

# Kierunki i możliwości bezpiecznej gospodarki nanoodpadami

Bożena MROWIEC – Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna, Bielsko-Biała

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 10, 593–596

## Wstęp

Nanotechnologia jest dziedziną cechującą się rosnącym zainteresowaniem nauki ze względu na właściwości nanomateriałów (NM), które znajdują szerokie spektrum zastosowań. Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ISO) sklasyfikowała nanomateriały na trzy główne grupy: nanocząstki (wszystkie trzy wymiary od 1 do 100 nm); nanopłytki (jeden wymiar w zakresie od 1 do 100 nm) oraz nanowłókna (dwa wymiary od 1 do 100 nm). Oszacowano, że w 2010 r. światowa produkcja NM wahała się w zakresie od 268 000 do 318 000 t i od tamtego czasu wzrasta w tempie ok. 25% rocznie [1÷4]. W produkcji nanomateriałów wyróżnia się: nanomateriały węglowe (np. nanorurki węglowe); półprzewodniki (np. kropki kwantowe); tlenki metali (np. tlenek cynku); nanopolimery (np. dendrymery) i metale (np. nanosrebro). W kolejności od najczęściej do najrzadziej produkowanych, można je przedstawić następująco:  $TiO_2 > SiO_2 > ZnO > Fe > FeOx > Al_2O_3 > CeO_2 > CNT > Ag$  [1, 5, 6].

Nanomateriały mogą być uwalniane do środowiska na każdym etapie cyklu życia produktu (*Life Cycle Assessment*, LCA), od procesów wytwarzania, stosowania do unieszkodliwiania lub recyklingu. W środowisku naturalnym NM mogą podlegać wielu różnorodnym przekształceniom, które zależą od własności, zarówno nanomateriałów jak i medium przyjmującego. Skutki oddziaływań NM na organizm ludzki i środowisko naturalne nie są jeszcze dobrze rozpoznane. Nie wszystkie jednak NM charakteryzują się właściwościami niebezpiecznymi. Badania naukowe przeprowadzone na tym samym typie nanomateriałów często są niespójne. Niektóre dane naukowe prezentują ich biogodność, inne natomiast wykazują potencjalnie niebezpieczną naturę nanomateriałów [7÷10]. Niebezpieczne nanomateriały, jako nowy rodzaj zanieczyszczeń, zostały określone „nanozanieczyszczeniami”.

Ocena potencjalnego zagrożenia (środowiska) nanomateriałami występującymi w odpadach wymaga precyzyjnych informacji o niebezpieczeństwie nanomateriałów, które mogą być emitowane z odpadów, danych dotyczących ich losów w środowisku i możliwych poziomach ekspozycji. Pomimo obserwowanego trendu stosowania NM, i związanego z tym ryzyka, odpady zawierające nanomateriały są obecnie unieszkodliwiane wraz z innymi odpadami, bez żadnych specjalnych środków ostrożności, ani sposobów utylizacji. Nasuwa się zatem pytanie, czy stosowane procesy unieszkodliwiania odpadów są w stanie skutecznie zminimalizować ryzyko związane z występowaniem w nich NM?

## Nanoodpady

Określenie nanoodpady odnosi się do odpadów, które zawierają materiały o wymiarach charakteryzujących nanoskalę. Gospodarka nanoodpadami stanowi nowe wyzwanie, które skupia uwagę wielu naukowców. Zagadnienie to podkreśla potrzebę ciągłego monitorowania losów nanoproductów i sugeruje stosowanie recyklingu, jako sposobu

na zmniejszenie ilości powstających nanoodpadów [4, 11]. Ponadto, zachodzi konieczność prowadzenia badań w zakresie unieszkodliwiania nanoodpadów dla ograniczenia niezamierzonego uwalniania NM do środowiska. Brak jest jednak odpowiednich narzędzi i metod badawczych. Ograniczona dokładność i braki danych w zakresie monitorowania i technologii utylizacji nanoodpadów utrudniają precyzyjne określenie emisji nanomateriałów [5]. Z drugiej strony, władze muszą podjąć aktywne działania w celu opracowania strategii gospodarki odpadami zawierającymi nanomateriały i profilaktyki przeciw długoterminowym, niezamierzonym konsekwencjom.

## Sposoby unieszkodliwiania

Obecnie stosuje się trzy sposoby unieszkodliwiania odpadów zawierających nanomateriały: składowanie, unieszkodliwianie termiczne (spalanie) i odzysk materiałów (recykling).

