



**Raport z prac badawczych pt.
„Wykonanie testów dotyczących kompostowania i pirolizy
Heracleum sp w warunkach laboratoryjnych”**

Autorzy raportu:

dr inż. Sylwia Stegenta-Dąbrowska – kierownik projektu

dr inż. Kacper Świechowski – wykonawca projektu

dr inż. Jacek Łyczko – wykonawca projektu

Joanna Rosik – wykonawca projektu

.....
(kierownik projektu)

Wrocław, 31.10.2022



Spis treści

1	Podstawa opracowania	4
2	Cel i zakres opracowania	4
I. PROCES KOMPOSTOWANIA <i>Heracleum</i> sp		7
3	Materiały i metody	7
3.1	Pozyskanie materiału i jego zabezpieczenie	7
3.2	Metodyka badań – układ procesu kompostowania	8
3.2.1	Warunki prowadzenia procesu kompostowania <i>Heracleum</i> sp – opis stanowiska badawczego	8
3.3	Metody badawcze	11
3.3.1	Metody fizykochemiczne	11
3.3.2	Oznaczenia zawartości furanokumaryn w roślinach <i>Heracleum</i> sp. oraz wytworzonych z ich udziałem kompostach	11
4	Wyniki badań	13
4.1	Właściwości analizowanych substratów	13
4.2	Przebieg procesu kompostowania	17
4.2.1	Obserwacja zmian wyglądu kompostu	17
4.2.2	Zmiany zawartości suchej masy, suchej masy organicznej, pH, i przewodności elektrolitycznej	23
4.2.3	Zmiany składu pierwiastkowego w trakcie procesu	26
4.2.4	Zawartość składu elementarnego CHNSO	31
4.2.5	Ubytki masy w czasie procesu kompostowania	32
4.2.6	Ocena aktywności mikroorganizmów w trakcie trwania procesu kompostowania i stabilności wytworzonych kompostów (AT ₄)	33
4.2.7	Ocena rozkładu fototoksycznych furanokumaryn w procesie kompostowania	34



5	Rekomendacje odnośnie prowadzenia procesu kompostowania w celu zmniejszenia zawartości furanokumaryn	36
II.	Proces pirolizy <i>Heracleum</i> sp	38
6	Materiały i metody	38
6.1	Pozyskanie materiału i jego zabezpieczenie	38
6.2	Metodyka badań – układ procesu pirolizy	38
6.2.1	Warunki prowadzenia procesu pirolizy <i>Heracleum</i> sp – opis stanowiska badawczego i wydajność procesu pirolizy	39
6.2.2	Wyznaczenie właściwości fizykochemicznych rośliny i biowęgla	40
6.2.3	Wyznaczenie zapotrzebowania energetycznego na proces pirolizy	41
7	Wyniki badań	42
7.1	Wydajności procesu pirolizy	42
7.2	Właściwości fizykochemiczne roślin i biowęgla	43
7.3	Zapotrzebowanie energetyczne na proces pirolizy	45
8	Rekomendacje w zakresie pirolizy <i>Heracleum</i> sp	50
9	Spis literatury	52



1 Podstawa opracowania

Podstawą opracowania jest umowa z dnia 25.04.2022 r., numer N0CBR000.7117.USP.32/InżŚGiE/2022.

2 Cel i zakres opracowania

Celem opracowania było wykonanie testów laboratoryjnych *Heracleum* sp (Barszczy Kaukaskich) w zakresie kompostowania oraz pirolizy materiału. Zakres badań obejmował poddanie procesowi kompostowania *Heracleum* sp w mieszance z odpadami zielonymi oraz symulacji procesu kompostowania w reaktorach zamkniętych, okresowo napowietrzanych w celu wykazania zastosowania tego procesu do unieszkodliwiania szkodliwych furanokumaryn. Testy pirolizy *Heracleum* sp polegały na produkcji biowęgla i miały za zadanie sprawdzić potencjalne możliwości techniczne produkcji i zagospodarowania takiego biowęgla w prosie pirolizy w tym wykazać jego ekonomiczną zasadność. Raport podzielono na 2 części: Część I przedstawia wyniki kompostowania w warunkach laboratoryjnych *Heracleum* sp; Część II wyniki testów laboratoryjnych dotyczących pirolizy *Heracleum* sp. Raport kończy się przedstawieniem potencjalnych możliwości i rekomendacji w zakresie kompostowania i pirolizy *Heracleum* sp.

Skład zespołu prowadzącego badania

Badania realizowane były przez zespół:

dr inż. Sylwia Stegenta-Dąbrowska (kierownik badań),

dr inż. Kacper Świechowski (wykonawca badań),

dr inż. Jacek Łyczko (wykonawca badań),

Joanna Rosik (wykonawca badań).

Miejsce prowadzenia badań

Badania dotyczące kompostowania odpadów i produkcji biowęgla z *Heracleum* sp zostały wykonane w laboratorium Biomasy i Odpadów, Katedra Biogospodarki Stosowanej, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu. Badania zrealizowano w ramach działania Wiodącego Zespołu Badawczego – Zespół Waloryzacji Odpadów i Biomasy, ang. Waste and Biomass Valorization Group (WBVG). Część analiz dotyczących oznaczenia właściwości



materiałów badawczych wykonano w dedykowanych laboratoriach których zestawienie przedstawiono w tabeli nr 2.1.

Tabela 2.1. Miejsca wykonania poszczególnych analiz

Analiza	Miejsce wykonania
pH, przewodność elektrolityczna, sucha masa, sucha masa organiczna, CHNSO, AT ₄	Laboratorium Biomasy i Odpadów, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Oznaczenie całkowitej zawartości pierwiastków: Cynk Zn, Kadm Cd, Ołów Pb, Nikiel Ni, Chrom Cr, Miedź Cu, Potas K, Fosfor P, Kobalt Co, Mangan Mn, Wapń Ca, Magnez Mg	Centrum Analiz Jakości Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Zawartość furanokumaryn w <i>Heracleum</i> sp i wytworzonych kompostach	Katedra Chemia, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
TGA/DSC	Laboratorium Materiałów Funkcjonalnych I Nanotechnologii, Politechnika Warszawska

Rodzaj badań

Badania przeprowadzono warunkach laboratoryjnych. Badania prowadzone były przez wykwalifikowaną kadrę posiadającą doświadczenie w zakresie badań procesu kompostowania i pirolizy w tym oznaczania podstawowych parametrów fizyczno-chemicznych substratów, kompostów i biowęgla. Jednocześnie w zakresie oznaczania furanokumaryn posiadano wykwalifikowaną kadrę w zakresie analiz chemicznych w tym oznaczenia chemicznych związków organicznych. Kadra posiadała wyższe wykształcenie w zakresie Ochrony Środowiska, Odnawialnych Źródeł Energii i Gospodarka Odpadami oraz Chemii w tym Chemii Analitycznej.

Opracowanie

Badania zostały zaprojektowane przez dr inż. Sylwię Stegentę-Dąbrowską. Opis wyników i ich interpretacja wykonana została przez zespół: dr inż. Sylwię Stegentę-Dąbrowską (kierownik badań), Joanna Rosik, dr inż. Kacper Świechowski, dr inż. Jacek Łyczko (wykonawcy badań). Weryfikacji raportu dokonała dr inż. Sylwia Stegenta-Dąbrowska.

Specjalne potrzeby (np. ograniczenia dostępu, wyjaśnienia, konieczność szkoleń)

W trakcie wykonywania doświadczenia ze względu na zagrożenie pracowników przez furanokumaryny, prace nad kompostowaniem i produkcją biowęgla z *Heracleum* sp, zawsze odbywały się w zamkniętym laboratorium oraz w specjalnym stroju, jak i przy zachowaniu



specjalnych procedur bezpieczeństwa. Ze względu na nieprzewidziane w trakcie projektowania doświadczenia zależności w stosunku do nowego materiału poddanego badaniom, dokonano pewnych modyfikacji i odstęp w prowadzonych badaniach. Dokładne modyfikacje planu badań przedstawiono w tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Zmiany w przeprowadzonych badaniach w stosunku do pierwotnego planu badań

Pierwotny plan badań	Wprowadzona zmiana	Przyczyna wprowadzonej zmiany
4 różne warianty stężenia <i>Heracleum</i> sp w składzie: - wariant A – 100%; - wariant B – 75%; - wariant C – 50%; - wariant D – 25% Każdy testowany dwukrotnie*	Wariant A i B, testowano tylko w 1 powtórzeniu, zamiast tego w II serii pomiarowej wykonano po 2 powtórzenia wariantu C i D. Łącznie wykonano 8 procesów kompostowania tak jak pierwotnie zaplanowano.	Wariant A i B, okazał się niekorzystny z punktu technologicznego procesu kompostowania – wartości poza optymalnymi dla procesu – warianty takie nie będą mieć możliwości wykorzystania w praktyce. Dodatkowo wariant A, ze względu na ogromny ubytek masy, nie pozwolił na uzyskanie wystarczającej ilości materiału do wszystkich zaplanowanych testów.
Niewykonanie wszystkich analiz dla wariantu A	Nie wykonano następujących analiz: - oznaczenia furanokumaryn - oznaczenia zawartości pierwiastków - AT ₄	Zbyt mała masa uzyskana po procesie kompostowania, nie pozwalająca na wykonanie zaplanowanych analiz.
Stała temperatura 60°C przez cały okres procesu kompostowania	Zmiana temperatury z 60°C przez cały okres kompostowania na: - 60°C przez pierwsze 2 tygodnie - 50°C przez kolejne 4 tygodnie prowadzenie jej do końca.	Temperatura bliższa, warunkom technologicznym, jednocześnie niższa temperatura ograniczała straty wody w procesie parowania.
Oznaczenie CHNSO dla wszystkich próbek kompostu i materiałów wejściowych	Wykonanie dodatkowej analizy składu w zakresie zawartości H,S,O	Zmiana urządzenia które umożliwiło jednoczesną analizę wszystkich 5 pierwiastków: CHNSO
-	Dodano analizę wyglądu kompostów oraz ubytku masy	Nowe niezaplanowane analizy, pokazujące zmiany w trakcie procesu kompostowania w różnych wariantach wsadu.

