, red. Sadecka Z., 2010, *Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego*, Zielona Góra, 113-123, ISBN 978-83-7481-337-2; tożs. w: *Forum Eksploatatora*, 2010, 6(51), 70-74.

7. Gaj K., Cybulska-Szulc H., Knop F., Method of simultaneous measurement of total sulphur, chlorine and fluorine content in biogas, 2011, *Environ. Prot. Eng.*, 37(1), 23-30.
8. Zamorska-Wojdyła D., Gaj K., Hołtra A., Sitarska M., Quality evaluation of biogas and selected methods of its analysis, 2012, *Ecol. Chem. Eng. S*, 19(1), 77-87.
9. Gaj K., Cybulska-Szulc H., Time changeability model of the bog ore sorption ability, 2014, *Ecol. Chem. Eng. S*, 21(1), 113-123.
10. Gaj K., Ciołek J., Pakuluk A., Steininger M., Siloksany w biogazie – geneza, zagrożenia, problemy analityczne (*Siloxanes in biogas – origin, hazards and analytical problems*), 2014, *GWiTS*, 88(10), 394-397.
11. Gaj K., Pakuluk A., Volatile methyl siloxanes as a potential hazardous air pollutants, 2015, *Pol. J. Environ. Stud.*, 24(3), 937-943.

Mój udział autorski w wymienionych publikacjach oceniam jako dominujący. Jestem głównym pomysłodawcą i wyłącznym autorem koncepcji prac, sformułowanych problemów i tez badawczych, programów badań oraz jednym z głównych ich wykonawców. Mojego autorstwa są interpretacje uzyskanych wyników badań i analiz oraz wnioski. Jestem głównym lub wyłącznym autorem tekstów manuskryptów. Szczegółowy mój wkład autorski przedstawiłem w załączniku nr 3, a oświadczenia współautorów – w załączniku nr 4.

#### 4.3. Cel naukowy ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

W związku z zaostrzającymi się wymogami ochrony środowiska, zwłaszcza w zakresie ochrony powietrza i gospodarki odpadami, jak również unijną polityką ograniczania efektu cieplarnianego i promowania odnawialnych, rozproszonych źródeł energii, problematyka biogazu w ostatnich kilkunastu latach zyskała na znaczeniu. Postęp w dziedzinie technologii biogazowych wymagał rozwoju metod modelowania procesów wytwarzania i uzdatniania biogazu, doskonalenia metodyk analitycznych oceny jego jakości oraz ograniczania niekorzystnego wpływu niektórych składników biogazu i produktów ich spalania na aparaturę i powietrze atmosferyczne. Takie właśnie cele naukowe zdeterminowały podjętą przeze mnie tematykę badawczą w latach 1997- obecnie.

Początkowo (1997-2002) moje zainteresowania naukowe skupiły się na biogazie składowiskowym. Badania prowadziłem w ramach uczelnianych badań własnych (dwa projekty badawcze z zakresu modelowania produktywności gazowej) i współpracy z gospodarką komunalną. W ich wyniku określone zostały: skład jakościowy i ilościowy biogazu powstającego w różnych fazach eksploatacji składowisk, sezonowa zmienność składu biogazu oraz sezonowe rozkłady stężeń składników biogazu w otaczającym powietrzu. Wyniki badań potwierdziły doniesienia literaturowe o obecności w biogazie składowiskowym związków kancerogennych z grupy węglowodorów chlorowcopochodnych [1], których stężenia w przypadku składowiska „Maślice” we Wrocławiu przekraczały kilkakrotnie typowe wartości [2]. Uzyskany zbiór danych pomiarowych wykorzystałem w pracach nad matematycznym modelem czasowej zmienności emisji biogazu [4.2.1 - 4.2.3]. Przegląd i analiza dostępnych modeli [4.2.1] wykazały, że nie są one reprezentatywne dla warunków polskich ze względu na nieadekwatną grupę

odpadów wybranych do badań (np. [3]), konieczność posiadania specyficznych lokalnych danych (np. [4]) lub brak uwzględniania fazowości procesu i różnic w podatności poszczególnych frakcji odpadów na rozkład biochemiczny. W pracy [4.2.2] przedstawiłem przyjęte założenia, zapis matematyczny modelu oraz algorytm wyznaczania współczynnika bilansowego, zapewniającego zgodność pomiędzy całkowitą, teoretyczną ilością biogazu, wynikającą ze znanego równania Tabasarana, a sumaryczną ilością biogazu uzyskaną dla poszczególnych lat składowania, obliczoną wg przyjętych równań eksponentjalnych. Obliczenia porównawcze, które przeprowadziłem modelem US EPA [1] dały zbliżone całkowite ilości produkowanego biogazu, jednak przebiegi zmienności produkcji biogazu wykazały istotne różnice. Wynikały one z założenia w modelu własnym fazowości procesu i frakcyjnego zróżnicowania stałych szybkości rozkładu. Dzięki licznej bazie eksperymentalnych danych imisyjnych, model został zweryfikowany i uściślony za pomocą własnych współczynników empirycznych [4.2.3]. Pełny algorytm modelu i jego zweryfikowaną postać, wraz z oceną statystyczną zastosowanej metodyki, opracowałem w ramach dwóch projektów badawczych finansowanych przez KBN: „Opracowanie komputerowego modelu emisji biogazu ze składowisk odpadów komunalnych” (1998) i „Weryfikacja modelu emisji biogazu ze składowisk odpadów komunalnych w oparciu o badania polowe” (2001). Algorytm uwzględnia zmienność produkcji biogazu ze zmianą takich parametrów jak: czas składowania, roczna ilość deponowanych odpadów, czas rozkładu poszczególnych frakcji, zawartość węgla organicznego i temperatura fermentacji. Program komputerowy opracowany na bazie modelu umożliwia projektowanie koncepcji instalacji odgazowania składowisk i utylizacji biogazu oraz prognozowanie wpływu składowisk na środowisko, do czego został wielokrotnie wykorzystany (szczegółowe dane zamieściłem w załączniku nr 3).

W latach 2002-2013 prowadziłem cokwartalne badania biogazu powstającego w procesie fermentacji osadów ściekowych we Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków (WOŚ). Pomiar, wykonywane w siedmiu punktach instalacji przesyłu i uzdatniania biogazu, obejmowały: skład podstawowy ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ), parametry energetyczne, gęstość, wilgotność, zawartość kondensatu, pyłu (w tym skład granulometryczny), krzemionki, olejów, siarkowodoru, amoniaku oraz związków siarki, chloru i fluoru. Ich celem aplikacyjnym, oprócz bieżącej kontroli procesów fermentacji i uzdatniania biogazu oraz kalibracji AKPiA, było zebranie informacji i zaleceń pomocnych w projektowaniu modernizacji i rozbudowy oczyszczalni. Została ona przeprowadzona w 2010 r. i objęła m.in. zmianę mało skutecznych dotychczas systemów odsiarczania i osuszania biogazu. Uzyskane wyniki, uzupełnione dodatkowymi badaniami własnymi, stanowiły podstawę realizowanych przeze mnie następujących celów naukowych:

- wykrycie tendencji sezonowych zmian parametrów fizyko-chemicznych biogazu z komunalnych osadów ściekowych w wieloletnim horyzoncie czasowym oraz określenie zależności pomiędzy wybranymi parametrami w oparciu o analizę statystyczną wyników badań [4.2.6, 5],
- intensyfikacja i modelowanie procesów oczyszczania biogazu [4.2.4, 4.2.9],
- identyfikacja problemów technologicznych i środowiskowych związanych z energetycznym wykorzystaniem biogazu i sposoby ich minimalizacji [4.2.5],
- rozwój metodyk analitycznych oceny jakości biogazu [4.2.7, 4.2.8, 4.2.10].

Badania biogazu z osadów ściekowych [4.2.6, 5] wykazały stabilność składu podstawowego i parametrów energetycznych suchego biogazu, przy niewielkich zmianach skorelowanych sezonowo. Potwierdziły typową dla mezofilnych reaktorów WKF zmienność stężeń  $\text{CH}_4$  w zakresie 60-67%, przy sumie  $\text{CH}_4+\text{CO}_2$  w granicach 99,8-99,95%. Dowodem stabilnego przebiegu metanogenezy było nie wykrycie wodoru w żadnej z sesji pomiarowych. Ewidencja korelacja sezonowa (wielomian II stopnia) wystąpiła w przypadku zawartości kondensatu w  $0^\circ\text{C}$  i wilgotności względnej biogazu. Znacznym wahaniom, ale bez zależności sezonowej, podlegały stężenia związków siarki, halogenków i amoniaku, co wynikało ze zmienności składu ścieków i niestabilnej pracy systemów oczyszczania biogazu. Nietypowy był duży zakres zmienności stężeń  $\text{H}_2\text{S}$  w biogazie surowym przy stosunkowo małych ich wartościach (średnia:  $42 \text{ mg/m}^3$ , zakres zmienności:  $14\text{-}364 \text{ mg/m}^3$ ). Interesująca, wobec braku danych literaturowych na ten temat, była również duża zmienność udziału siarki siarkowodorowej w siarce ogółem (66-98%, średnio 85%).