## Składowanie odpadów

Europejska Dyrektywa w sprawie składowania odpadów (1999/31/WE) określa wymagania dotyczące budowy i eksploatacji składowisk odpadów, w tym warunków dotyczących zamknięcia składowiska, rodzaju i miąższości gleby, kontroli pH, odprowadzania i oczyszczania odcieków oraz przykrycia składowiska i odbioru gazów składowiskowych. Jeśli odpady zawierające nanomateriały są składowane, np. odpady budowlane, gdy nie nadają się do recyklingu czy odpady z rozdrabniarek, zachodzi możliwość ługowania nanomateriałów z takich odpadów do odcieków. Stwarza to podstawy do obaw, ponieważ nanomateriały mogą wywoływać niepożądane skutki realizowanych bez-tlenowych i tlenowych procesów stabilizacji na składowisku (rozkład odpadów i oczyszczanie odcieków). Z drugiej jednak strony, warunki składowania mogą powodować aglomerację i unieruchomienie nanomateriałów, a zatem ograniczyć emisje tych zanieczyszczeń. W przypadku nanorurek węglowych badania wykazały, że kwasy organiczne występujące w odciekach ograniczają ich aglomerację, natomiast nie zachodzi dyfuzja CNT przez membranę HDPE [12, 13].

## Unieszkodliwianie termiczne

Różne materiały (produkty uboczne, odpady itp.), zawierające oraz niezawierające w swoim składzie nanomateriałów, są spalane w wysokiej temperaturze w spalarniach odpadów. W przypadku procesu spalania przyjęte jest, że substancje nano-nieorganiczne, jak np.  $TiO_2$ , ZnO i Ag, zawarte w odpadach zostają immobilizowane przede wszystkim w żużlu oraz w pewnym stopniu w popiele lotnym zatrzymanym na filtrze. Zgodnie z aktualnymi przepisami, gazy spalinowe są oczyszczane z wykorzystaniem filtrów i płuczek. Żużle i popioły pozostają w piecu w spalarni. Badania procesu spalania odpadów zawierających nanomateriały wykazały, że ich obecność w odpadach może znacznie zwiększyć ilość emitowanych nanocząstek do środowiska. Prezentowane są różne stanowiska, na temat stopnia aglomeracji cząstek w zależności od rodzaju występujących NM w odpadach [12, 13]. Istnieje możliwość ługowania nanomateriałów, gdy żużel jest wykorzystywany w budownictwie drogowym i podobnych zastosowaniach [12]. Dodatkowo, na każdym etapie

\*Autor do korespondencji:

Dr hab. inż. Bożena MROWIEC, e-mail: bmrowiec@ath.bielsko.pl

procesu spalania, nanocząstki mogą katalizować powstawanie lub rozkład innych zanieczyszczeń i przez to wpływać na efektywność redukcji emisji zanieczyszczeń, w szczególności dioksyn, furanów i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [13, 14].

### Odzysk materiałów

Nanomateriały trafiają do procesu recyklingu z wycofanymi z eksploatacji produktami, jak również z innymi strumieniami materiałów. Procesy recyklingu zależą od rodzaju produktu i materiału, a przez to matryce zawierające nanomateriały poddawane są zróżnicowanym warunkom przeróbki. Skutki realizacji procesu recyklingu można rozpatrywać w trzech kategoriach: *skutki zdrowotne, zawodowe* – związane z przetwarzaniem; *oddziaływanie na środowisko* – związane z unieszkodliwianiem pozostałości po recyklingu, głównie metodą termiczną w spalarni, składowaniem odpadów lub oczyszczaniem ścieków; *wprowadzenie resztkowych nanomateriałów* w produktach zawierających materiał z recyklingu, którego efekt oddziaływania trudny jest do oszacowania [12]. Niestety bardzo mało jest informacji na temat wykorzystania nanomateriałów z recyklingu do wytwarzania nowych produktów. Powtórne wykorzystanie ma miejsce tylko w przypadku odzyskiwania nanosrebra ze zużytych kąpielii fotochemicznych [13]. Innym istotnym problemem jest recykling opon. Bardzo wysoki odsetek zużytych opon podlega recyklingowi, a granulowany materiał jest stosowany jako wypełniacz do sztucznej trawy na boiskach, do powierzchni gumowych i wykładzin stosowanych w obiektach sportowych oraz na placach zabaw dla dzieci. Potencjalnie, obecność nanomateriałów w oponach może prowadzić do wypłukiwania nanomateriałów z produktów pochodzących z recyklingu [12].