*Opis wariantów przedstawiono w tabeli 3.1

Niniejsze opracowanie podzielono na dwa następujące rozdziały:

- **Rozdział I - proces kompostowania *Heracleum* sp**
- **Rozdział II - proces pirolizy *Heracleum* sp**

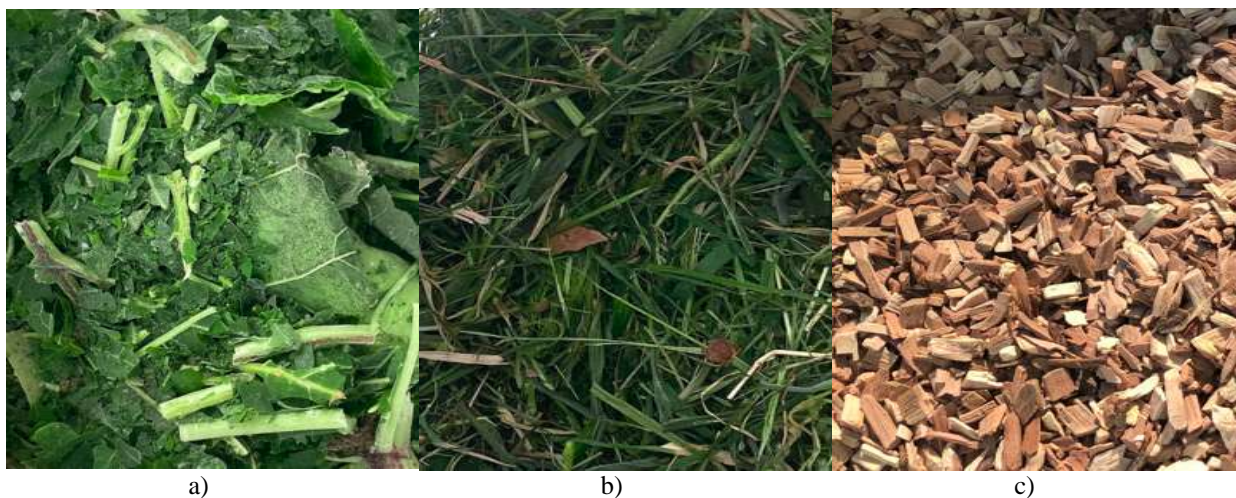


I. PROCES KOMPOSTOWANIA *Heracleum* sp

3 Materiały i metody

3.1 Pozyskanie materiału i jego zabezpieczenie

W celu wykonania testów kompostowania, zastosowano mieszkankę odpadów zielonych (trawy, i trocin) oraz *Heracleum* sp (Barszcze Kaukaskie) w proporcjach opisanych w Tabeli 3.1. Trawa zastosowana do analiz pochodziła z pielęgnacji terenów zielonych we Wrocławiu, w pielęgnacji których nie stosowanych nawozów i środków ochrony roślin. Przed użyciem ścinki trawy zostały dodatkowo rozdrobnione do frakcji około 2-3 cm, celem łatwiejszego mieszania i ułatwienia zachodzenia procesu kompostowania. W celu zapewnienia struktury niezbędnej do napowietrzania zastosowano zrębki drzewa jabłoniowego o wielkości około 1 cm. *Heracleum* sp. zostały dostarczone przez Zlecającego 1 czerwca 2022. Dostarczony materiał nie został oznaczony botanicznie – brak informacji o dokładnej nazwie gatunkowej przesłanych Barszczy Kaukaskich. Materiał dostarczono w plastikowych beczkach kurierem – czas podróży to około 48 h. Materiał od razu po dostarczeniu do laboratorium został poddany procesowi mrożenia. Materiał ten posłużył do testów kompostowych jak i do produkcji biowegli w procesie pirolizy. Trawa jak i *Heracleum* sp. przed procesem zostały poddane procesowi mrożenia, w temperaturze – 22°C, natomiast trociny nie wymagały takiego zabezpieczenia i były przechowywane do czasu eksperymentu w temperaturze pokojowej. Zdjęcia zastosowanych substratów przedstawiono na rys 3.1.



Rysunek 3.1. Substraty wykorzystane w badaniu: a) *Heracleum* sp, b) trawa, c) trociny



3.2 Metodyka badań – układ procesu kompostowania

3.2.1 Warunki prowadzenia procesu kompostowania *Heracleum* sp – opis stanowiska badawczego

Badania nad kompostowaniem *Heracleum* sp przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych – zastosowana technologia kompostowania – statyczna z aktywnym napowietrzaniem w reaktorach stałotemperaturowych. Przebadano 4 warianty mieszanek wsadowych (oznaczone jako A, B, C, D), różniące się między sobą proporcjami *Heracleum* sp do odpadów zielonych, co wpływało wprost na ich właściwości. Wszystkie składniki umieszczano w specjalnie przygotowanych reaktorach (rys. 3.2a,d,e, zapewniających zarówno napowietrzenie materiału, jak i odebranie gazu kompostowego, który w tym przypadku traktowano jako potencjalnie niebezpieczny i specjalnymi przewodami był on odprowadzony w strefę bezpieczną, bez kontaktu z ludźmi.

Napowietrzanie reaktorów odbywało się okresowo, raz na dobę przy pomocy generatora tlenu. Ilość powietrza tłoczonego do każdego reaktora to około $20 \text{ dm}^3 \times \text{d}^{-1}$ przez pierwsze 2 tygodnie procesu, oraz około $10 \text{ dm}^3 \times \text{d}^{-1}$ przez kolejne 2 tygodnie. Ilość tlenu została wyznaczona empirycznie przed założeniem doświadczenia na podobnej mieszance odpadów zielonych, tak aby stężeniu tlenu w reaktorach nie spadało w ciągu doby $<10\%$, co miało zapewnić optymalne warunki do procesu kompostowania. Koncentracji stężenia tlenu w samym gazie procesowym powstającym w procesie kompostowania, ze względu na potencjalne zbyt duże zagrożenie na furanokumaryny nie mierzono.

W reaktorach każdorazowo umieszczano 600 g mieszanki, a dokładne ilości naważonych substratów umieszczono w tabeli 3.1. Na podstawie udziału procentowego z macierzy wariantów obliczono masę substratów w poszczególnych reaktorach. Macierz wariantów przedstawiono w tabeli nr 3.1.

Proces prowadzono przez 6 tygodni, przez pierwsze 2 tygodnie w temperaturze 60°C , następnie przez kolejne 4 tygodnie w temperaturze 50°C – co symulowało najczęściej spotykane temperatury w warunkach operacyjnych. Zapewnienie stałej temperatury zostało uzyskane poprzez inkubacje reaktorów z materiałem w szafach termostatycznych (Rys. 2b).



W trakcie procesu kontrolowano również poziom wilgotności. W przypadku obserwacji spadku wilgotności <45%, dodawano do procesu wodę, w celu zapewnienia optymalnych warunków, tj wilgotności z zakresu od 45-60%.

Tabela 3.1. Macierz wariantów doświadczenia

Numer wariantu	Numer serii badawczej	Stosowane oznaczenie dla wariantu	Udział <i>Heracleum</i> sp /masa umieszczona w reaktorze/	Udział odpadów zielonych, /masa umieszczona w reaktorze
Wariant A	I	A1	100% / 600 g	0% / 0 g
Wariant B		B1	75% / 450 g	25% / 150 g
Wariant C		C1	50% / 300 g	50% / 300 g
Wariant D		D1	25% / 150 g	75% / 450 g
Wariant C	II	C2	50% / 300 g	50% / 300 g
Wariant C		C3	50% / 300 g	50% / 300 g
Wariant D		D2	25% / 150 g	75% / 450 g
Wariant D		D3	25% / 150 g	75% / 450 g



Rys. 3.2. Widok na stanowisko badawcze kompostowania *Heracleum* sp, a) reaktory napelnione materialem przed wymieszaniem, b) reaktory do kompostowania w szafie termostaticznej, c) widok na stanowisko do pobierania próbek w trakcie procesu kompostowania, d) wewnątrz reaktora z kanałem napowietrzającym, e) reaktory przed rozpoczęciem procesu kompostowania



W celu określenia warunków prowadzenia procesu kompostowania zaplanowano i wykonano szereg analiz (Tabela 3.2). Proces pobierania próbek w trakcie procesu kompostowania przedstawia rys. 3.2c. Analizy zawartości wilgotności, suchej masy, pH i C/N i AT₄ były kluczowymi wskaźnikami zastosowanymi w celu oceny prowadzenia procesu kompostowania i jego skuteczności. Były też ważnymi informacjami które pozwoliły na kontrolę procesu w celu zapewnienia optymalnych i niezakłóconych warunków prowadzenia procesu kompostowania. Całkowita ilość oznaczonych pierwiastków pozwoliła określić użyteczność nawozową zastosowanych substratów do produkcji kompostów i ich późniejszego wykorzystania rolniczego. Oznaczenie zawartości furanokumaryn pozwoliło na określenie skuteczności procesu do unieszkodliwiania tego rodzaju substancji niebezpiecznych.