Wyniki badań mających na celu poznanie przyczyn problemów technologicznych i środowiskowych związanych ze spalaniem biogazu w silnikach agregatów kogeneracyjnych przedstawiłem w [4.2.5]. Głównym powodem spadku dyspozycyjności instalacji było blokowanie wymiennika ciepła osadami. Badania obejmowały analizy składu chemicznego osadów pobranych z różnych stref temperaturowych wymiennika. Wyniki wykazały, że składają się one głównie z siarczanów (VI) i karbonylków żelaza. Nie wykryto krzemionki, co potwierdzało, że dwustopniowy system oczyszczania biogazu (ruda darniowa / węgiel aktywny) jest wystarczający do usuwania siloksanów. Lotne karbonylki żelaza tworzą się w obecności tlenu węgla, którego obecność stwierdzono w biogazie. Źródłem żelaza mogły być osady ściekowe i ruda darniowa. Wyniki badań pozwoliły na postawienie tezy, że główną przyczyną wytrącania się osadów, oprócz niedostatecznego oczyszczenia biogazu ze związków siarki i lotnych związków metali, jest okresowa praca wymiennika w warunkach niedociążenia, skutkująca tworzeniem się stref o obniżonej temperaturze. Wahania obciążenia generatorów, związane ze zmiennością zapotrzebowania na biogaz i ograniczonymi możliwościami jego magazynowania, powodują, że temperatura w strefie wylotowej wymiennika zmienia się w szerokim zakresie. Okresowe jej spadki poniżej kwasowego punktu rosy spalin powodują kondensację kwasu i wytrącanie się siarczanów. Powstające osady stanowią zarodki dalszej krystalizacji oraz tworzą porowate struktury, które są dobrym adsorbentem m.in. dla związków siarki. Analiza termiczna osadów wykazała nadmiar jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w stosunku do ilości, jaka mogła być związana przez kationy, co potwierdzało tezę o zachodzącym procesie sorpcji kwasu siarkowego i  $\text{SO}_3$  na osadach. Mogą one być powtórnie uwalniane przez desorpcję w wyniku wzrostu temperatury, na co wskazują zamieszczone w pracy wyniki pomiarów emisji  $\text{SO}_2$ . W temperaturach powyżej  $500^\circ\text{C}$ , jakie panują na wlocie do wymiennika, może zachodzić również częściowy rozkład termiczny siarczanów. System oczyszczania biogazu, oparty na odsiarczalnikach z rudą darniową i adsorberach z węglem aktywnym, działał ze zmienną skutecznością, zależnie od stopnia wysycenia i wilgotności złóż oraz temperatury otoczenia. Okresowy wzrost zawartości związków siarki w biogazie powodował zwiększone emisje  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ . W efekcie, wskutek okresowego obniżania temperatury spalin, dochodziło do powstawania kwasu siarkowego, który zależnie od stężenia  $\text{SO}_3$  ( $0,1\text{-}100 \text{ ppm}_v$ ), kondensował przy temperaturach z przedziału  $100\text{-}150^\circ\text{C}$ . Jak wykazały badania emisji oraz wykonane na ich podstawie modelowe obliczenia maksymalnych stężeń imisyjnych, spośród analizowanych zanieczyszczeń ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) największe zagrożenie stwarza emisja

tlenków azotu. Interesującym był fakt, że udział  $\text{NO}_2$  w  $\text{NO}_x$ , często uwzględniany w praktyce na poziomie 5% lub pomijany, wynosił ponad 25%, co mogło być skutkiem, podobnie jak w przypadku dużego udziału  $\text{SO}_3$ , utleniającego działania katalizatora.

Energetyczne spalanie biogazu wymaga jego uzdatnienia do poziomu nie zagrażającego aparaturze i środowisku. Do tego niezbędna jest wiarygodna kontrola sumarycznych zawartości związków siarki, chloru i fluoru w biogazie. Znane metody Wickbolda i Lingenera oparte na spalaniu, które można adaptować do tego celu, posiadają liczne niedogodności. W tej pierwszej, spalanie próbki odbywa się w płomieniu wodorowo-tlenowym, co stwarza ryzyko wybuchu w momencie inicjacji procesu i wpływa na wysoki koszt analizy. Brak jest możliwości kontroli, regulacji i sterowania temperaturą w strefie spalania, co skutkować może niecałkowitym utlenianiem. Zmienność składu biogazu stwarza dodatkowe utrudnienia w utrzymaniu prawidłowych proporcji wodór/tlen/gaz oraz stabilności procesu spalania. W metodzie Lingenera spalanie odbywa w obecności powietrza, bez udziału dodatkowego paliwa. Również i w tym przypadku brak jest kontroli i regulacji temperatury spalania. Analizując biogaz wg tej metody należy liczyć się z niższymi temperaturami spalania niż dla gazu ziemnego, co prowadzić może do niecałkowitego utleniania siarki. Mając powyższe na uwadze zaproponowałem koncepcję metody i urządzenia, które pozwalają na uniknięcie wymienionych wad oraz na równoczesny pomiar tych związków [4.2.7]. Idea metody oparta jest na bezpłomieniowym spalaniu biogazu, a następnie analizie spektrofotometrycznej i/lub chromatograficznej produktów. W tym celu zbudowana została prototypowa instalacja doświadczalna, która po eksperymentalnym określeniu parametrów procesu spalania, została wdrożona do rutynowych badań [m.in. 4.2.6, 5]. Podstawowym jej elementem jest piec wyposażony w rurę kwarcową, zamontowaną wewnątrz rury korundowej, na której nawinięto element grzejny. Do szlifu wlotowego rury kwarcowej podłączono głowicę palnika, a do wylotowego – chłodnicę. Do kontroli i regulacji temperatury spalania zastosowano termopary NiCr-Ni, sprzężone z transformatorem regulacyjnym. Zasilanie drutu oporowego odbywa się poprzez stycznik, sterowany mikroprocesorowym rejestratorem i regulatorem temperatury. Rejestrator otrzymuje sygnał napięciowy z termopary usytuowanej w pobliżu punktu wprowadzania biogazu do rury kwarcowej. Dodatkowo rejestrowana jest na miliwoltomierzu cyfrowym temperatura drugiej termopary, usytuowanej przed wylotem z pieca. Piec zaizolowany został warstwą kwarcowej wełny termoizolacyjnej, pokrytej blachą duralową. Podawane do pieca powietrze do spalania podlega osuszeniu i oczyszczeniu wstępemu w kolumnie z tlenkiem wapnia i oczyszczeniu końcowemu w kolumnie z węglem aktywnym. Biogaz kierowany jest do pieca za pomocą sprężonego azotu klasy czystości 5,0. Kontakt mieszaniny azotu i biogazu z tlenem z powietrza następuje w głowicy wlotowej pieca, w strefie temperatury  $\sim 1200^\circ\text{C}$ . Bezpieczne i stabilne warunki spalania w rurze kwarcowej zapewniane są przez odpowiednio dobrane proporcje strumieni objętości powietrza i biogazu oraz stosunkowo długi czas kontaktu, powyżej 7s. Jak wykazały przeprowadzone testy, spalanie biogazu w tych warunkach prowadzi do pełnego utlenienia związków S, Cl i F. Produkty spalania, po schłodzeniu do temperatury wyższej o 20-30°C od temperatury punktu rosy (ok. 60°C), kierowane są do zestawu płuczek aspiracyjnych i analizowane na zawartość  $\text{SO}_2$ , HCl i HF. Na tej podstawie obliczana jest sumaryczna zawartość badanych pierwiastków w biogazie. Do najważniejszych zalet metody należą: możliwość wykorzystania jednego urządzenia do równoczesnego utlenienia związków S, Cl i F, małe koszty instalacji, zwiększone bezpieczeństwo obsługi związane z wyeliminowaniem stosowania wodoru i tlenu, selektywność. Sprawą kluczową dla

pełnego utlenienia analizowanych związków było doświadczalne ustalenie niezbędnej temperatury spalania oraz wiarygodna jej kontrola i automatyczna regulacja.

Na podstawie wieloletnich doświadczeń z biogazem, mając na uwadze brak standardowych metod oceny jego jakości, w pracy [4.2.8] przeanalizowałem możliwe do stosowania metodyki analityczne, opracowałem wytyczne metod poboru próbek oraz przedstawiłem własne propozycje i zalecenia w zakresie najbardziej adekwatnych do badań biogazu metodyk. Szczególnie problematyczny jest reprezentatywny pobór i analiza siloksanów, czemu poświęciłem opisane w dalszej części badania [4.2.10].

Uzyskany w badaniach [4.2.6, 5] liczny zbiór danych pomiarowych stanowił podstawę prac teoretycznych nad intensyfikacją i modelowaniem procesów uzdatniania biogazu [4.2.4, 4.2.9]. Do oczyszczania biogazu w warunkach polskich, ze względu na dostępność i umiarkowane koszty, powszechnie stosowana jest ruda darniowa – kopalina zawierająca reaktywne względem  $H_2S$  związki żelaza. Jej właściwości sorpcyjne i mechanizmy wiązania siarkowodoru są słabo poznane [6-8]. Brak było badań zdolności sorpcyjnej preparowanych z rud darniowych sorbentów w warunkach rzeczywistych. Uzupełnienie wiedzy w tym zakresie było główną przesłanką pracy [4.2.4]. Badania dotyczyły rudy darniowej zmodyfikowanej w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wr. Wyniki badań poddane zostały analizie trendów, na podstawie której wyznaczyłem średni dobowy spadek skuteczności odsiarczania, średni czas całkowitego wyczerpania złoża, ładunek usuwanego  $H_2S$  w trakcie pojedynczego cyklu pracy oraz rzeczywistą chłonność sorbentu. Uzyskane wyniki porównałem z rezultatami obliczeń stechiometrycznych i wynikami badań laboratoryjnych, wykazując znacząco mniejszą efektywność procesu w warunkach rzeczywistych, wynikającą ze zmienności takich parametrów złoża jak pH, temperatura i wilgotność. Praktycznym efektem badań, umożliwiającym ich wykorzystanie na podobnych obiektach, było określenie wskaźnika zużycia sorbentu i jego jednostkowych kosztów w odniesieniu do  $1000 m_n^3$  biogazu.

Kontynuacją badań [4.2.4] była praca [4.2.9], w której wykorzystane zostały i poddane wieloparametrowej analizie statystycznej kolejne serie wyników badań na WOŚ. Matematyczny model zmienności czasowej skuteczności sorpcji  $H_2S$  powstał na bazie analizy trzech typów trendów (wielomian II stopnia, liniowy i wykładniczy), dla których określone zostały odpowiednie współczynniki regresji. Ich miarodajność została oceniona za pomocą takich narzędzi analizy statystycznej jak: diagram rozproszenia, współczynnik korelacji oraz względne odchylenie średnich. Na tej podstawie, za najbardziej miarodajny uznałem model wykładniczy i wykorzystałem go do wyznaczenia linii trendu spadku skuteczności pochłaniania  $H_2S$  z czasem trwania sorpcji oraz określenia czasu całkowitego wyczerpania złoża. Uzyskany modelem czas wyczerpania stanowił ok. 75% czasu wynikającego z obliczeń stechiometrycznych i ok. 61% czasu uzyskanego w badaniach laboratoryjnych. Na podstawie przebiegów linii trendu sformułowałem tezę o wpływie innych poza  $H_2S$  czynników na spadek aktywności złoża. Zaliczyłem do nich:

- zakwaszenie sorbentu przez  $CO_2$  i kwasy organiczne powstające w wyniku rozkładu substancji organicznych zawartych w rudzie darniowej – przy mniejszym pH zmienia się chemizm wiązania siarkowodoru i wytrąca się siarka blokując aktywne pory,
- obecność śladowych ilości tlenu w biogazie, powodująca utlenianie siarczków do siarki elementarnej, ze skutkiem jw.,

- wiązanie żelaza  $Fe^{+3}$  i  $Fe^{+2}$  przez  $CO_2$ , prowadzące do tworzenia węglanów i wodorowęglanów żelaza, blokujących złożę.