Podnoszony jest również problem wykorzystania osadów ściekowych jako sposobu utylizacji nanoodpadów. Szacuje się, że 90–95% nanomateriałów zawartych w ściekach akumuluje się w osadach. Osady ściekowe są częściowo suszone i spalane w spalarniach odpadów. Stosowanie osadów ściekowych na gruntach rolnych jest możliwe tylko po spełnieniu określonych warunków jakościowych. Ze względu na powszechnie występujące wysokie stężenia substancji niebezpiecznych w osadach, stosowanie ich na gruntach rolnych jest obecnie przedmiotem dyskusji. Nanosrebro i ewentualnie inne (podobne) nanomateriały zawarte w osadach ściekowych, które są stosowane w nawożeniu gruntów, silnie wiążą się z mieszaniną osadu i gleby, i tym samym mogą gromadzić się w glebie. Nanocząstki srebra i tlenku żelaza hamują aktywność mikroorganizmów, częściowo nawet już w bardzo niskich stężeniach, a zatem mogą zakłócać naturalne procesy w glebie [13].

### Podsumowanie

Jak wynika z danych badawczych, rządy i przemysł powinny intensywnie działać, aby sprostać skutkom oddziaływania szybko rosnących ilości nanoodpadów. Gospodarka nanoodpadami powinna być prowadzona ze szczególną starannością, aby nanomateriały stanowiące potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska nie były uwalniane.

Nanomateriały, które są niebezpieczne, toksyczne lub chemicznie reaktywne powinny zostać zneutralizowane. Tam gdzie jest to możliwe, nanoodpady powinny być poddawane recyklingowi. Procedury dotyczą unieszkodliwiania nanoodpadów muszą być oparte na aktualnej wiedzy i uwzględniać obowiązujące przepisy prawne. W zależności od rodzaju materiału, rozwiązania termicznego, chemicznego, fizycznego oraz biochemicznego przetwarzania odpadów zawierających nanomateriały, umożliwiają ich dezaktywację.

### Literatura

1. Kim Y.: *Nanowastes treatment in environmental media*. Environmental Health and Toxicology 2014, 29, 1–7.
2. OECD. *Nanomaterials in Waste Streams: Current Knowledge on Risks and Impacts*. OECD Publishing, Paris 2016.
3. Bandyopadhyay S., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresdey J.L.: *Advanced analytical techniques for the measurement of nanomaterials in food and agricultural samples: A review*. Environmental Engineering Science 2013, 30, 3, 118–125.
4. Part F., Zecha G., Causon T., Sinner E.K., Huber-Humer M.: *Current limitations and challenges in nanowaste detection, characterisation and monitoring*. Waste Management 2015, 43, 407–420.
5. Holder A.L., Vejerano E.P., Zhou X., Marr L.C.: *Nanomaterial disposal by incineration*. Environmental Science: Processes and Impacts 2013, 15, 1652–1664.
6. Batley G.E., Kirby J.K., Mclaughlin M.J.: *Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments*. Accounts of Chemical Research 2013, 46, 3, 854–862.
7. Buzea C., Pacheco Blandino I.I., Robbie K.: *Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity*. Biointerphases 2007, 2, 4, 17–172.
8. Nanotechnology Risk Governance. Recommendations for a global coordinated approach to the governance of potential risk. International Risk Governance Council, Geneva 2007.
9. Brar S.K., Verma M., Tyagi R.D., Surampalli R.Y.: *Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts*. Waste Management 2010, 30, 504–520.
10. Singh S., Singh Nalwa H.: *Nanotechnology and health safety – toxicity and risk assessment of nanostructured materials on human health*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2007, 7, 3048–3070.
11. Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P.L.: *Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management*. Waste Management 2009, 29, 2587–2595.
12. Danish Ministry of the Environment. Environmental Protection Agency: *Nanomaterials in waste. Issues and new knowledge*. Environmental project No. 1608, 2014.
13. NanoDialogue of the German Government. *Nanotechnologies and Waste*. Report by the Ministry of the Environment, January 2015.
14. Holder A.L., Vejerano E.P., Zhou X., Marr L.C.: *Nanomaterials disposal by incineration*. Environ. Sci. Processes Impact 2013, 15, 1652–1664.

Dr hab. inż. Bożena MROWIEC jest profesorem nadzwyczajnym w Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku Białej na Wydziale Inżynierii Materiałowej, Budownictwa i Środowiska. Specjalność – oczyszczanie wody i ścieków.  
e-mail: bmrowiec@ath.bielsko.pl, tel.: 33 827 91 82, fax.: +48 33 827 91 01

2017 PRENUMERATA

prenumerata@miesiecznikchemik.pl

www.miesiecznikchemik.pl/prenumerata