Tabela 3.2. Macierz analiz wykonanych w trakcie procesu kompostowania

Parametr	Tydzień procesu kompostowania			
	0	2	4	6
Wilgotność, %	X	X	X	X
Sucha masa organiczna	X	X	X	X
pH	X	X	X	X
Przewodność elektrolityczna	X			X
aktywność oddechowa, AT ₄	X			X
CHNSO	X			X
C/N	X			X
Zawartość całkowita pierwiastków, Cynk Zn, Kadm Cd, Ołów Pb, Nikiel Ni, Chrom Cr, Miedź Cu, Potas K, Fosfor P, Kobalt Co, Mangan Mn, Wapń Ca, Magnez Mg	X			X
Całkowita zawartość furanokumaryn	X*			X
Dokumentacja zdjęciowa procesu	X	X	X	X

* zawartość furanokumaryn na początku procesu oznaczono tylko w *Heracleum* sp



3.3 Metody badawcze

3.3.1 Metody fizykochemiczne

Zestawienie zastosowanych metod badawczych wraz z zastosowaną aparaturą przedstawiono w tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Zestawienie metod wykorzystanych do określenia właściwości fizykochemicznych substratów i kompostów

Właściwość	Oznaczenie	Metoda	Aparatura badawcza
Wilgotność	MC	PN-EN 14346:2011	Suszarka laboratoryjna, WAMED, model KBC-65W (Warszawa, Polska)
Sucha masa	TS		
Materia organiczna	VS	PN-EN 15169:2011	Piec muflowy, Snol, model 8.1/1100, (Utena, Litwa)
Skład elementarny	C, H, N, S, O	PN-EN ISO 16948:2015-07	Analizator elementarny, Perkin Elmer, model 2400 Series, (Waltham, MA, USA)
pH/przewodność	pH/EC	Pomiar w roztworze wodnym 1:10 [1]	Miernik pH/EC (Elmetron, CPC-411, (Zabrze, Polska).
Aktywność oddechowa, AT4	AT4	[2]	WTW Oxitop Control
Zawartość pierwiastków,	Cynk Zn, Kadm Cd, Ołów Pb, Nikiel Ni, Chrom Cr, Miedź Cu, Potas K, Fosfor P, Kobalt Co, Mangan Mn, Wapń Ca, Magnez Mg	Metoda emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES) PN-EN ISO 11885:2009	Spektrometr emisji atomowej ICP-AES iCAP 7400 firmy Thermo Scientific.
Oznaczenie zawartości furanokumaryn	FK	[3]	Chromatograf cieczowy sprzężony z detektorem masowym LCMS-8045 (Shimadzu, Kioto, Japonia).
Dokumentacja zdjęciowa procesu	-	-	Aparat fotograficzny w telefonie iPhone XS

3.3.2 Oznaczenia zawartości furanokumaryn w roślinach *Heracleum* sp. oraz wytworzonych z ich udziałem kompostach

Przygotowanie prób

Metoda ekstrakcji furanokumaryn z rośliny (*Heracleum* sp.) i wytworzonych z ich udziałem kompostów została opracowana na podstawie pracy naukowej Arigò *et al.* (2021) [3].



W pierwszym kroku rośliny i komposty zostały poddane suszeniu, a następnie rozdrobieniu młynkiem elektrycznym. Następnie, do ekstrakcji furokumaryn odważono 2 g *Heracleum* sp oraz korespondującą ilość poszczególnych kompostów (tak aby w każdej naważce kompostu znajdowały się 2 g *Heracleum* sp). Następnie próby zostały zalane octanem etylu cz.d.a. w stosunku próbka:rozpuszczalnik 1:10 i poddane wytrząsaniu przez 24 h na wytrząsarce laboratoryjnej (150 rpm). Po tym czasie odebrano ekstrakt i ekstrakcje powtórzono 2-krotnie.

Po połączeniu ekstraktów z każdej próby, rozpuszczalnik odparowano za pomocą laboratoryjnej wyparki próżniowej a uzyskany suchy ekstrakt rozpuszczono w 50% roztworze acetonitrylu (LC-MS analysis grade). Ostatecznie, przed analizą chromatograficzną, próbki poddano wirowaniu i filtracji przez filtry strzykawkowe (0,22 µm). Ekstrakcje dla każdej próby wykonano w trzech powtórzeniach.

Zastosowane wzorce

Furocoumarin mix (16 furocoumarines in acetonitrile 250 mg/kg each): psoralen, bergapten, xanthotoxin, isopimpinellin, oxypeucedanin, oxypeucedanin hydrate, byakangelicin, byakangelicol, geraclenin, 8-geranyloxypsoralen, bergamottin, imperastorin, isoimperatorin, phellopterin, epoxybergamottin, 6',-7'-dihydroxybergamottin (Sigma-Aldrich, Steinheim, Niemcy)

Analiza chromatograficzna

Rozdział chromatograficzny furokumaryn obecnych w *Heracleum* sp oraz wytworzonych z niego kompostach został przeprowadzony za pomocą kolumny Kinetex C-18 o wymiarach 100 x 3 mm, i ziarnach wypełnienia 2 µm (Phenomenex, Torrance, CA, USA). Rozdziału dokonano za pomocą gradientu stężeń eluentów: 0,01% roztworu kwasu mrówkowego(A) oraz acetonitrylu(B) według programu: 0-1 min 5% B, następnie narost do 15 min 90 % B, 15-17 min 90% B, następnie spadek do 18 min do 5% B i 18-23 min 5% B. Identyfikacja związków została oparta o równoległą analizę roztworu wzorcowego.

Analiza ilościowa

Oznaczenie ilościowe wykonano na podstawie krzywych kalibracyjnych wzorców w zakresie $0.010 \mu\text{g} \times \text{mL}^{-1} - 4 \mu\text{g} \times \text{mL}^{-1}$.



4 Wyniki badań

4.1 Właściwości analizowanych substratów

Substraty zastosowane w doświadczeniu to *Heracleum* sp. (Barszcze Kaukaskie), trawa oraz trociny. Przed rozpoczęciem procesu kompostowania wszystkie wymienione substraty zostały przebadane w takim samym zakresie jak materiał poddany procesowi kompostowania, zgodnie z tabelą 3.2.

W przypadku substratów wykorzystanych w badaniu największą wilgotnością charakteryzowały się *Heracleum* sp, która w serii I wynosiła 86,26%, natomiast w serii drugiej 83,15% (Tabela 4.1). Wilgotność trawy wynosiła w przypadku serii I 57,03% z kolei seria II wykazała niewielki wzrost zawartości wilgotności, który wyniósł 67,72%. Najmniejszą wilgotność charakteryzowały trociny. Seria I wykazała, że wilgotność trocin wynosiła 6,32%, a w przypadku serii II średni wynik wyniósł 6,09%. Tak niska zawartość wilgotności trocin może być uzależniona od niewielkiej porowatości materiału.

Zawartość suchej masy organicznej każdego z badanych substratów była wysoka (Tabela 4.1). W przypadku Serii I poszczególne substraty wykazały następujące wyniki: *Heracleum* sp – 91,48%, trawa – 83,91%, natomiast trociny – 98,53%. W serii II wartości suchej masy organicznej były bardzo zbliżone: *Heracleum* sp. – 89,10%, trawa – 98,37% oraz trociny – 86,65%. Tak duża zawartość suchej masy organicznej jest charakterystyczna dla materiałów organicznych i lignocelulozowych, które zostały wykorzystane w badaniu.

Zbadano również pH wykorzystanych substratów (Tabela 4.1). W przypadku *Heracleum* sp kolejno dla serii I oraz II pH wyniosło 6,98 oraz 7,11, co charakteryzuje je jako neutralne. Trawa osiągnęła odczyn 6,48 i 6,84, natomiast trociny – 5,98 a także 6,64. pH trawy i trocin również można zaliczyć do neutralnego, w kierunku do delikatnie kwasowego. Tabela 4.1 przedstawia wyniki badania przewodności substratów wykorzystanych w badaniu. Przewodność trawy wyniosła $10,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, w przypadku trocin przewodność wynosiła $0,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, natomiast *Heracleum* sp. osiągnął wartość przewodności wynoszącą $12,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Bardzo istotny z punktu widzenia procesu kompostowania jest współczynnik C/N (Tabela 4.2), który bezpośrednio odpowiada za wzrost mikroorganizmów, uczestniczących w procesie rozkładu tlenowego. Na podstawie analizy elementarnej CHNSO możliwe było ustalenie jaki udział węgla do azotu charakteryzuje poszczególne substraty. W przypadku *Heracleum* sp.



stosunek C/N wynosił 13,33, podobny wynik zaobserwowano w przypadku trawy, natomiast największy stosunek węgla i azotu osiągnęły trociny – 99,21. Wszystkie badane substraty charakteryzowały się stosunkowo dużą zawartością węgla – około 42-43 %, natomiast zawartość azotu była najwyższa w próbkach trawy i *Heracleum* sp. (ok. 2,7%), natomiast trociny posiadały wartości z zakresu 0,4%. Wszystkie analizowane substraty posiadały podobną wartość siarki (1,5%) oraz wodoru (6,2%).

Substraty scharakteryzowano również pod kątem aktywności mikroorganizmów, przy pomocy wskaźnika AT₄. Analizy te wykonuje się tylko dla materiałów organicznych, uwodnionych, wykazujących dużą aktywność biologiczną, dlatego materiału trocin nie poddano tej analizie. Zarówno *Heracleum* sp. jak i trawa wykazywały wysoką aktywność biologiczną, typową dla tego typu odpadów. Wartości z zakresu >70 mg O₂×g s.m.⁻¹ wskazują, na dużą podatność materiału na rozkład biologiczny, w tym również w procesie kompostowania.