Przeanalizowałem również możliwości intensyfikacji procesu przez aktywację rudy darniowej za pomocą metod chemicznych i fizycznych, mających na celu zwiększenie powierzchni właściwej i porowatości, poprawę własności zasadowo-kwasowych, hydrofilności bądź hydrofobowości a także właściwości katalitycznych sorbentu (kalcynacja, spulchnianie, alkalizacja, stopień rozdrobnienia).

W latach 2012-obecnie podjąłem prace nad stosunkowo nową i słabo rozpoznaną tematyką związaną z obecnością siloksanów w biogazie [4.2.10, 4.2.11]. Moje zainteresowania naukowe skupiły się na metodach ich oznaczania i usuwania z biogazu oraz analizie zagrożeń technologicznych i środowiskowych. Lotne metylosiloksany, będące produktami hydrolitycznej depolimeryzacji silikonów, oraz produkty ich rozkładu – silany i silanole, należą do najbardziej uciążliwych technologicznie związków śladowych obecnych w biogazie. Ze względu na coraz powszechniejsze stosowanie związków krzemooorganicznych w różnych gałęziach gospodarki, w ostatnich latach gwałtownie rośnie zawartość siloksanów w odpadach i ściekach, a w konsekwencji w biogazach z tych źródeł i w powietrzu atmosferycznym. W wyniku spalania przekształcają się w krzemionkę krystaliczną, która osadza się w silnikach, wymiennikach ciepła i katalizatorach spalin, powodując ich blokowanie trudno usuwalnymi osadami. Jest to obecnie jeden z głównych problemów eksploatacyjnych instalacji do energetycznego wykorzystywania biogazu. Aby go zminimalizować konieczna jest wiarygodna kontrola zawartości siloksanów w biogazie. Wymaga ona dostępności sprawdzonych, ujednoczonych metod poboru i analizy. Pomimo licznych prac badawczych w tym zakresie, takich standardowych metodyk jak dotąd nie opracowano [9-13]. Pobór reprezentatywnej próbki i analiza siloksanów są trudne ze względu na różnorodność fizyko-chemiczną tych związków, niestabilność chemiczną, małe stężenia, dużą lotność i wyjątkowe zdolności do adsorpcji na różnych materiałach, przy czym większy wpływ na wynik końcowy wydaje się mieć sposób poboru niż sama analiza. W tym drugim przypadku najczęściej stosuje się metody chromatograficzne [11,12,14-19]. Brak jest jednak zgody co do rodzaju najbardziej odpowiedniego do oznaczeń poszczególnych siloksanów detektora lub ich kombinacji [15,20,21]. Usystematyzowaniu i uzupełnieniu wiedzy w tym zakresie służył wykonywany pod moim kierunkiem projekt badawczy pt. „Wpływ metody i warunków poboru próbki biogazu na wyniki analizy chromatograficznej siloksanów” (2012-2013), którego fragmenty opublikowałem w pracach [4.2.10, 4.2.11]. Zasadniczym jego celami były: analiza możliwych do zastosowania technik poboru siloksanów, rozpoznanie potencjalnych problemów analitycznych oraz przetestowanie wybranej metodyki i dobór optymalnych warunków jej stosowania. Efektem pracy jest wybór metody absorpcji w schłodzonym metanolu, jako najbardziej adekwatnej do badań biogazu, oraz określenie warunków aspiracji próbki. Metoda nadaje się zwłaszcza do cięższych, cyklicznych siloksanów D4, D5, D6, które dominują w biogazie z osadów ściekowych. Stosowanie metod izolacyjnych i adsorpcyjnych jest obarczone ryzykiem niedostatecznego stopnia odzysku siloksanów. Z tego względu i z powodu małej selektywności, za nieprzydatny do poboru siloksanów uznałem węgiel aktywny, na powierzchni którego niektóre siloksany mogą polimeryzować. Badania optymalizacyjne metody zostały wykonane w warunkach WOŚ. Analizy jakościowe i ilościowe wykonano metodą chromatografii gazowej GC/MS. Ich wyniki potwierdziły doniesienia literaturowe o przeważającym udziale siloksanów D4 i D5 w ogólnej ich ilości [9,15,19,21-27]. Jednak proporcje ich udziałów okazały się nietypowe. Zdecydowanie

przeważał D5 (87-92%), podczas gdy wg danych literaturowych jego udział zwykle mieści się w zakresie 48-76% [19,21].

Stosowanie siloksanów na coraz większą skalę wynika m.in. z powszechnego poglądu o ich obojętności dla organizmów żywych. Opublikowane ostatnio wyniki badań wskazują jednak na potencjalną toksyczność i kancerogenność niektórych z nich, a także ryzyko bioakumulacji [28-35]. Nie wprowadzono jak dotąd żadnych ograniczeń w ich stosowaniu – nie są objęte restrykcjami dotyczącymi LZO, brak jest stężeń dopuszczalnych w środowisku pracy i powietrzu zewnętrznym. Nie prowadzi się ich rutynowej kontroli w środowisku. W odpowiedzi na te doniesienia US EPA włączyła niedawno D4 do grupy substancji wymagających przeprowadzenia oceny ryzyka [36]. Podobne postępowanie prowadzone jest w Kanadzie [37]. Słabo rozpoznane są również drogi migracji siloksanów w środowisku i mechanizmy ich zaniku. Tym zagadnieniom poświęcona była praca [4.2.11]. Artykuł analizuje nowe problemy, jakie pojawiły się w toksykologii i ochronie atmosfery w związku ze wzrastającymi emisjami siloksanów i produktów ich spalania (np. nieznany jest wpływ na zdrowie ludzi włóknistej, submikronowej krzemionki powstającej w wyniku spalania biogazu) oraz identyfikuje mechanizmy przemian siloksanów w środowisku. Nawiązuje też do własnych badań skuteczności usuwania siloksanów z biogazu na złożu węgla aktywnego na WOŚ, które potwierdziły doniesienia literaturowe [14,38] o możliwości wypierania D4 przez D5 i/lub LZO zawarte w biogazie. Analiza możliwych przemian siloksanów w powietrzu atmosferycznym wykazała, że głównym mechanizmem ich zaniku jest utlenianie do silanoli za pomocą rodników OH<sup>•</sup>. Silanole, jako związki lepiej rozpuszczalne w wodzie i o mniejszej prężności par są następnie usuwane przez mokrą depozycję, po czym ulegają powolnemu procesowi hydrolizy mikrobiologicznej. Za nieistotne uznałem: mokrą i suchą depozycję, fotolizę oraz utlenianie za pomocą ozonu i rodników NO<sub>3</sub><sup>•</sup>. W konkluzji przedstawiłem propozycje sposobów ograniczenia emisji siloksanów oraz nakreśliłem kierunki planowanych dalszych badań.

## 5. Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze

### 5.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora

W latach 1982-1984 uczestniczyłem w badaniach nad nową technologią oczyszczania gazów odlotowych ze związków fluoru i mgły kwasu siarkowego emitowanych z chemicznej polerowni kryształów. Ich wstępnym etapem były wielolaboratoryjne badania hydrauliki i kinetyki wymiany masy wypełnień kolumn absorpcyjnych, które wykonałem w ramach mojej pracy magisterskiej (raport SPR nr 3/84). Wyniki badań i przeprowadzona przeze mnie analiza ekonomiczna stanowiły jedną z przesłanek wyboru wypełnień do kontynuacji doświadczeń w warunkach rzeczywistych, przy wykorzystaniu prototypowej instalacji półtechnicznej w Hucie Szkła Gospodarczego „Zawiercie”. Wielomiesięczne badania poligonowe zakończyły się opracowaniem projektu technologicznego mojego współautorstwa (raport SPR nr 6/84) oraz budową i wdrożeniem instalacji pełnoprzemysłowej.

W latach 1984-1992 tematem wiodącym moich zainteresowań naukowych było biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych. Prowadziłem wieloskalowe (laboratoryjne, półtechniczne i w pełnej skali przemysłowej) badania biologicznego unieszkodliwiania wybranych zanieczyszczeń powietrza i ich mieszanin, w tym badania pilotowej instalacji w Wielkopolskich Zakładach Produkcji Sklejek w Ostrowie Wlkp. (raport SPR nr 39/85). Wyniki badań stanowiły podstawę opracowania projektu



procesowego biologicznego unieszkodliwiania formaldehydu, emitowanego w trakcie formowania płyt wiórowych, którego byłem współautorem (raport SPR nr 63/85).

W okresie 1986-1990 uczestniczyłem w Centralnym Programie Badawczo-Rozwojowym koordynowanym przez Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Urządzeń Klimatyzacyjno-Wentylacyjnych „BAROWENT” w Katowicach pt. „Procesy biodegradacji substancji jako metoda unieszkodliwiania zanieczyszczeń powietrza”. Opracowałem założenia do budowy laboratoryjnych stanowisk pomiarowych do badań zraszacza uderzeniowo-strumieniowego oraz badań sorpcji i biodegradacji zanieczyszczeń powietrza (CPBR 11.2, punkt kontr. 1, raport SPR nr 52/87), a następnie wykonałem badania laboratoryjne procesu biologicznego unieszkodliwiania wybranego zanieczyszczenia (CPBR 11.4, punkt kontr. 2, raport SPR nr 42/88). Wybudowana wg mojej koncepcji instalacja, wyposażona w kolumnę ze złożem fluidalnym, posłużyła do określenia zależności hydrodynamicznych oraz badań wymiany masy w układach butanol-powietrze/woda i butanol-powietrze/zawiesina osadu czynnego. Na podstawie ich wyników przeprowadziłem analizę optymalizacyjną, która była podstawą doboru parametrów technologicznych procesu. Kolejne badania, przeprowadzone przeze mnie w ramach ww. programu (CPBR 11.4, punkt kontr. 1, raport SPR nr 37/89), dotyczyły sorpcji wybranych mieszanin zanieczyszczeń powietrza (butanol-amoniak, formaldehyd-amoniak, butanol-formaldehyd-amoniak) w zawieszynie osadu czynnego. W oparciu o ich wyniki zaproponowałem optymalne parametry technologiczne oczyszczania gazów odlotowych emitowanych z procesu laminowania płyt wiórowych w warunkach Zakładów Płyt Wiórowych w Wieruszowie (ZPW). Efektem ww. badań są publikacje [39-41], patent [42] oraz moja rozprawa doktorska [43].

W ramach CPBR 11.4 (cel nr. 3), prowadziłem prace koncepcyjno-projektowe nad technologią unieszkodliwiania gazów odlotowych z procesu prasowania płyt wiórowych. Byłem autorem wiodącym projektu procesowego (raport SPR nr 32/87), który był podstawą projektu technicznego i budowlanego pierwszej w Polsce pełno-przemysłowej instalacji do biologicznego oczyszczania gazów. Została ona wybudowana w ZPW w ramach konsorcjum utworzonego pomiędzy Instytutem Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wr. a Zakładem Badawczo-Wdrożeniowym Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wr. w Jeleniej Górze (ZBW), przy koordynacji projektu przez „BAROWENT” (1989-1993). Jako główny projektant rozwiązań technologicznych i aparaturowych, w tym autor koncepcji absorbera ze złożem fluidalnym i naukowy konsultant ze strony Instytutu, prowadziłem nadzór autorski nad pracami projektowymi i badaniami wdrożeniowymi.

Ogółem mój dorobek naukowy przed doktoratem obejmuje: referat na konferencji o zasięgu międzynarodowym, dwa artykuły, patent oraz 15 prac niepublikowanych, w tym jedno wdrożenie.

## 5.2. Po uzyskaniu stopnia doktora

Po doktoracie (czerwiec 1992) kontynuowałem prace nad technologią biologicznego oczyszczania gazów, które zakończyły się pełno-przemysłowym wdrożeniem (grudzień 1992). Uczestniczyłem jako konsultant w opracowaniu „Sprawozdania z wdrożenia instalacji do biodegradacji zanieczyszczeń organicznych emitowanych w procesie formowania płyt wiórowych w ZPW w Wieruszowie” (ZBW, grudzień 1992) oraz opracowałem materiały instruktarzowo-szkoleniowe [44,45]. Dodatkowym efektem doświadczeń zdobytych w trakcie badań wdrożeniowych był patent mojego współautorstwa [46]. „Rozwiązania technologiczne zastosowane w instalacji do biodegradacji zanieczyszczeń powietrza, emitowanych z procesu prasowania płyt wiórowych” prezentowałem m.in. na Międzynarodowych Targach POLEKO'92, gdzie podczas Konferencji Naukowo-Promocyjnej wygłosiłem referat pod tym tytułem [47], oraz na międzynarodowym sympozjum [48]. Na bazie wyników badań wdrożeniowych opracowałem wytyczne projektowe typoszeregu instalacji [49], zawierające uniwersalne wskaźniki techniczne i technologiczne umożliwiające projektowanie instalacji o różnej skali wielkości (do 100 000 m<sup>3</sup>/h oczyszczanych gazów). Praca mojego współautorstwa pt. „Technologia biodegradacji zanieczyszczeń organicznych emitowanych w procesach formowania płyt wiórowych w pełnej skali przemysłowej” uzyskała nagrodę Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa za wybitne osiągnięcia twórcze w dziedzinie ochrony środowiska, gospodarki wodnej, geologii, leśnictwa i ochrony przyrody (1993).

W roku 1993 wygrałem konkurs na stanowisko adiunkta naukowo-dydaktycznego w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wr., po czym (1995) objąłem kierownictwo zespołu badawczego, zajmującego się procesami oczyszczania gazów odlotowych i modelowaniem procesów związanych z ochroną atmosfery. Od tej pory, do roku 2001, moje prace badawcze skupiały się głównie na procesach oczyszczania spalin. W latach 1995-1996 kierowałem projektem badawczym pt. „Jednoczesne odpylanie i odsiarczanie spalin metodą suchej sorpcji w placku filtracyjnym” (raporty SPR nr 48/95 i 57/96). Idea opracowanej metody opiera się na dwóch mechanizmach wymiany masy: absorpcji z reakcją chemiczną i adsorpcji. Odsiarczanie przebiega głównie w placku filtracyjnym, a ściślej w mikro- i mezoporach ziaren popiołu lotnego oraz dozowanego do spalin rozdrobnionego wapna hydratyzowanego, w których zachodzą procesy ekstrahowania alkaliów kondensatem kapilarnym i chemisorpcji kwaśnych składników spalin. Głównym produktem reakcji jest siarczan wapnia (IV), pozostający w stanie suchym, nie powodując blokowania filtra workowego. Warunkiem efektywnego i bezawaryjnego przebiegu tych procesów jest utrzymanie oczyszczanych spalin w odpowiednim stanie termodynamicznym, nieco powyżej wodnego punktu rosy. Pierwszy etap prac obejmował zaprojektowanie i zbudowanie modelowej instalacji półtechnicznej, przetestowanie i wywzorcowanie zastosowanych układów regulacji i automatyki w warunkach laboratoryjnych oraz wykonanie charakterystyk hydraulicznych instalacji (raport SPR nr 48/95). Zasadniczymi urządzeniami procesowymi wchodzącymi w jej skład były: bezprzeponowy wymiennik ciepła typu spaliny-woda (kolumna natryskowa), płaszczowo-rurowy wymiennik ciepła typu spaliny-powietrze, dozownik sorbentu oraz filtr workowy z dwupłaszczową obudową. Wyniki testów rozruchowych potwierdziły przyjęte założenia oraz pełną przydatność instalacji do dalszych badań w warunkach rzeczywistych. Zostały one przeprowadzone podczas długotrwałego, poligonowego eksperymentu, przy wykorzystaniu spalin z kotła WR-10 w Zakładach Zmechanizowanego Sprzętu Domowego „POLAR” we Wrocławiu. Spaliny

były wstępnie nawilżane i schładzane a odebrane w przepływowym wymienniku ciepło służyło do regulacji temperatury w obrębie placka filtracyjnego oraz do podgrzewania oczyszczonych spalin. Efektem poznawczym pracy było m.in. określenie wpływu stosunku Ca/S i wilgotności względnej spalin na skuteczność odsiarczania oraz zaproponowanie korelacji matematycznej opisującej ten związek. Uzyskana zależność pozwala na określenie ekonomicznie uzasadnionej dozy wapna hydratyzowanego dla założonej skuteczności odsiarczania, przy ustalonej wilgotności względnej spalin i stężeniu SO<sub>2</sub>. Badania wykazały, że aby uzyskać skuteczność usuwania SO<sub>2</sub> powyżej 80%, należy zapewnić wilgotność względną spalin powyżej 70% i stosunek Ca/S większy niż 1,3. Warunkiem bezawaryjnego przebiegu procesu jest utrzymywanie temperatury w obrębie placka filtracyjnego o co najmniej 7°C wyższej od temperatury punktu rosy spalin. Końcowym efektem aplikacyjnym badań było określenie technologicznych wskaźników bilansowych i kosztowych oraz opracowanie wytycznych układu sterowania i kontroli dla instalacji przemysłowych. Metoda łączy zalety metod suchych i półsuchych odsiarczania spalin. Usuwanie SO<sub>2</sub> następuje głównie w fazie mokrej, co gwarantuje większą jego intensywność, a sorbent i produkty reakcji są w stanie suchym, dzięki czemu metoda jest mniej uciążliwa w eksploatacji i bezpieczniejsza środowiskowo. Do innych zalet należą: jednoczesne prowadzenie procesów odpylania i odsiarczania, wykorzystanie własności sorpcyjnych popiołu lotnego, brak ścieków, wykorzystanie ciepła odpadowego do kondycjonowania oczyszczonych spalin. Wyniki badań zaprezentowałem na międzynarodowej konferencji [50] i opublikowałem [51].

Były one na tyle obiecujące, że skłoniły mnie do podjęcia próby opracowania kompleksowej technologii oczyszczania spalin, przez adaptację wyżej opisanej metody i urządzenia do równoczesnego usuwania tlenków azotu. Na mój wniosek został uruchomiony w 1997 r. projekt badawczy zatytułowany „Usuwanie tlenków azotu ze spalin w filtrreaktorze” (raport SPR nr 48/97). Idea proponowanej metody polegała na utlenieniu NO w fazie gazowej i chemisorpcji produktów utleniania, podobnie jak w przypadku odsiarczania, na placku filtracyjnym. Dozowany utleniacz dodatkowo intensyfikuje usuwanie SO<sub>2</sub>. Przy okazji usuwane są inne zanieczyszczenia kwaśne i pył. Badania były kontynuowane w ZZSD „POLAR”, przy wykorzystaniu rzeczywistych spalin i uprzednio opisanej instalacji, wyposażonej dodatkowo w dwa alternatywne układy dozowania utleniaczy. Do badań wytypowałem następujące środki utleniające: wodę utlenioną, nadmanganian potasu, podchloryn sodowy i ozon. Były one wtryskiwane w postaci drobno rozpylonych roztworów wodnych (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> i NaOCl) do strefy spalin o temperaturze 150-200°C, wspomagając ich nawilżanie, lub wprowadzane do tej strefy w postaci gazowej (O<sub>3</sub>). SO<sub>2</sub> w reakcji z H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tworzy SO<sub>3</sub> i kwas H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>, który będąc silnym utleniaczem, utlenia NO do NO<sub>2</sub>. Ponieważ nadtlenek wodoru posiada większe zdolności utleniające w formie H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, proces wymaga kwaśnych warunków [52-54]. Podobnie jest w przypadku KMnO<sub>4</sub> (jego zakwaszenie kwasem siarkowym prowadzi do powstania bezwodnika kwasu manganowego (VII), będącego silnym utleniaczem [52,55]) i NaOCl, który jest skuteczny zwłaszcza w zakresie pH = 3-6 [56]. Najbardziej obiecującym środkiem utleniającym, ze względu na łatwość dozowania, specyficzność względem NO i stopień uciążliwości produktów stałych procesu, był ozon [57]. Oprócz różnych utleniaczy, badana była przydatność addytywów katalizujących usuwanie NO<sub>x</sub>, takich jak NaOH i NaHCO<sub>3</sub> [58,59]. Produkty ich reakcji z SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub> (np. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, NaHSO<sub>3</sub>) mogły wspomagać wiązanie NO<sub>2</sub> na placku filtracyjnym [60,61]. Wyniki badań potwierdziły doniesienia literaturowe [62], że warunkiem skutecznej absorpcji tlenków azotu w roztworach alkalicznych jest stosunek objętościowy NO do NO<sub>2</sub> mniejszy lub równy jedności

(zachodzi wówczas łączna absorpcja obu tlenków). Wykazały również ewidentny wpływ produktów odsiarczania na skuteczność usuwania  $\text{NO}_x$ . Najbardziej efektywnym utleniaczem okazał się ozon, którego stopień wykorzystania był bliski stechiometrycznemu. Głównym efektem aplikacyjnym pracy było zaproponowanie niezbędnego nadmiaru stechiometrycznego badanych utleniaczy i wapna hydratyzowanego dla osiągnięcia zadanej skuteczności odazotowania i odsiarczania, przy ustalonym stanie termodynamicznym spalin. Zaproponowana metoda odazotowania, dzięki umiarkowanym kosztom inwestycyjnym, może być konkurencyjna w stosunku do znanych metod redukcyjnych, tym bardziej że intensyfikuje odsiarczanie i prowadzona jest w tym samym urządzeniu. Posiada przy tym wszystkie wymienione wcześniej zalety metod suchych i półsuchych, wykorzystując ten sam sorbent do obu procesów. Opracowane rozwiązania zostały przeze mnie opatentowane [63-66], przedstawione na konferencji krajowej [67] i międzynarodowej [68] oraz opublikowane [69,70].