Wykonane badania miały również na celu określenie składu pierwiastkowego użytych w doświadczeniu substratów przed procesem. Tabela 4.3 przedstawia skład poszczególnych makro i mikroelementów takich jak metale ciężkie oraz pierwiastki niezbędne do prawidłowego funkcjonowania roślin. Zarówno trawa jak i trociny posiadała typowe wartości dla tego typu materiałów, w tym całkiem duże zawartości potasu, wapnia i fosforu, jednocześnie nie posiadając podwyższonej zawartości zanieczyszczeń w postaci metali ciężkich. Ciekawą obserwacją jest fakt, że *Heracleum* sp. charakteryzuje się dużo wyższą zawartością potasu (25,7 g×kg⁻¹), oraz fosforu (4,15 g×kg⁻¹) niż trawa. *Heracleum* sp. i trociny wykazały również dużą zawartość manganu, który w przypadku nawozowych środków wspomagających uprawę roślin odpowiada za prawidłowy przebieg fotosyntezy. W przypadku *Heracleum* sp. wartość manganu wyniosła 25,4 g×kg⁻¹, a dla trocin było to aż 51,2 g×kg⁻¹.

Na podstawie tabeli 4.3 określono, że żaden z badanych materiałów nie przekracza dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń w nawozach organicznych (do których zalicza się cynk, ołów, kadm, miedź oraz nikiel), które reguluje Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. W połączeniu z potencjalną dużą zawartością



pierwiastków cennych rolniczo, zastosowanie takich substratów do produkcji kompostów, nie powinno rodzić problemów z ich późniejszą implementacją na rynek.

Tabela 4.1. Wartości parametrów fizykochemicznych substratów wykorzystanych w badaniu

Numer serii	Material	Wilgotność, %	Sucha masa organiczna, % s.m.	pH	EC, mS×cm ⁻¹
I	<i>Heracleum sp.</i>	86,26±0,28	83,91±0,03	6,98	12,3
	Trawa	57,03±0,16	91,48±0,02	6,48	10,5
	Trociny	6,32±0,43	98,53±0,12	5,98	0,7
II	<i>Heracleum sp.</i>	67,72±1,84	89,10±0,66	7,11	-
	Trawa	83,15±0,02	98,37±0,09	6,84	-
	Trociny	6,09±0,64	86,65±0,13	6,64	-

Tabela 4.2. Zawartość składu elementarnego w suchej masie analizowanych substratów oraz aktywność oddechowa wyrażona jako AT₄, średnia ± odchylenie standardowe

Material, -	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	C/N, -	AT ₄ , mg O ₂ ×g s.m. ⁻¹
<i>Heracleum sp.</i>	42±0,2	6,0±0	2,7±0,1	1,5±0,1	31,7±0,1	13,3	126,8±3,3
Trawa	43,8±0,3	6,3±0,1	2,7±0,2	1,4±0,3	37,3±0,3	13,9	69,2 ±4,1
Trociny	46,3±0,1	6,2±0,1	0,4±0	1,5±0	44±0,1	99,2	-



Tabela 4.3. Wyniki zawartości całkowitej pierwiastków w badanych substratach

Substrat	Parametr oznaczany	Jednostka	Wynik	Odchylenie	
<i>Heracleum</i> sp	Zn	mg×kg ⁻¹	32,1	6,4	
	Pb	mg×kg ⁻¹	2,46	0,49	
	Cd	mg×kg ⁻¹	<0,800		
	Cu	mg×kg ⁻¹	5,16	1,03	
	Cr	mg×kg ⁻¹	0,779	0,156	
	Ni	mg×kg ⁻¹	0,789	0,158	
	Co	mg×kg ⁻¹	<0,325		
	K	g×kg ⁻¹	25,7	5,1	
	Mg	g×kg ⁻¹	1,05	0,21	
	Ca	g×kg ⁻¹	3,58	0,72	
	P	g×kg ⁻¹	4,15	0,83	
	Mn	g×kg ⁻¹	25,4	5,1	
	Trawa	Zn	mg×kg ⁻¹	5,14	1,03
		Pb	mg×kg ⁻¹	6,76	1,35
Cd		mg×kg ⁻¹	<0,800		
Cu		mg×kg ⁻¹	2,72	0,54	
Cr		mg×kg ⁻¹	0,594	0,119	
Ni		mg×kg ⁻¹	0,607	0,121	
Co		mg×kg ⁻¹	<0,325		
K		g×kg ⁻¹	2,63	0,53	
Mg		g×kg ⁻¹	0,36	0,072	
Ca		g×kg ⁻¹	3,48	0,7	
P		g×kg ⁻¹	0,144	0,029	
Mn		g×kg ⁻¹	5,04	1,01	
Trociny		Zn	mg×kg ⁻¹	24,3	4,9
		Pb	mg×kg ⁻¹	11,8	2,4
	Cd	mg×kg ⁻¹	<0,800		
	Cu	mg×kg ⁻¹	5,91	1,18	
	Cr	mg×kg ⁻¹	7,32	1,46	
	Ni	mg×kg ⁻¹	3,87	0,77	
	Co	mg×kg ⁻¹	<0,325		
	K	g×kg ⁻¹	38,2	7,6	
	Mg	g×kg ⁻¹	1,57	0,31	
	Ca	g×kg ⁻¹	13,4	2,7	
	P	g×kg ⁻¹	3,72	0,74	
	Mn	g×kg ⁻¹	51,2	10,2	



4.2 Przebieg procesu kompostowania

4.2.1 Obserwacja zmian wyglądu kompostu

Podczas procesu kompostowania dokonano analizy zmian wyglądu kompostu, wykonując dokumentację zdjęciową analizowanych wariantów. Tydzień 0 był tygodniem rozpoczęcia procesu kompostowania, podczas którego przygotowano reaktory i substraty do procesu. Na rys. 4.1 przedstawiono materiał w przygotowanych reaktorach przed rozpoczęciem procesu, przed procesem wymieszania. Po dwóch tygodniach od rozpoczęcia doświadczenia (rys. 4.2) widoczne były zmiany w wyglądzie materiału. Aktywność drobnoustrojów w reaktorze spowodowała zmniejszenie objętości materiału. W przypadku każdego reaktora w drugim tygodniu trwania procesu widoczne były także zmiana zawartości wody – pojawiły się odcieki, które zgromadziły się na dnie reaktora. Jest to proces naturalny, występujący w procesie kompostowania, kiedy to rozkładająca się substancja organiczna powoduje wydzielanie wody oraz CO₂. Ilość obserwowanych odcieków, była największa odpowiednio w wariacie A, B a najmniejsza w wariantach C i D, co jest związane wprost z ilości wilgotności początkowego wsadu która była największa właśnie w dwóch pierwszych wariantach. Wzrost temperatury materiału spowodowany wzrostem aktywności mikroorganizmów doprowadził do wyparowania znacznych ilości wody zwłaszcza w wariantach C i D. Dodatkowo widoczne były zmiany w kolorze substratów z zielonego na brązowy, co było spowodowane rozkładem chlorofilu oraz wycofaniem ze świeżych liści *Heracleum* sp. oraz trawy substancji odżywczych i wody.

Rysunek 4.3 przedstawia wygląd materiału kompostowego po czwartym tygodniu trwania procesu. W przypadku wariantów A i B widoczna była kolejna zmiana barwy z brązowego na brązowy. W wariacie A materiał stał się bardziej jednorodny ze względu na gwałtowny rozkład substancji organicznych i humifikację części związków, z kolei na powierzchni materiału w reaktorze B zaobserwowano pojawienie się białego nalotu, który w znacznie mniejszych ilościach pojawił się również w reaktorze C. Pojawienie się białego nalotu było najprawdopodobniej spowodowane zbyt dużą utratą wilgoci w fazie wstępnej procesu oraz świadczył o zasiedleniu materiału przez mikroorganizmy i grzyby wspomagające proces rozkładu substancji organicznych. Na podstawie fotografii można także



zaobserwować, że stopień degradacji liści barszczu *Heracleum* sp. w reaktorach C i D był już zaawansowany, jednak nadal można było je odróżnić od pozostałego materiału.

Na rysunku 4.4 przedstawiono materiał w 6 tygodniu trwania procesu. Charakterystyczne dla wariantów A oraz B jest widoczne uwolnienie wody z materiału. Na tym etapie procesu materiał w wariantach A i B stał się zdecydowanie bardziej jednorodny, dodatkowo w wariacie B widoczne są także kawałki trocin, które nie zdążyły ulec rozkładowi. Na powierzchni materiału w wariacie C zaobserwowano zwiększenie ilości białego nalotu, natomiast w przypadku reaktora D nie zaobserwowano większych zmian.



a)



b)



c)



d)

Rysunek 4.1. Reaktory w 0 tygodniu procesu kompostowania: a) wariant A, b) wariant B, c) wariant C, d) wariant D



a)



b)



c)



d)

Rysunek 4.2. Reaktory w 2 tygodniu procesu kompostowania: a) wariant A, b) wariant B, c) wariant C, d) wariant D



a)



b)



c)



d)

Rysunek 4.3. Reaktory w 4 tygodniu procesu kompostowania: a) wariant A, b) wariant B, c) wariant C, d) wariant D



a)



b)



c)



d)

Rysunek 4.4. Reaktory w 6 tygodniu procesu kompostowania: a) wariant A, b) wariant B, c) wariant C, d) wariant D



4.2.2 Zmiany zawartości suchej masy, suchej masy organicznej, pH, i przewodności elektrolitycznej

W trakcie procesu kompostowania dochodzi do szeregu zmian parametrów fizykochemicznych kompostu w wyniku rozkładu substancji organicznych. Na rysunku 4.5 przedstawiono zmiany procentowej zawartości wilgotności w badanym materiale dla serii I oraz II. Największy ubytek zawartości procentowej wilgotności obserwuje się dla wariantów C i D szczególnie w 2 (seria I) i 4 tygodniu badań (seria II). W reaktorze A1 jedynym substratem wykorzystanym w procesie kompostowania był *Heracleum* sp., którego udział procentowy suchej masy wyniósł średnio 15,29%. Duża zawartość wody w substracie i wysoka temperatura procesu kompostowania powodowała niezwykle szybki rozkład tego materiału, powodując jego duże uwodnienie – około 85% przez cały czas trwania procesu, przy jednoczesnym bardzo szybkim spadku substancji organicznej z około 84% s.m. do około 55% po 6 tygodniach trwania procesu kompostowania (Rys. 4.6a). Taki przebieg procesu spowodował jednocześnie bardzo duży ubytek masy w tym reaktorze (o 95%), co opisano w rozdziale 4.2.5.