Wdrożenie technologii wymagało przeprowadzenia uzupełniających badań w zakresie uciążliwości stałych produktów poreakcyjnych. Obecność w ich składzie m.in. azotanów (III), siarczanów (IV) i chlorków mogła stwarzać problemy z bezpiecznym ich składowaniem i utylizacją. W tym celu uruchomiony został pod moim kierunkiem kolejny projekt badawczy pt. "Badania quasi suchej metody równoczesnego odpylania, odsiarczania i odazotowania spalin w aspekcie powstających produktów poreakcyjnych" (raport SPR nr 33/99). Efektem aplikacyjnym badań było określenie zależności składu fizykochemicznego odpadów i ich ekstraktów wodnych od: rodzaju i nadmiaru stechiometrycznego utleniacza (badano  $\text{O}_3$  i  $\text{NaOCl}$ ), nadmiaru  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , wilgotności względnej spalin, temperatury i miejsca dozowania utleniacza. Na tej podstawie zaproponowałem takie warunki efektywnego prowadzenia procesu, przy których powstające produkty stałe są najmniej uciążliwe dla środowiska [71].

Kolejnym krokiem w rozwoju metod równoczesnego odsiarczania, odazotowania i odpylania spalin był realizowany pod moim kierunkiem projekt pt. „Odazotowanie spalin odsiarczonych metodą półsuchą z wykorzystaniem filtra workowego i silnego utleniacza” (raport SPR nr 35/2000). Aby ograniczyć zużycie kosztownego utleniacza, niebezpieczeństwo korozji powodowane obecnością  $\text{SO}_3$  w wilgotnych spalinach oraz zminimalizować ryzyko blokowania filtra, zaproponowałem wstępne usunięcie  $\text{SO}_x$  i innych zanieczyszczeń kwaśnych metodą półsuchą, a następnie utlenienie  $\text{NO}$  i chemisorpcję  $\text{NO}_x$  wraz z resztkowymi tlenkami siarki w filtroreaktorze [72,73]. Wykorzystanie absorbera rozpyłowego zasilanego wodną zawiesiną wapna hydratyzowanego zapewniało równoczesne nawilżenie i schłodzenie spalin, a produkty odsiarczania, wraz z nieprzereagowanym sorbentem i popiołem lotnym, wiązały  $\text{NO}_x$  na placku filtracyjnym. Do utleniania  $\text{NO}$  zaproponowałem wykorzystanie selektywnie działającego ozonu. Dzięki rozdzieleniu odsiarczania i odazotowania wyeliminowana została główna wada znanej metody Niro-Atomizer [74], w której oba procesy są realizowane równocześnie, pomimo różnych optimumów temperaturowych [75]. Zaproponowany sposób pozwalał na pracę filtra w wyższej temperaturze (był wygrzewany ciepłem odpadowym spalin), co dodatkowo zapewniało jego większą dyspozycyjność. Na doposażenie pilotowej instalacji doświadczalnej w aparaturę naukowo-badawczą uzyskałem dotację budżetową KBN (Wniosek nr IA 1970/2000 na kwotę 364950 zł). Wyniki półtechnicznych badań poligonowych przeprowadzonych w ZZSD „POLAR” potwierdziły przyjęte założenia. Osiągnięte zostały wysokie skuteczności odsiarczania (>90%) i odazotowania (>70%) spalin przy zmniejszonym o ok. 50% zużyciu ozonu i przy niższych wilgotnościach względnych spalin w stosunku do uprzednio opracowanej metody suchej. Skutek był taki, że koszty oczyszczania spalin

spadły niemal dwukrotnie. Aplikacyjnym efektem badań było określenie zakresów parametrów efektywnego oczyszczania spalin proponowaną metodą (nadmiar sorbentu i utleniacza, stężenie ozonu, różnica pomiędzy temperaturą spalin i temperaturą stanu ich nasycenia wilgocią), które zastrzegłem w patencie [76]. Zaletami sposobu wg wynalazku są: równoczesne odsiarczenie, odazotowanie i odpylenie spalin, możliwość łatwej adaptacji instalacji póluchego odsiarczania spalin, wysoki stopień wykorzystania reagentów (dzięki rozdzielaniu odsiarczania i odazotowania oraz recyrkulacji części produktów reakcji), brak ścieków i sucha postać produktów oczyszczania spalin oraz brak potrzeby dodatkowej aktywacji sorbentu za pomocą NaOH, jak to ma miejsce w metodzie Niro-Atomizer. Wadą metody był skład produktów stałych, który stwarzał problemy z ich bezpiecznym składowaniem i utylizacją. Aby rozwiązać ten problem zgłosiłem do KBN w 2002 r. wniosek o grant badawczy pt. „Utleniająco-sorpcyjno-redukcyjna metoda niskotemperaturowego usuwania NO<sub>x</sub> ze spalin kotłowych”. Celem planowanych badań było określenie możliwości redukcji związków azotu, zwłaszcza azotanów (III), do N<sub>2</sub> na placku filtracyjnym oraz dobór reduktora. Wniosek nie uzyskał finansowania.

Równoległe z badaniami nad oczyszczaniem spalin prowadziłem prace badawcze nad technologią absorpcyjnego usuwania zanieczyszczeń chloroorganicznych z gazów odlotowych (1997-1999). Realizowane były wówczas pod moim kierunkiem dwa projekty badawcze: „Absorpcyjna metoda oczyszczania gazów odlotowych emitowanych z procesu lakierowania natryskowego” (raport SPR nr 38/98) i „Intensyfikacja oczyszczania gazów odlotowych z zanieczyszczeń chloroorganicznych metodą absorpcyjną (raport SPR nr 30/99). Celem badań, prowadzonych przy wykorzystaniu zaprojektowanej przeze mnie modelowej instalacji wielkolaboratoryjnej, było opracowanie założeń nowej technologii oczyszczania gazów, w tym dobór absorbentu oraz optymalizacja parametrów ruchowych wybranego aparatu do absorpcji. Badania były ukierunkowane na rzeczywiste gazy odlotowe emitowane z pólautomatycznej linii do malowania natryskowego SIREM SV3G w PPH „System” w Gnieźnie. Metoda absorpcji fizycznej jest szczególnie przydatna do usuwania par związków chloroorganicznych ze względu na możliwość odzysku rozpuszczalników i regeneracji absorbentu oraz brak niebezpieczeństwa wtórnego zanieczyszczenia powietrza związkami chloru, co ma miejsce w metodach spalania. Cechuje ją brak potrzeby wstępnego podgrzewania, osuszania i odpylania gazów oraz może być stosowana do mieszanin i zmiennych stężeń par rozpuszczalników. Jako organiczne ciecze sorpcyjne stosowane są m.in. wysokowrzące polietera, estry, ftalany, oraz różnego rodzaju oleje [77-78]. Brak było jednak wystarczających podstaw teoretycznych projektowania procesu absorpcji z ich użyciem. W oparciu o przegląd właściwości potencjalnych absorbentów oraz wstępne wyniki badań własnych, za najbardziej obiecujące uznałem oleje silikonowe, parafinowe i roślinne. Jako absorber wybrałem kolumnę rurkową, dającą możliwość przeponowej regulacji i stabilizacji temperatury. Zasadnicze badania kinetyki wymiany masy wykonane zostały w układzie powietrze-trójchloroetylen/wybrany olej. Stosowane były oleje o różnych lepkościach, współprąd lub przeciwprąd oraz kolumna z wypełnieniem lub bez. Na podstawie uzyskanych zależności i przeprowadzonej analizy ekonomicznej zaproponowałem optymalny obszar pracy absorbera oraz opracowałem wytyczne projektowe instalacji do oczyszczania gazów odlotowych z par chlorowcopochodnych węglowodorów i ich odzysku. Wybrane wyniki badań przedstawiłem w publikacji [79] a sposób i układ do oczyszczania gazów zastrzegłem w patencie [80].

W latach 2002-2015, oprócz tematyki biogazu przedstawionej w p. 4.3, moje zainteresowania naukowe koncentrowały się na innych sposobach ograniczania efektu cieplarnianego, takich jak wykorzystanie energii słonecznej [81,82], bezpieczna środowiskowo eksploatacja klatratów metanu [83] i naturalna sekwestracja CO<sub>2</sub> [84]. Dwie pierwsze prace prezentują wyniki obliczeń zysków ekologicznych wynikających z zastąpienia paliw konwencjonalnych kolektorami słonecznymi w domu jednorodzinnym oraz analizę opłacalności takiej inwestycji. Trzecia przedstawia analizę zagrożeń związanych z niekontrolowanym uwolnieniem metanu ze złóż klatratów oraz środowiskową ocenę metod ich eksploatacji. Artykuł [83] identyfikuje wzajemne powiązania i sprzężenia zwrotne pomiędzy środowiskowymi skutkami niekontrolowanej destabilizacji klatratów. W konkluzji zaproponowałem technologię pozyskiwania metanu z klatratów opartą na wymianie CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, umożliwiającą równoczesną sekwestrację ditlenku węgla – jako bardziej opłacalny wariant metody CCS.

Celem pracy [84] było zaproponowanie miarodajnego dla warunków polskich modelu bilansowania pochłaniania i wydzielania CO<sub>2</sub> przez lasy. Analiza danych literaturowych nt. ilościowej oceny sekwestracji ditlenku węgla wykazała znaczący rozrzut wielkości wskaźników pochłaniania CO<sub>2</sub> oraz brak uniwersalnego modelu prognozowania pochłaniania netto CO<sub>2</sub> przez ekosystemy leśne w warunkach polskich. Zaproponowana metodyka, oparta na danych literaturowych i obliczeniach własnych, stanowi próbę syntezy i weryfikacji istniejącego stanu wiedzy. Efektem poznawczym pracy są dwa alternatywne modele obliczeniowe do szacowania bilansu emisji i pochłaniania ditlenku węgla przez polskie ekosystemy leśne. Pierwszy model oparty został na szacowaniu ilości CO<sub>2</sub> wiązanej przez cały okres życia drzew, a drugi – na szacowaniu przyrostu biomasy w zależności od wieku drzew. Zastosowanie obu modeli dla warunków polskich dało zbliżone wyniki i pozwoliło na zaproponowanie syntetycznego wskaźnika pochłaniania netto CO<sub>2</sub> przez jeden hektar lasu w ciągu roku na poziomie 9 Mg/(ha·a). Odpowiada to wiązaniu 81800 Gg CO<sub>2</sub> rocznie, co stanowi ok. 25% antropogenicznej jego emisji w Polsce. Uzyskany wynik porównałem z danymi raportowanymi przez Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE 2010), wykazując, że dotychczasowe szacunki pochłaniania CO<sub>2</sub> przez polskie ekosystemy leśne mogą być zaniżone o ok. 35%. Ponieważ ta wielkość sekwestracji CO<sub>2</sub> ma swój wymierny wymiar finansowy, w konkluzji zaproponowałem włączenie jednostek pochłaniania do systemu handlu emisjami. Koncepcja ta była dyskutowana, na wniosek polskiej delegacji rządowej, na ostatnim szczycie COP21, jednak nie osiągnięto konsensusu w tej sprawie.

## 6. Podsumowanie osiągnięć naukowo-badawczych

Mój dorobek naukowy, szczegółowo przedstawiony w załączniku nr 3, obejmuje 32 artykuły ogółem (8 w czasopismach z listy filadelfijskiej, 6 w czasopismach z IF (baza JCR) i 14 w czasopismach z listy MNIŚW), 7 referatów konferencyjnych (3 na konferencjach międzynarodowych), 8 patentów, 5 rozdziałów w książkach, 1 podręcznik, 1 książkę oraz 116 prac niepublikowanych. Szczegółowe dane bibliometryczne moich publikacji po doktoracie zawiera tabela 1.

Tabela 1. Analiza bibliometryczna moich publikacji po doktoracie

Lp.	Czasopismo	Ogółem				Prace naukowe zgodnie z art. 16, ust. 2 ustawy		
		Ilość prac	$\Sigma$ IF	Punkty MNiSW	$\Sigma$ punktów MNiSW	Ilość prac	$\Sigma$ IF	$\Sigma$ punktów MNiSW
1	Chemia i Inżynieria Ekologiczna	4	-	4	16	3	-	12
2	Environment Protection Engineering	5	1,448	2014-15 2011-13 2009- 9 2008- 9 2001- 6	52	3	0,796	31
3	Ecological Chemistry and Engineering S	2	0,935	15	30	2	0,935	30
4	Polish Journal of Environmental Studies	1	0,871	15	15	1	0,871	15
5	Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych – rozdział w książce	1	-	4	4	1	-	4
6	Gaz, Woda i Technika Sanitarna	1	-	5	5	1	-	5
7	Leśne Prace Badawcze (Forest Research Papers)	1	-	9	9			
8	Proceedings of ECOpole	1	-	5	5			
9	Polska Energetyka Słoneczna	2	-	6	12			
10	Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska	1	-	6	6			
11	Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów	4	-	2	8			
12	Inżynieria i Aparatura Chemiczna	3	-	4	12			
13	Gospodarka Paliwami i Energią	2	-	4	8			
14	Ekologia i Technika	1	-	1	1			
15	Energetyka	1	-	6	6			
16	Przemysł Spożywczy	1	-	2	2			
17	Patenty	7	-	25	175			
18	Rozdział w książce - pozostałe	4	-	4	16			
19	Podręczniki	1	-	20	20			
20	Książki	1	-	20	20			
21	Referaty konferencyjne	6	-	1	6			
	$\Sigma$	50	3,254	-	428	11	2,602	97

Liczba cytowań moich publikacji wg stanu na dz. 30.03.2016 (bez autocytowań) wynosi:

- wg bazy Web of Science (WoS): 19,
- łącznie wg różnych wyszukiwarek (WoS, Scopus, Baz-Tech, Google Scholar): 45 (załącznik nr 6).

Indeks Hirsha moich publikacji wg WoS: 3.

Jestem współautorem 6 technologii, w tym 2 wdrożeń.

Aktywnie uczestniczyłem w 15 konferencjach naukowych, w tym w 6 o zasięgu międzynarodowym.

Brałem udział w 15 projektach badawczych, w tym w 12 w roli kierownika.

Jestem autorem lub współautorem 4 modeli matematycznych z zakresu inżynierii ochrony atmosfery i opartego nich oprogramowania komputerowego.

Jestem ekspertem Narodowego Centrum Badań i Rozwoju z zakresu inżynierii środowiska, wykonujący oceny merytoryczne wniosków o wykonanie i finansowanie projektów badawczych (6 recenzji w latach 2013-2015).

Jestem autorem lub współautorem ponad 200 ekspertyz pomiarowych i obliczeniowych z zakresu ocen oddziaływania inwestycji na środowisko.

Do swoich najważniejszych osiągnięć aplikacyjnych zaliczam:

1. Opracowanie technologii biologicznego oczyszczania gazów na podstawie wielkoskalowych badań sorpcji i biodegradacji wybranych zanieczyszczeń powietrza i ich mieszanin, zakończonych dwoma projektami procesowymi prototypowych instalacji, pierwszym w Polsce pełnoprzemysłowym wdrożeniem technologii tego typu, dwoma patentami, nagrodą MOŚ, ZNiL oraz opracowaniem typoszeregu instalacji BOG (1984-1993).
2. Opracowanie quasi suchej technologii równoczesnego odsiarczania, odazotowania i odpylania spalin przy wykorzystaniu kolumny nawilżającej, filtrreaktora z uaktywnionym plackiem filtracyjnym i silnych utleniaczy w oparciu o badania w skali półtechnicznej w warunkach rzeczywistych, zakończone określeniem warunków termodynamicznych i chemicznych efektywnego przebiegu procesów oraz opracowaniem wytycznych projektowych chronionych 4 patentami (1995-1997).
3. Opracowanie półsuchej technologii równoczesnego odsiarczania, odazotowania i odpylania spalin przy wykorzystaniu absorbera rozpyłowego, filtrreaktora i ozonu w oparciu o badania w skali półtechnicznej w warunkach rzeczywistych, zakończone określeniem optymalnych parametrów procesów i opracowaniem wytycznych projektowych chronionych patentem (1998-2000).
4. Opracowanie i walidacja w warunkach polowych modelu emisji biogazu ze składowisk odpadów komunalnych, umożliwiającego obliczenia zmian wydajności gazowej w zależności od masy i składu zdeponowanych odpadów, okresu składowania, temperatury fermentacji oraz czasu rozkładu. Model został wielokrotnie wdrożony do oceny wpływu składowisk na powietrze atmosferyczne (1998-2001). Może być wykorzystywany do projektowania instalacji odgazowania składowisk i utylizacji biogazu.
5. Opracowanie „know-how” absorpcyjnej metody oczyszczania gazów odlotowych z par substancji chloroorganicznych, doświadczalna weryfikacja absorbentów olejowych i aparatu do absorpcji, określenie współczynników przenikania masy oraz optymalnych warunków przebiegu procesu, zakończone opracowaniem wytycznych projektowych i patentem (1997-1999).
6. Opracowanie sposobu i urządzenia do równoczesnego oznaczania sumarycznych zawartości związków siarki, chloru i fluoru w biogazie, polegającego na bezpłomieniowym spalaniu biogazu, a następnie oznaczaniu produktów utleniania. Metoda została wdrożona do badań biogazu z osadów ściekowych (~ 50 raportów SPR w latach 2002-2013).
7. Opracowanie modelu regresyjnego czasowej zmienności skuteczności sorpcji H<sub>2</sub>S w oparciu o badania zdolności sorpcyjnej uaktywnionej rudy darniowej w warunkach rzeczywistych (2003-



2009). Za pomocą modelu określony został średni czas całkowitego wyczerpania złoża, rzeczywista chłonność sorbentu i jego jednostkowe zużycie. Model może służyć do projektowania instalacji odsiarczania biogazu i prognozowania terminów wymiany złoża.

8. Badania biogazu powstającego z osadów ściekowych na WOŚ (2002-2013), których wyniki zostały wykorzystane do modernizacji i rozbudowy oczyszczalni oraz pozwoliły na wychwycenie sezonowych tendencji zmian parametrów fizyko-chemicznych biogazu, określenie zależności pomiędzy wybranymi parametrami, identyfikację problemów technologicznych i środowiskowych wraz z określeniem sposobów ich minimalizacji oraz rozwój metodyk analitycznych oceny jakości biogazu, w tym poboru i analizy siloksanów.

#### 7. Działalność dydaktyczna i organizacyjna

Pracę dydaktyczną rozpocząłem na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Wr. po doktoracie, na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego (1993). Prowadziłem, i nadal prowadzę, wykłady, seminaria, ćwiczenia projektowe i laboratoryjne z następujących przedmiotów: Podstawy ochrony środowiska, Rozprzestrzenianie zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym, Ochrona powietrza, Oczyszczanie gazów odlotowych, Ograniczanie emisji zanieczyszczeń powietrza, Odpylanie gazów, Systemy pomiarów emisji, oraz autorskie przedmioty wybieralne: Biogaz a ochrona środowiska i Biogaz – źródło energii odnawialnej. Jestem współautorem podręcznika pt. „Oczyszczanie gazów. Laboratorium”, autorem dydaktycznych materiałów pomocniczych do ćwiczeń projektowych i laboratoryjnych, autorem kursu e-learningowego „Energia z biogazu” oraz autorem sześciu „kart przedmiotu” jako osoba odpowiedzialna za ich realizację. Byłem członkiem Komisji Egzaminów Dyplomowych na jednolitych studiach magisterskich, wieloletnim opiekunem roku oraz promotorem 55 dyplomowych prac magisterskich i inżynierskich.