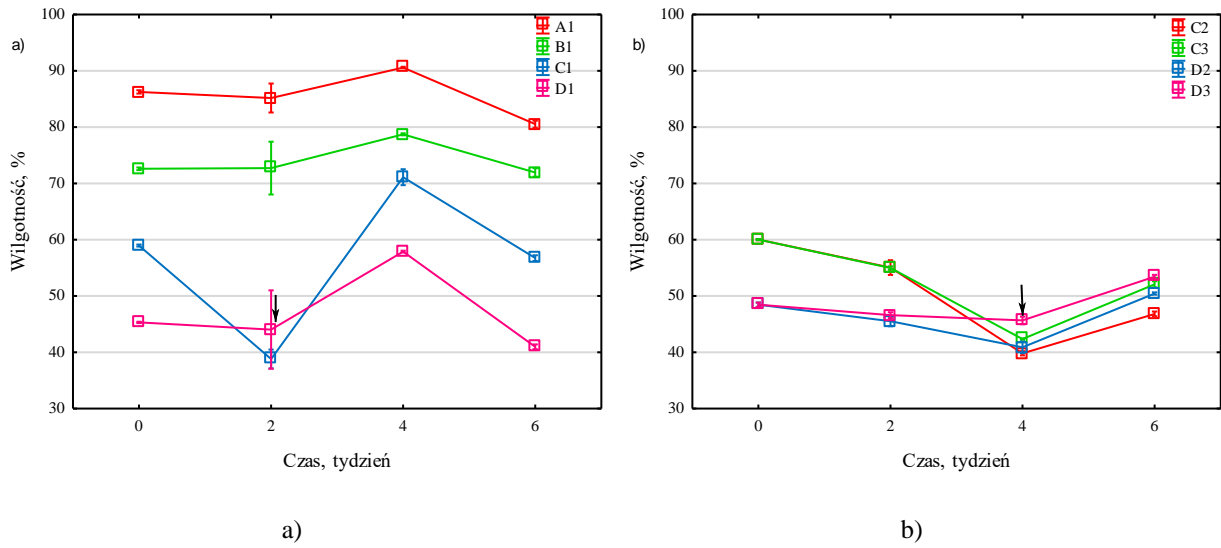
Wysokie parowanie zaobserwowano również w pozostałych reaktorach. Na rysunku 4.5 można także zaobserwować punkty charakterystyczne w przypadku wariantów C i D szczególnie w drugim tygodniu prowadzenia procesu (seria I) oraz 4 tygodniem (seria II), gdzie zaobserwowano spadki zawartości wody poniżej 45%. Nagły ponowny wzrost wilgotności obserwowany w tygodniu 4 spowodowany był dodatkiem 100 ml wody do reaktorów C1 i D1, oraz 60 ml do wariantów C2, C3, D2, D3, co spowodowało ponowny wzrost wilgotności do wartości optymalnych dla procesu kompostowania.

Na rysunku 4.6 przedstawiono zmiany zawartości suchej masy organicznej w materiale w czasie procesu kompostowania. W przypadku serii I (Rys. 4.6a.) zmiana zawartości suchej masy organicznej uzależniona jest od udziału procentowego poszczególnych substratów w reaktorach. W przypadku reaktorów C3, D2 oraz D3 obserwuje się wzrost udziału procentowego suchej masy organicznej. Powodem tego zwiększenia było użycie jako substratów materiałów lignocelulozowych, czyli trocin. W trakcie trwania procesu trociny nie uległy rozkładowi (co potwierdza dokumentacja zdjęciowa), przez co

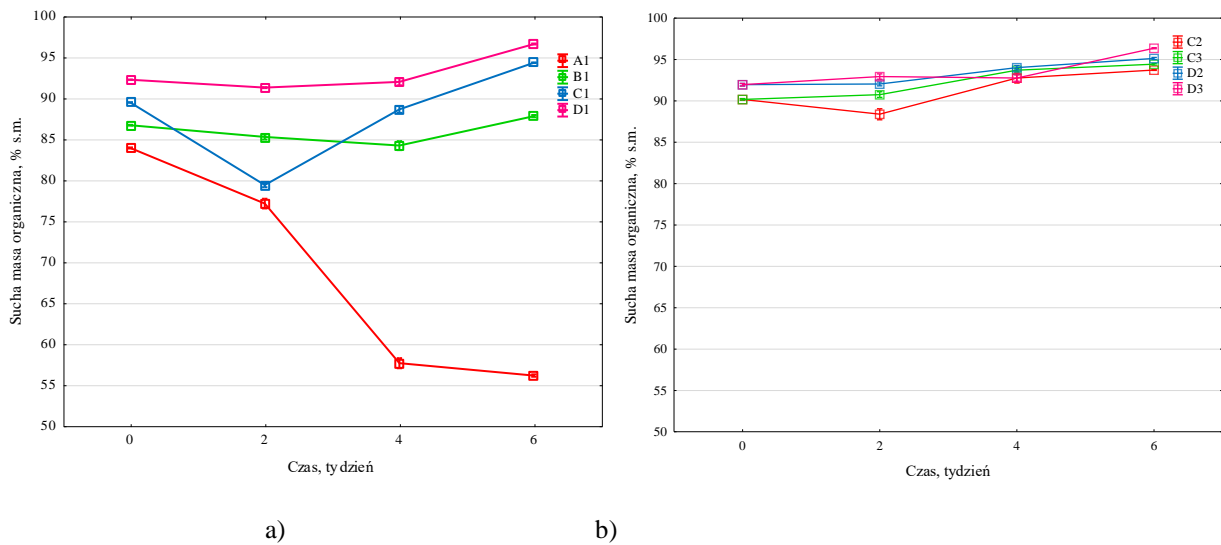


zwiększyły swoją objętość w całości próbki, sztucznie zawyżając zawartość substancji organicznych. W kompostowniach odpadów taki materiał drzewny po procesie kompostowania jest odsiewany, dzięki czemu nie zakłóca przeprowadzenia procesu. W reaktorze A1 jedynym substratem był *Heracleum* sp., który nie jest zbudowany z włókien lignocelulozowych, w związku z czym zawartość suchej masy organicznej spada w czasie, ponieważ jest rozkładana w trakcie procesu kompostowania. W serii II (Rys. 4.6b.) wyniki są na podobnym poziomie. Przyczyną było wykorzystanie trocin jako substratu w każdym reaktorze. Na wykresie widoczne są niewielkie różnice w zawartości substancji organicznych w przypadku wariantu C i D. Mniejszą zawartością suchej masy organicznej charakteryzowały się reaktory, w których udział procentowy *Heracleum* sp., był większy (warianty C i D).

W tabeli 4.4 przedstawiono zmiany pH kompostu w reaktorach w poszczególnych tygodniach badania procesu. Na podstawie tabeli zaobserwować można, że w przypadku prawie każdej próby doświadczalnej pH stopniowo rosło osiągając odczyn zasadowy lub delikatnie zasadowy, co jest procesem typowym dla procesu kompostowania. Na podstawie zmian pH w reaktorach możliwe było stwierdzenie, że proces kompostowania przebiegał poprawnie, ponieważ prawie każda próba mieściła się w dopuszczalnym dla kompostu przedziale pH, który wynosi 5,5-9,0. Jedynie próba D1 dała odmienny wynik, ponieważ w tym przypadku pH substratów z 6,72 zmalało do 4,97 w drugim tygodniu po czym ponownie zmalało w czwartym tygodniu do 4,66, a następnie podwyższyło się do 4,77. Był to jedyny reaktor, w którym obserwowano środowisko kwasowe. Ze wszystkich scharakteryzowanych materiałów największą przewodnością elektrolityczną (EC) charakteryzował się *Heracleum* sp., przez co warianty z większym udziałem tego substratu posiadały wyższą przewodność (Tabela 4.4). Przewodność po procesie znacząco zmalała, co świadczy o zmniejszeniu ilości rozpuszczonych substancji - tutaj również obserwowano prawidłowość, iż warianty z większą ilości *Heracleum* sp., posiadały większą przewodność. Analiza wyników EC wykazała, że we wszystkich reaktorach z wyjątkiem reaktora B1 przewodność elektrolityczna była niższa po procesie



Rysunek 4.5. Zmiany zawartości wilgotności w reaktorach podczas procesu kompostowania a) seria I, b) seria II, strzałka zaznaczono miejsca w których dodano do reaktorów wodę ze względu na spadek wskaźnika <45%, w serii I, dodatek wody zastosowano w wariacie C1 i D1, w serii II w wariacie C2, C3, D2, D4.