Pełnione funkcje:

- 1995-1999 – kierownik zespołu badawczego w ramach Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wr.,
- 1999-2002 – kierownik Laboratorium Oczyszczania Gazów Odlotowych oraz Analiz i Ocen Środowiskowych w ramach instytutu jw.
- 2015-obecnie – kierownik Laboratorium Procesów Oczyszczania Gazów Odlotowych i Badań Biogazu w strukturze Katedry Klimatyzacji, Ogrzewnictwa, Gazownictwa i Ochrony Powietrza na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Wr.

8. Nagrody, wyróżnienia i odznaczenia

- Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej za osiągnięcia w pracach badawczych, 1984.
- Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej za osiągnięcia w zakresie postępu technicznego i współpracy z gospodarką narodową, 1989.
- Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej za osiągnięcia w pracy zawodowej, 1991.
- Nagroda Dyrektora Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska - 6 nagród za osiągnięcia w działalności badawczej i w zakresie postępu technicznego.
- Nagroda Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa - za wybitne osiągnięcia twórcze w dziedzinie ochrony środowiska, gospodarki wodnej, geologii, leśnictwa i ochrony przyrody za pracę pt. „Technologia biodegradacji zanieczyszczeń organicznych emitowanych w procesach formowania płyt wiórowych w pełnej skali przemysłowej”, 1993.
- Nagroda Ministra Środowiska w konkursie „Nauka na rzecz ochrony środowiska i przyrody” - dla promotora pracy „Produkcja i utylizacja biogazu generowanego przez składowiska odpadów komunalnych w aspekcie ochrony powietrza atmosferycznego”, 2000.
- Nagroda Ministra Środowiska w konkursie „Nauka na rzecz ochrony środowiska i przyrody” - dla promotora pracy „Ocena skutków dla powietrza atmosferycznego utworzenia nowego składowiska odpadów komunalnych dla miasta Wrocławia”, 2002.
- Nagroda Ministra Środowiska w konkursie „Nauka na rzecz ochrony środowiska i przyrody” - dla promotora pracy „Techniczno-ekonomiczna ocena efektów ekologicznych modernizacji i rekonstrukcji Elektrowni „Turów” w aspekcie ochrony powietrza atmosferycznego”, marzec 2002.
- Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej w uznaniu wyróżniającego wkładu w działalność uczelni, 2013.
- Złota Odznaka Politechniki Wrocławskiej – przyznana decyzją Rektora, 2001.
- Brązowy Krzyż Zasługi – nadany decyzją Prezydenta RP, 2003.
- Srebrny Krzyż Zasługi – nadany decyzją Prezydenta RP, 2012.

Kazimierz Kraj  
K

## Literatura

- [1] Landfill Air Emissions Estimation Model, *Office of Air Quality Planning and Standards US EPA*, 1996.
- [2] Gaj K. i in., Składowiska odpadów komunalnych jako źródła emisji zanieczyszczeń powietrza, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 6(4), 1999, 337-344.
- [3] Vavilin V.A., Vasiliev V.B., Ponomarev A.V., Rytow S.V., Simulation model 'methane' as a tool for effective biogas production during anaerobic conversion of complex organic matter, *Bioresource Technology*, 48(1), 1994, 1-8.
- [4] El-Fadel M., Findikakis A.N., Leckie J.O., Numerical modelling of generation and transport of gas and heat in sanitary landfills I. Model formulation, *Waste Management and Research*, 14(5), 1996, 483-504.
- [5] Gaj K., Cybulska-Szulc H., Knop F., Parametry biogazu pochodzącego z fermentacji osadów ściekowych, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 2, 2005, 91-98.
- [6] Rzepa G., Bajda T., Ratajczak T., Właściwości sorpcyjne rud darniowych, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 20, Z.s.2, 2004, 47-59.
- [7] Rzepa G., Ratajczak T., Skład mineralny rud darniowych a ich właściwości sorpcyjne, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 20, 2004, Z.s.2, 61-71.
- [8] Ratajczak T., Rzepa G., Skład mineralny polskich rud darniowych i ich właściwości sorpcyjne, *Geologia*, 27(2-4), 2001, 458-474.
- [9] Arnold M., Reduction and monitoring of biogas trace compounds, VTT TIEDOTTEITA – Research Notes 2496, *VTT Technical Research Centre of Finland*, 2009.
- [10] Ajhar M., Wens B., Stollenwerk K.H., Spalding G., Yüce S., Melin T., Suitability of Tedlar® gas sampling bags for siloxane quantification in landfill gas, *Talanta*, 82(1), 2010, 92-98.
- [11] Raich-Montiu J., Ribas-Font C., de Arespacochaga N., Roig-Torres E., Broto-Puig F., Crest M., Bouchy L., Cortina J.L., Analytical methodology for sampling and analysing eight siloxanes and trimethylsilanol in biogas from different wastewater treatment plants in Europe, *Analytica Chimica Acta*, 812, 2014, 83-91.
- [12] Chottier C., Chatain V., Julien J., Dumont N., Lebouil D., Germain P., Volatile organic silicon compounds in biogases: development of sampling and analytical methods for total silicon quantification by ICP-OES, *Scientific World Journal*, vol. 2014, ID 537080, 1-7.
- [13] Piechota G., Igliński B., Buczkowski R., An experimental approach for the development of direct-absorption sampling method for determination of trimethylsilanol and volatile methylsiloxanes by the GC-MS technique in landfill gas, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95(9), 2015, 867-877.
- [14] Eichmann S.C., Kiefer J., Benz J., Kempf T., Leipertz A., Seeger T., Determination of gas composition in a biogas plant using a Raman-based sensor system, *Measurement Science and Technology*, 25, 2014, 1-9.
- [15] Arnold M., Kajolinna T., Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas, *Waste Management*, 30(6), 2010, 1011-1017.
- [16] Badjagbo K., Furtos A., Alaei M., Moore S., Sauve S., Direct analysis of volatile methylsiloxanes in gaseous matrixes using atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 81(17), 2009, 7288-7293.
- [17] Badjagbo K., Heroux M., Alaei M., Moore S., Sauve S., Quantitative analysis of volatile methylsiloxanes in waste-to-energy landfill biogases using direct APCI-MS/MS, *Environmental Science and Technology*, 44(2), 2010, 600-605.
- [18] Kymäläinen M., Lähde K., Arnold M., Kurola J.M., Romantschuk M., Kautola H., Biogasification of biowaste and sewage sludge - Measurement of biogas quality, *Journal of Environmental Management*, 95(sup.), 2012, 122-127.
- [19] Rasi S., Lehtinen J., Rintala J., Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants, *Renewable Energy*, 35(12), 2010, 2666-2673.
- [20] Narros A., Del Peso M.I., Mele G., Vinot M., Fernandez E., Rodriguez M.E., Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on Tenax tubes and TD-GC-MS, *Proceedings Sardinia 2009, Twelfth Int. Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, 2009.
- [21] Rasi S., Läntelä J., Rintala J., Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review, *Energy Conversion and Management*, 52(12), 2011, 3369-3375.
- [22] Liang K.Y., Li R., Sheehan J.F., Removing siloxanes: solution to combustion equipment problems, *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC*, 2002, Session 11-20, 303-313.
- [23] Tower P., New technology for removal of siloxanes in digester gas results in lower maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment, *WEFTEC*, 2003, 78<sup>th</sup> Annual Technical Exhibition and Conference, 1-9.
- [24] Wheless E., Gary D., Siloxanes in landfill and digester gas, *Proceedings from the Solid Waste Association of North America, 25<sup>th</sup> Annual Landfill Gas Symposium*, 2002, 29-41.
- [25] Accettola F., Haberbauer M., Control of siloxanes, in: Lens P., Westermann P., Habebauer M., Moreno A. (eds.), *Biofuels for Fuel Cells, Renewable energy from biomass fermentation*, IWA Publishing, London, 2005, 445-454.
- [26] EPRI, Assessment of fuel gas cleanup systems for waste gas fueled power generation. *Electric Power Research Institute*, 1012763, California, 2006.
- [27] Dewil R., Appels L., Baeyens J., Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes, *Energy Conversion and Management* 47(13-14), 2006, 1711-1722.