Rysunek 4.6. Zmiany zawartości suchej masy organicznej podczas procesu kompostowania a) seria I, b) seria II

Tabela 4.4. Zmiana pH i przewodności elektrolitycznej (EC) w reaktorach w trakcie trwania procesu

Wariant	Tydzień 0		Tydzień 2	Tydzień 4	Tydzień 6		
	pH, -	EC, mS/cm	pH, -	pH, -	pH, -	EC, mS/cm	
Seria I	A1	6,98	12,3	8,88	9,29	9,82	-
	B1	6,90	10,6	7,64	9,32	9,27	11,1
	C1	6,59	8,9	6,08	6,74	8,80	5,2
	D1	6,72	7,2	4,97	4,66	4,77	3,5
Seria II	C2	6,80	8,9	7,20	7,34	8,88	7,4
	C3	6,85	8,9	6,98	7,50	9,10	6,0



D2	6,90	7,2	6,50	7,10	7,63	4,8
D3	6,85	7,2	6,80	7,50	7,79	4,4

4.2.3 Zmiany składu pierwiastkowego w trakcie procesu

Wykonane badania miały również na celu określenie składu pierwiastkowego użytych w doświadczeniu substratów przed procesem oraz gotowego kompostu. Tabela 4.5 przedstawia skład poszczególnych pierwiastki niezbędne do prawidłowego funkcjonowania roślin jak i metali ciężkich, które w dużych dawkach mogą być toksyczne dla roślin i środowiska. Na podstawie uzyskanych wyników substratów określona średni skład założonych wariantów doświadczenia (Tabela 4.5). Ze względu na dużą zawartość potasu, wapnia i fosforu, warianty, które miały w udziale większe ilości *Heracleum* sp., posiadały też większe ilości właśnie tych pierwiastków. Należy dążyć więc do możliwie jak największego udziału *Heracleum* sp., w mieszance wsadowej do procesu kompostowania. Wszystkie analizowane warianty posiadały małe ilości metali ciężkich, nie przekraczających wartości dla nawozów organicznych zgodnie Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r.

Analizując wyniki po procesie kompostowania, należy zauważyć, iż doszło do zateżenia ilości badanych pierwiastków, co jest zgodne z teorią kompostowania – ponieważ maleje ogólna masa materiału, koncentracja danych pierwiastków zwiększa się. Takie działania w przypadku obserwowanych kompostów było bardzo korzystne, ponieważ pozwoliło osiągnąć po procesie kompostowania wartości $41,8 \text{ g} \times \text{kg}^{-1}$ potasu, czy $2,1 \text{ g} \times \text{kg}^{-1}$ magnezu w wariantcie B1, w którym ilość *Heracleum* sp. we wsadzie wynosiła 75% masowo (Tabela 4.6). Wartości obserwowane w pozostałych wariantach są niższe, ale nadal wysokie osiągając wartości około $20 \text{ g} \times \text{kg}^{-1}$ potasu, czy $1,5 \text{ g} \times \text{kg}^{-1}$ magnezu dla wariantów C (50% *Heracleum* sp. we wsadzie)(Tabela 4.7).

Najmniejsze wartości istotnych z punktu widzenia wykorzystania kompostu jako środek wspomagający uprawę roślin mikro i makroelementów osiągnął reaktor D1 (Tabela 4.6). Mogło to być spowodowane obniżonym pH. Kwasowe pH wpływało niekorzystnie na magazynowanie składników pokarmowych w kompoście, zwiększając znacznie mobilność zwłaszcza metali ciężkich.



W reaktorze A1 nie było możliwe wykonanie analizy składu pierwiastkowego ze względu na niewystarczającą masę próbki spowodowaną dużym ubytkiem masy w trakcie procesu kompostowania.

Na podstawie tabeli 4.6 i 4.7 określono, że żaden z badanych kompostów, uzyskanych po procesie kompostowania nie przekracza dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń w nawozach organicznych (do których zalicza się cynk, ołów, kadm, miedź oraz nikiel), które reguluje Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. W połączeniu z potencjalną dużą zawartością pierwiastków cennych rolniczo, zastosowanie takich kompostów, nie powinno rodzić problemów z ich późniejszą implementacją na rynek.

Tabela 4.5. Wyniki zawartości makroelementów oraz mikroelementów w założonych wariantach doświadczenia na początku procesu. Wartości stanowią średnią ważoną obliczoną na podstawie wyników składu substratów (tabela 4.3)

Opis próbki	Parametr oznaczany	Jednostka	Wynik
Wariant A	Zn	mg×kg ⁻¹	32,1
	Pb	mg×kg ⁻¹	2,46
	Cd	mg×kg ⁻¹	<0,800
	Cu	mg×kg ⁻¹	5,16
	Cr	mg×kg ⁻¹	0,779
	Ni	mg×kg ⁻¹	0,789
	Co	mg×kg ⁻¹	<0,325
	K	g×kg ⁻¹	25,7
	Mg	g×kg ⁻¹	1,05
	Ca	g×kg ⁻¹	3,58
	P	g×kg ⁻¹	4,15
	Mn	g×kg ⁻¹	25,4
	Wariant B	Zn	mg×kg ⁻¹
Pb		mg×kg ⁻¹	4,17
Cd		mg×kg ⁻¹	0,80
Cu		mg×kg ⁻¹	4,95
Cr		mg×kg ⁻¹	1,57
Ni		mg×kg ⁻¹	1,15
Co		mg×kg ⁻¹	0,33
K		g×kg ⁻¹	24,38
Mg		g×kg ⁻¹	1,03
Ca		g×kg ⁻¹	4,80
P		g×kg ⁻¹	3,60
Mn		g×kg ⁻¹	26,08
Wariant C		Zn	mg×kg ⁻¹
	Pb	mg×kg ⁻¹	5,87
	Cd	mg×kg ⁻¹	0,80
	Cu	mg×kg ⁻¹	4,74
	Cr	mg×kg ⁻¹	2,37
	Ni	mg×kg ⁻¹	1,51
	Co	mg×kg ⁻¹	0,33
	K	g×kg ⁻¹	23,06



	Mg	$\text{g} \times \text{kg}^{-1}$	1,01
	Ca	$\text{g} \times \text{kg}^{-1}$	6,01
	P	$\text{g} \times \text{kg}^{-1}$	3,04
	Mn	$\text{g} \times \text{kg}^{-1}$	26,76
Wariant D	Zn	$\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$	19,07
	Pb	$\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$	7,58
	Cd	$\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$	0,80
	Cu	$\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$	4,53
	Cr	$\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$	3,16
	Ni	$\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$	1,88
	Co	$\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$	0,33
	K	$\text{g} \times \text{kg}^{-1}$	21,74
	Mg	$\text{g} \times \text{kg}^{-1}$	0,99
	Ca	$\text{g} \times \text{kg}^{-1}$	7,23
	P	$\text{g} \times \text{kg}^{-1}$	2,49
	Mn	$\text{g} \times \text{kg}^{-1}$	27,44



Tabela 4.6. Wyniki zawartości całkowitej pierwiastków w uzyskanych kompostach po procesie kompostowania w serii I

Wariant	Parametr oznaczany	Jednostka	Wynik	Odchylenie
B1	Zn	mg×kg ⁻¹	31,4	6,3
	Pb	mg×kg ⁻¹	13,5	2,7
	Cd	mg×kg ⁻¹	1,44	0,29
	Cu	mg×kg ⁻¹	13	2,6
	Cr	mg×kg ⁻¹	2,7	0,54
	Ni	mg×kg ⁻¹	3,11	0,62
	Co	mg×kg ⁻¹	1,32	0,26
	K	g×kg ⁻¹	41,8	8,4
	Mg	g×kg ⁻¹	2,1	0,42
	Ca	g×kg ⁻¹	13,9	2,8
	P	g×kg ⁻¹	5,44	1,09
	Mn	g×kg ⁻¹	45	9
	C1	Zn	mg×kg ⁻¹	17,8
Pb		mg×kg ⁻¹	6,84	1,37
Cd		mg×kg ⁻¹	<0,800	
Cu		mg×kg ⁻¹	5,08	1,02
Cr		mg×kg ⁻¹	1,41	0,28
Ni		mg×kg ⁻¹	1,87	0,37
Co		mg×kg ⁻¹	<0,325	
K		g×kg ⁻¹	16,9	3,4
Mg		g×kg ⁻¹	0,942	0,188
Ca		g×kg ⁻¹	6,01	1,2
P		g×kg ⁻¹	1,7	0,34
Mn		g×kg ⁻¹	25,4	5,1
D1		Zn	mg×kg ⁻¹	29,2
	Pb	mg×kg ⁻¹	9,11	1,82
	Cd	mg×kg ⁻¹	<0,800	
	Cu	mg×kg ⁻¹	4,26	0,85
	Cr	mg×kg ⁻¹	0,772	0,154
	Ni	mg×kg ⁻¹	0,937	0,187
	Co	mg×kg ⁻¹	<0,325	
	K	g×kg ⁻¹	9,15	1,83
	Mg	g×kg ⁻¹	0,541	0,108
	Ca	g×kg ⁻¹	3,98	0,8
	P	g×kg ⁻¹	0,973	0,195
	Mn	g×kg ⁻¹	9,91	1,98



Tabela 4.7. Wyniki zawartości całkowitej pierwiastków w uzyskanych kompostach po procesie kompostowania w serii II

Wariant	Parametr oznaczany	Jednostka	Wynik	Odchylenie
C2	Zn	mg×kg ⁻¹	20,8	4,2
	Pb	mg×kg ⁻¹	6,71	1,34
	Cd	mg×kg ⁻¹	<0,800	
	Cu	mg×kg ⁻¹	8,58	1,72
	Cr	mg×kg ⁻¹	0,553	0,111
	Ni	mg×kg ⁻¹	1,33	0,27
	Co	mg×kg ⁻¹	<0,325	
	K	g×kg ⁻¹	22,1	4,4
	Mg	g×kg ⁻¹	1,51	0,3
	Ca	g×kg ⁻¹	7,26	1,45
	P	g×kg ⁻¹	1,71	0,34
	Mn	g×kg ⁻¹	25,7	5,1
	C3	Zn	mg×kg ⁻¹	25,7
Pb		mg×kg ⁻¹	7,58	1,52
Cd		mg×kg ⁻¹	<0,800	
Cu		mg×kg ⁻¹	6,32	1,26
Cr		mg×kg ⁻¹	0,6	0,12
Ni		mg×kg ⁻¹	1,33	0,27
Co		mg×kg ⁻¹	<0,325	
K		g×kg ⁻¹	18,6	3,7
Mg		g×kg ⁻¹	1,45	0,29
Ca		g×kg ⁻¹	7,04	1,41
P		g×kg ⁻¹	2,14	0,43
Mn		g×kg ⁻¹	23,7	4,7
D2		Zn	mg×kg ⁻¹	12,7
	Pb	mg×kg ⁻¹	6,24	1,25
	Cd	mg×kg ⁻¹	<0,800	
	Cu	mg×kg ⁻¹	3,13	0,63
	Cr	mg×kg ⁻¹	0,84	0,168
	Ni	mg×kg ⁻¹	0,857	0,171
	Co	mg×kg ⁻¹	<0,325	
	K	g×kg ⁻¹	8,12	1,62
	Mg	g×kg ⁻¹	0,523	0,105
	Ca	g×kg ⁻¹	2,76	0,55
	P	g×kg ⁻¹	0,641	0,128
	Mn	g×kg ⁻¹	7,43	1,49
	D3	Zn	mg×kg ⁻¹	17,2
Pb		mg×kg ⁻¹	8,38	1,68
Cd		mg×kg ⁻¹	<0,800	
Cu		mg×kg ⁻¹	4,83	0,97
Cr		mg×kg ⁻¹	1,06	0,21
Ni		mg×kg ⁻¹	1,03	0,21
Co		mg×kg ⁻¹	<0,325	
K		g×kg ⁻¹	11,7	2,3
Mg		g×kg ⁻¹	1,03	0,21
Ca		g×kg ⁻¹	6,73	1,35
P		g×kg ⁻¹	1,39	0,28
Mn		g×kg ⁻¹	22,3	4,5



4.2.4 Zawartość składu elementarnego CHNSO

W tabeli 4.8 przedstawiono zawartość składu elementarnego wariantów przed procesem kompostowania, natomiast w tabeli 4.9 wartości poszczególnych pierwiastków po procesie. Na podstawie dwóch tabel wykonano analizę składu elementarnego materiału. Szczególnie duże różnice pojawiły się w trakcie kompostowania w wariacie A1. Początkowa zawartość węgla w substratach wynosiła 42,0%, po procesie kompostowania udział tego pierwiastka spadł do 31,6%. Duży spadek zaobserwowano również w przypadku wodoru, ponieważ jego udział uległ zmianie o 1,9%, a także tlenu (spadek o 16,9%). W reaktorze A1 zaobserwowano także wzrost udziału procentowego azotu o 1,5%. W pozostałych wariantach doświadczenia nie zaobserwowano tak dużych różnic w zawartości pierwiastków. W przypadku azotu charakterystyczny był spadek zawartości tego pierwiastka we wszystkich wariantach procesu, prócz wariantu A1. Pozostałe reaktory wykazywały również niewielki wzrost zawartości tlenu oraz węgla po procesie kompostowania, natomiast spadek udziału azotu. Zawartość siarki we wszystkich wariantach procesu była taka sama lub na bardzo podobnym poziomie.

Tabela 4.8 przedstawia zmiany wartości składu elementarnego oraz parametru C/N w różnych wariantach procesu. W przypadku materiału poddawanego procesowi kompostowania dopuszczalny przedział stosunku C/N to 20-40:1 – stosunek ten zapewnia optymalne warunki do procesu kompostowania. Niski stosunek C/N przyczynia się do większej emisji gazów cieplarnianych i substancji zapachowych (np. amoniaku), które mogą być szkodliwe dla ludzi i środowiska naturalnego, natomiast zbyt wysoki parametr C/N powoduje zahamowanie lub znacznie bardziej powolną degradację materii organicznej. Prawidłowe wartości parametru C/N zaobserwowano w wariantach B oraz C, które wyniosły kolejno 24,14 i 34,95. W przypadku wariantu D stosunek C/N był zbyt wysoki i wyniósł 45,75, natomiast sam *Heracleum* sp., posiadał zbyt niski udział C/N – 13,9 (Tabela 4.8).

Po procesie kompostowania zwykle obserwujemy wzrost zawartości węgla oraz obniżenie ilości azotu, co skutkuje obniżeniem udziału C/N do wartości około 12-15. W obserwowanych wariantach po procesie kompostowania zauważono bardzo szeroki zakres wskaźnika od 6,4 w wariacie A, do nawet 45,1 w wariacie D (Tabela 4.9). Jedynie wariant A, wskazuje na duże ustabilizowanie materiału, w pozostałych analizowanych wariantach



wskaźnik ten jest wysoki >20 , co potwierdza, że w materiale nadal znajdują się dużo substancji organicznych, które jednak są trudno dostępne dla mikroorganizmów.

Tabela 4.8. Zwartość składu elementarnego w założonych wariantach przed procesem kompostowania. Wartości stanowią średnią ważoną obliczona na podstawie wyników składu substratów (tabela 3.2)

Wariant	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	C/N
A	42,0±0,2	6,0±0	2,7±0,1	1,5±0,1	31,7±1,6	13,9
B	42,7±0,2	6,1±0	2,4±0,1	1,5±0,1	33,9±0,3	24,1
C	43,5±0,2	6,1±0,1	2,1±0,1	1,5±0,1	36,2±0	34,9
D	44,3±0,2	6,2±0,1	1,8±0,1	1,5±0,1	38,4±0,2	45,8

Tabela 4.9. Zwartość składu elementarnego w wytworzonych kompostach po procesie kompostowania

Wariant	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	C/N
A1	31,6±1,2	4,1±0	4,2±0,4	1,4±0	14,8±1,6	6,4
B1	42,5±0,2	5,5±0,4	2,1±0,4	1,5±0,1	36,2±0,3	17,3
C1	46±0,2	6,1±0,2	1,6±0	1,5±0,1	39±0	24,6
D1	47,4±0,1	6,3±0,3	0,9±0	1,6±0,2	40,4±0,2	45,1
C2	45,4±1,5	5,9±0,3	1,4±0,1	1,6±0,1	39,5±1,8	27,8
C3	45,6±0,8	5,9±0,1	1,7±0,3	1,7±0,2	39,5±0,8	23,0
D2	46,7±0,4	6,2±0,2	1,4±0,3	1,5±0	39,4±0,3	28,6
D3	47,1±0,4	6,1±0,1	1,4±0,4	1,5±0,1	40,3±0	28,8

4.2.5 Ubytki masy w czasie procesu kompostowania

Na podstawie wejściowej masy kompostu, która w przypadku każdego reaktora wynosiła 600 g oraz wyjściowej masy, która pozostała po procesie kompostowania, przeanalizowano ubytek masy. W przypadku reaktora A1 końcowa masa wyniosła 27,25 g, a procentowy ubytek masy to aż 95,46% (Tabela 4.10). Reaktor B1 również cechował się dużym ubytkiem masy, ponieważ wyniósł on 56,36%. Tak duży ubytek masy w przypadku obu reaktorów spowodowany był dużym udziałem procentowym. *Heracleum* sp., który posiadał dużą zawartość wilgotności oraz łatwo dostępnej substancji organicznej, co potwierdza wysoki wynik AT_4 (Tabela 4.1, 4.2). Proces kompostowania spowodował rozkład substancji organicznych oraz odparowanie wody w *Heracleum* sp., czego efektem było gwałtowne zmniejszenie masy. Im mniejszy udział procentowy *Heracleum* sp., tym obserwowano mniejszy ubytek masy (Tabela 4.10). Reaktory C1, C2 oraz C3 osiągnęły bardzo podobne wyniki, które wyniosły kolejno 33,06%, 32,86% i 32,58% ubytku masy. Najmniejszy ubytek masy obserwowano w przypadku reaktorów D1, D2 oraz D3. Materiał kompostowany w tych reaktorach charakteryzował się większym udziałem procentowym



trocin, które ze względu na swoją budowę nie rozkładają się tak szybko, w związku z tym ubytek masy jest znacznie mniejszy.