- [28] Wang D.G., Norwood W., Alaei M., Byer J.D., Brimble S., Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment, *Chemosphere*, 93(5), 2013, 711-725.
- [29] Meeks R.G., Stump D.G., Siddiqui W.H., Holson J.F., Plotzke K.P., Reynolds V. L., An inhalation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in female rats using multiple and single day exposure regimens, *Reproductive Toxicology*, 23(2), 2007, 192-201.
- [30] Quinn A.L., Dalu A., Meeker L.S., Jean P.A., Meeks R.G., Crissman J.W., Gallavan Jr R.H., Plotzke K.P., Effects of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) on the luteinizing hormone (LH) surge and levels of various reproductive hormones in female Sprague–Dawley rats, *Reproductive Toxicology*, 23(4), 2007, 532-540.
- [31] Siddiqui W.H., Stump D.G., Plotzke K.P., Holson J.F., Meeks R.G., A two-generation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in rats exposed by whole-body vapor inhalation, *Reproductive Toxicology*, 23(2), 2007, 202-215.
- [32] McKim J.M. Jr, Choudhuri S., Wilga P.C., Madan A., Burns-Naas L.A., Gallavan R.H., Mast R.W., Naas D.J., Parkinson A., Meeks R.G., Induction of hepatic xenobiotic metabolizing enzymes in female Fischer-344 rats following repeated inhalation exposure to decamethylcyclopentasiloxane (D5), *Toxicological Sciences*, 50(1), 1999, 10-19.
- [33] Burns-Naas L.A., Mast R.W., Klykken P.C., McCay J.A., White K.L., Jr., Mann P.C., Naas D.J., Toxicology and humoral immunity assessment of decamethylcyclopentasiloxane (D5) following a 1-month whole body inhalation exposure in Fischer 344 rats, *Toxicological Sciences*, 43(1), 1998, 28-38.
- [34] Burns-Naas L.A., Mast R.W., Meeks R.G., Mann P.C., Thevenaz P., Inhalation toxicology of decamethylcyclopentasiloxane (D5) following a 3-month nose-only exposure in Fischer 344 rats, *Toxicological Sciences*, 43(2), 1998, 230-240.
- [35] EPA, Siloxane D5 in Dry cleaning Application, Fact Sheet, Office of Pollution Prevention and Toxics (7404), *US EPA*, 2009.
- [36] Yucuis R.A., Stanier C.O, Keri C., Hornbuckle K.C., Cyclic siloxanes in air, including identification of high levels in Chicago and distinct diurnal variation, *Chemosphere*, 92(8), 2013, 905–910.
- [37] Genualdi S., Harner T., Cheng Y., MacLeod M., Hansen K.M., van Egmond R., Shoeib M., Lee S.C., Global Distribution of Linear and Cyclic Volatile Methyl Siloxanes in Air, *Environmental Science and Technology*, 45(8), 2011, 3349-3354.
- [38] Matsui T., Imamura S., Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge, *Bioresource Technology*, 101(1), 2010, S29-S32.
- [39] Rutkowski J.D., Czyszczoń Z., Gaj K., Sravnitelnye issledovanija effektivnosti sorpcii v vode i v vodnoj vzviesi aktivnogo ila formaldegida emitiruемого v atmosferu v processe formirovanija drevenostruzecnych plit. Zascita Atmosfery nr 3/86 - Doklady Kollokvium po temie IV-2 SEV, Moskva 1986, wyd. VEB Kombinat Luft und Kälttechnik, Dresden, KOZ, 27-30.
- [40] Gaj K., Rutkowski J.D., Czyszczoń Z., Próby zastosowania pierścieni NSW jako wypełnienia płuczki biologicznej do oczyszczania gazów odlotowych z procesu prasowania płyt wiórowych. *Ochrona Powietrza*, 6, 1989, 157-160.
- [41] Czyszczoń Z., Gaj K., Rutkowski J.D., Zastosowanie kolumny z wypełnieniem ruchomym do biologicznego oczyszczania gazów odlotowych z procesu prasowania płyt wiórowych. *Ochrona Środowiska*, 2(39), 1989, 23-26.
- [42] Rutkowski J.D., Szklarczyk M., Czyszczoń Z., Gaj K., Kędziński L., Świątlik J., Sposób oczyszczania gazów odlotowych z zanieczyszczeń organicznych, podatnych na biodegradację - patent nr PL 153092, Urząd Patentowy RP, 1991.
- [43] Gaj K., Biologiczne oczyszczanie wybranych gazów odlotowych w modelowej instalacji doświadczalnej z ruchomym wypełnieniem – praca doktorska. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. PWr. 1992, Ser. PRE nr 13/92.
- [44] Gaj K., Materiały do szkolenia obsługi prototypowej instalacji do biologicznego oczyszczania gazów w ZPW „Prospan” w Wieruszowie, *ZBW*, październik 1992.
- [45] Gaj K., Gnach T., Kobec E., Technologiczna instrukcja obsługi prototypowej instalacji do biologicznego oczyszczania gazów w ZPW „Prospan” w Wieruszowie, *ZBW*, listopad 1992.
- [46] Bryl J., Gaj K., Kaczmarski K., Sposób oczyszczania półek/rusztów aparatów kolumnowych i urządzenie do oczyszczania półek/rusztów aparatów kolumnowych - patent nr PL 169233 B1, Urząd Patentowy RP, 1996.
- [47] Rutkowski J.D., Gaj K., Rozwiązania technologiczne, zastosowane w instalacji do biodegradacji zanieczyszczeń powietrza, emitowanych z procesu prasowania płyt wiórowych. Konferencja Naukowo Techniczno-Promocyjna na Międzynarodowych Targach Ekologicznych *POLEKO*, Poznań, 1992.
- [48] Gaj K., Rutkowski J.D., Bryl J., On the application of trickling filter bed reactors to the treatment of odoriferous flue gases: a case study. International Symposium BIO'94 *Biotechnology in Environmental Protection*, Świnoujście, 1994.
- [49] Gaj K., Rutkowski J.D., Opracowanie wytycznych projektowych typoszeregu instalacji do biologicznego oczyszczania gazów, z węzłem absorpcji w postaci kolumny z ruchomym wypełnieniem, *ZBW*, 1993.
- [50] Gaj K., Knop F., Badania efektywności odsiarczania spalin metodą quasi suchej sorpcji w placku filtracyjnym - skala pilotowa. 5-th International Symposium *Integrated air quality control for industrial and commercial sectors*, Międzyzdroje, 1997.
- [51] Gaj K., Knop F., Intensyfikacja odsiarczania spalin w warstwie filtracyjnej filtra workowego. *Ekologia i Technika*, 2(26), 1997, 19-22.
- [52] Littlejohn D., Chang S.G., Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from flue gas by peracid solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1990, 1420-1424.

- [53] Cooper H.B.H., Removal and recovery of nitrogen oxides and sulfur dioxide from gaseous mixtures containing them, U.S. Patent 4,426,364, 1984.
- [54] Thomas D., Vanderschuren J., The absorption-oxidation of NO<sub>x</sub> with hydrogen peroxide for the treatment of tail gases. *Chem. Eng. Sc.*, 51(11), 1996, 2649-2654.
- [55] Lambert D., McGowan T.F., NO<sub>x</sub> control techniques for the CPI. *Chem. Eng.*, 6, 1996, 98-101.
- [56] Yang C.L., Shaw H., Perlmutter H.D., Absorption of NO promoted by strong oxidizing agents: 1. Inorganic oxychlorites in nitric acid. *Chem. Eng. Comm.*, 143, 1996, 23-38.
- [57] Pollo I., Jaroszyńska-Wolińska J., Sposób usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych. Patent PL nr 115926, 1982.
- [58] Chu P., Rochelle G.T., Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from stack gas by reaction with calcium hydroxide solids, *JAPCA*, 39, 1989, 175-179.
- [59] Donnelly J.R., Felsvang K. S., Morsing P., Veltman P.L., Process for removal of nitrogen oxides and sulfur oxides from waste gases. European Patent Application No. 0077170, 1983.
- [60] Kobayashi H., Takezawa N., Niki T., Removal of nitrogen oxides with aqueous Solutions of Inorganic and organic Reagents. *Environ. Sci. & Technol.*, 11(2), 1977, 190-192.
- [61] Gross M., SHL Verfahren zur SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Simultanreinigung von Gasen. *Vortrag im Haus der Technik*. Essen 1985.
- [62] Kuroпка J., Absorpcja alkaliczna tlenków azotu. *Ochrona Środowiska*, 2-3(46-47), 1992, 45-48.
- [63] Gaj K., Knop F., Suchy sposób oczyszczania spalin - patent nr PL 188482 B1, Urząd Patentowy RP, 2005.
- [64] Gaj K., Knop F., Mech J., Suchy sposób oczyszczania spalin - patent nr PL 188483 B1, Urząd Patentowy RP, 2005
- [65] Gaj K., Knop F., Suchy sposób oczyszczania spalin - patent nr PL 188485 B1, Urząd Patentowy RP, 2005.
- [66] Gaj K., Knop F., Cybulska H., Suchy sposób oczyszczania spalin - patent nr PL 192995 B1, Urząd Patentowy RP, 2006.
- [67] Gaj K., Knop F., Nowa sucha metoda jednoczesnego odpylania, odsiarczania i odazotowania spalin. IV Sympozjum *POL-EMIS'98 „Ograniczenie Emisji Zanieczyszczeń do Atmosfery”*, Szklarska Poręba, 1998.
- [68] Gaj K., Knop F., Semi-dry flue gas cleaning method using a strong oxidizing agent and an activated filter cake. 17-th *International Symposium on Combustion Processes*, Poznan, 2001.
- [69] Gaj K., Knop F., Oczyszczanie spalin przy wykorzystaniu silnego utleniacza i aktywnej warstwy filtracyjnej. Część I. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 37(6), 1998, 16-18.
- [70] Gaj K., Knop F., Oczyszczanie spalin przy wykorzystaniu silnego utleniacza i aktywnej warstwy filtracyjnej. Część II. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 38(1), 1999, 22-24.
- [71] Gaj K., Trzepierczyńska I., Knop F., Cybulska H., Stałe produkty poreakcyjne suchej metody równoczesnego odpylania, odsiarczania i odazotowania spalin przy wykorzystaniu ozonu i aktywnej warstwy filtracyjnej. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 39(4-5), 2000, 5-10.
- [72] Gaj K., Koncepcja adaptacji półsuchej metody odsiarczania spalin do równoczesnego procesu ich odazotowania. IV Sympozjum *POL-EMIS'98 „Ograniczenie Emisji Zanieczyszczeń do Atmosfery”*, Szklarska Poręba, 1998.
- [73] Gaj K., Możliwości adaptacji absorpcyjnych metod odsiarczania spalin do ich równoczesnego odazotowania przez zastosowanie silnego utleniacza. *Gospodarka Paliwami i Energią*, 47(4), 1999, 16-19.
- [74] Donnelly J.R., Felsvang K.S., Morsing P., Veltman P.L., Process for removal of nitrogen oxides and sulfur oxides from waste gases, European Patent No. EP0077170 B1, 1986.
- [75] Chu P., Rochelle G.T., Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from stack gas by reaction with calcium hydroxide solids, *JAPCA*, 39(2), 1989, 175-179.
- [76] Gaj K., Półsuchy sposób oczyszczania spalin - patent nr PL 188484 B1, Urząd Patentowy RP, 2005.
- [77] Kuhn in the forefront of VOC removal technology, *Filtration & Separation*, 33(4), 1996, 266,
- [78] Heck G., Müller G., Ulrich M., Reinigung lösungsmittelhaltiger Abluft – alternative Möglichkeiten, *Chem. Ing. Tech.*, 60(4), 1988, 286-297.
- [79] Gaj K., Mech J., Robaszkiewicz J., Investigation of selected oils as absorbents of the chlorinated hydrocarbons. *Environ. Prot. Eng.*, 27(2), 2001, 71-79.
- [80] Gaj K., Robaszkiewicz J., Bryl J., Sposób i układ do oczyszczania gazów odlotowych z chlorowcopochodnych węglowodorów - patent nr PL 195706 B1, Urząd Patentowy RP, 2007.
- [81] Gaj K., Pakuluk A., Efekty ekologiczne zastosowania kolektorów słonecznych w domu jednorodzinnym, *Polska Energetyka Słoneczna*, nr 2-4/2010, 1/2011, 49-53.
- [82] Gaj K., Pakuluk A., Efekty ekonomiczne zastosowania kolektorów słonecznych w domu jednorodzinnym, *Polska Energetyka Słoneczna*, nr 2-4/2010, 1/2011, 43-48.
- [83] Cieślak S., Gaj K., Hazards of uncontrolled methane release from clathrates analyse and environmental evaluation of extraction methods, *Environ. Prot. Eng.*, 40(3), 2014, 99-111.
- [84] Gaj K., Pochłanianie CO<sub>2</sub> przez polskie ekosystemy leśne (Carbon dioxide sequestration by Polish forest ecosystems), *Leśne Prace Badawcze (Forest Research Papers)*, 73(1), 2012, 17-21.