Tabela 4.10. Zmiany masy materiału w reaktorach w trakcie procesu kompostowania

	Wariant	Masa przed procesem, g	Masa po procesie, g	Procentowy ubytek masy w trakcie procesu, %
Seria I	A1	600	27,25	95,46
	B1		261,83	56,36
	C1		401,66	33,06
	D1		505,42	15,76
Seria II	C2		402,82	32,86
	C3		404,53	32,58
	D2		488,62	18,56
	D3		501,94	16,34

4.2.6 Ocena aktywności mikroorganizmów w trakcie trwania procesu kompostowania i stabilności wytworzonych kompostów (AT₄)

Najwyższą aktywnością mikroorganizmów charakteryzowały się warianty doświadczenia, które zawierały największe udziały *Heracleum* sp., (Warianty A i B) ze względu na większą ilość łatwo dostępnych składników pokarmowych (Tabela 4.11). Wyniki wskaźnika AT₄ potwierdzają, że w wypadku właśnie tych wariantów, spadek aktywności następuje bardzo szybko w miarę trwania procesu kompostowania (Tabela 4.11), podczas gdy w wariantach C i D, które zawierały znaczne zawartości materiału lignicelulozowych (trocin), wartość ta zmniejsza się powoli. Końcowe obserwowane wartości uzyskanego wskaźnika są wyższe, ze względu na znacznie większe ilości trudno rozkładanej substancji organicznej obecnej w tych próbkach (dokumentacja zdjęciowa, potwierdza, iż trociny praktycznie nie zostały rozłożone w trakcie trwania doświadczenia). Obecność takich warunków zmniejsza potencjalne możliwości aktywności organizmów i mineralizacji materiału w procesie kompostowania, a tym samym wydłuża sam proces kompostowania. Pomimo, iż w wariantach C i D, obserwowane końcowe wartości wskaźnika AT₄, są bliskie wartości 10 mg O₂×g s.m.⁻¹, co jest uznawane za wartość wskazującą na ustabilizowanie materiału, to jednak wyniki zawartości substancji organicznej (Rys. 4.6), wskazują, że materiał ten nie uległ mineralizacji i w warunkach technicznych, konieczne byłoby albo odsianie frakcji trocin, albo też dalsze prowadzenie procesu kompostowania do uzyskania pełnej mineralizacji.



Tabela 4.11. Aktywność mikroorganizmów, wyrażona jako wskaźnik AT_{zz} wyrażone w $mg\ O_2 \times g\ s.m.^{-1}$

Tydzień	B1	C1	D1	C2	C3	D2	D3
0*	103,7	80,7	57,6	80,7	80,7	57,6	57,6
2	66,0±6,9	63,0±5,7	43,5±6,2	50,4±2,9	50,6±5,5	38,2±0,5	24,8±1,8
4	28,5±5,6	14,6±3,3	23,2±0,5	10,1±1,2	8,4±0,6	16,9±1,8	12,9±0,1
6	8,2±0,6	9,5±0,5	13,7±1,1	2,7±1,5	1,5±0,5	11,3±5,1	9,4±0,9

*wartości obliczone jako średnia ważona na podstawie właściwości substratów (Tabela 4.2)

4.2.7 Ocena rozkładu fototoksycznych furanokumaryn w procesie kompostowania

Na podstawie pobranych próbek *Heracleum* sp., oraz wytworzonych w różnych wariantach kompostów z udziałem *Heracleum* sp., dokonano oznaczenia zawartości poszczególnych furanokumaryn w samym *Heracleum* sp., (traktowana jako wartość bazowa) oraz kompostach powstałych po procesie kompostowania. W analizowanych próbkach zidentyfikowano takie związki jak: psolaren, izopimpinelinę, felopterynę a także bergapten i imperatorynę oraz ich cząsteczki o budowie chiralnej - ksantotoksynę oraz izoimpratoninę (Tabela 4.12). Wśród tych związków zdecydowana większość stanowiły związki psolarenu, bergaptenu i imperatoryny. Zawartość związków w poszczególnych reaktorach zsumowano i obliczono średnią arytmetyczną, a wyniki te odniesiono do wartości oznaczonej w *Heracleum* sp., aby obliczyć % wartość ubytku tych związków w wytworzonych próbkach kompostów. *Heracleum* sp., uznano jako próbę kontrolną i na jej podstawie porównywano poszczególne wyniki (Tabela 4.13).

Średnia sumaryczna zawartość furanokumaryn w świeżej próbce *Heracleum* sp., wyniosła $3216,00\ \mu g \times 100\ g^{-1}$ (Tabela 4.13). Po procesie kompostowania, najwyższe sumaryczne wartości furanokumaryn zaobserwowano w próbce C2 i wyniosła ona $538,65\ \mu g \times 100\ g^{-1}$. Próbka D3 również wykazała wysoki wynik, który wyniósł $195,35\ \mu g \times 100\ g^{-1}$. Najmniejszą wartość toksycznych związków wykazała próbka B1, która charakteryzowała się dużym udziałem *Heracleum* sp., i niewielkim udziałem trocin. Na podstawie Tabeli 4.13 można też zaobserwować, że próbki, w których udział trocin był większy niż w próbce B1 osiągały wyższe wyniki średniej zawartości furanokumaryn. Mogło to być spowodowane higroskopijnością trocin, które ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne trociny pochłaniały wodę ze środowiska wewnątrz reaktora, co prowadziło do częściowego zahamowania degradacji furanokumaryn na pewnym etapie procesu. Najbardziej korzystny wariantem pod względem rozkładu furanokumaryn jest wariant B (zaobserwowany ubytek



furanokumaryn to aż 99%), natomiast zagospodarowanie końcowego materiału może być problematyczne – materiał ten charakteryzował się dużą zawartością wilgotności. Biorąc pod uwagę rozkład substancji toksycznych oraz możliwości zagospodarowania kompostu najlepszym opcją jest wariant C. Przeprowadzono również szczegółową analizę rozkładu poszczególnych związków na podstawie wyników, które przedstawiono w Tabeli 4.12. Związkiem, który najłatwiej ulegał rozkładowi w trakcie procesu była imperatonina oraz jej związek o budowie chiralnej – izoimperatonina. Rozkładowi łatwo poddawała się także izopimpinolina, z kolei najbardziej trwałą substancją był bergapten/ksantotoksyna.

Tabela 4.12. Szczegółowa zawartość zidentyfikowanych furanokumaryn w badanych próbkach materiałów i wytworzonych kompostach

Wariant	Średnia zawartość poszczególnych związków, $\mu\text{g}\times 100\text{ g}^{-1}$				
	Psolaren	Bergapten/ Ksantotoksyna	Izopimpinolina	Imperatonina/ Izoimperatonina	Felopteryna
A1*	-	-	-	-	-
Seria I					
B1	9,40±0,27	8,10±0,40	1,80±0,00	-	3,00±0,10
C1	47,20±1,17	51,30±2,10	2,50±0,07	1,55±0,37	3,25±0,07
D1	49,50±3,00	66,40±5,37	5,60±0,23	0,80±0,27	3,00±0,10
C2	253,90±13,53	245,65±15,93	14,35±1,27	9,75±0,40	15,00±1,30
Seria II					
C3	43,00±2,57	27,20±1,37	2,20±0,07	1,40±0,27	4,25±0,37
D2	31,05±2,70	41,90±1,43	2,15±0,07	0,35±0,07	2,95±0,07
D3	109,05±2,30	76,20±3,40	4,65±0,20	2,50±0,37	2,95±0,13
<i>Heracleum</i> sp.,	1807,40±100,13	1249,60±78,27	59,80±4,53	70,40±8,93	28,80±1,20

*w wariantcie A1, nie oznaczono zawartości furanokumaryn, ze względu na brak wystarczającej ilości materiału po procesie kompostowania

Tabela 4.13. Zawartość sumaryczna oznaczonych furanokumaryn w badanych próbkach materiałów i wytworzonych kompostach

Wariant	Średnia sumaryczna zawartość furanokumaryn, $\mu\text{g}\times 100\text{ g}^{-1}$	% ubytek zawartości furanokumaryn
A1*	-	-
Seria I		
B1	22,30±0,67	99,3
C1	105,80±2,17	96,7
D1	125,30±8,33	96,1
C2	538,65±31,40	83,3
Seria II		
C3	78,05±3,47	97,6
D2	78,40±3,13	97,6
D3	195,35±5,23	93,9
<i>Heracleum</i> sp.,	3216,00±180,40	-



5 Rekomendacje odnośnie prowadzenia procesu kompostowania w celu zmniejszenia zawartości furanokumaryn

W przeprowadzonym doświadczeniu laboratoryjnym, przetestowano możliwość unieszkodliwienia fototoksycznych furanokumaryn obecnych w *Heracleum* sp., w procesie kompostowania. Zastosowano różne warianty dotyczące procentowego udziału *Heracleum* sp., we wsadzie do procesu kompostowania. W tym celu zastosowano proces intensywnego rozkładu substancji organicznych z wymuszonym napowietrzaniem w reaktorach stałotemperaturowych. Proces kompostowania prowadzono w możliwie najbardziej optymalnych dla tego procesu warunkach.

Przeprowadzone badania wykazały jednoznacznie, iż zastosowanie procesu kompostowania jest procesem pozwalającym z bardzo wysoką skutecznością na rozkład fototoksycznych furanokumaryn. Już w ciągu 6 tygodni uzyskana skuteczność ubytku tej substancji to nawet 99% (Wariant B – 75% *Heracleum* sp.,). Przeprowadzone badania wykazały, iż zastosowanie optymalnych warunków procesu kompostowania tj. natlenienia wsadu, odpowiedniego stosunku C/N czy wilgotności są bardzo ważne w uzyskaniu wysokiej skuteczności procesu. Dlatego też, pomimo, iż wariant B okazał się najskuteczniejszy, to jednocześnie, wariant ten, nie charakteryzował się optymalnymi wartościami w zakresie otrzymanych wartości kompostowych. Większą uwagę ze względów praktycznych należałoby zwrócić na Wariant C (50% *Heracleum* sp., we wsadzie), ze względu na równie bardzo wysoką skuteczność >98%, przy jednocześnie łatwiejszym prowadzeniu procesu. Wartością dodaną, wskazującą na dużą wartość praktyczną przeprowadzonych badań jest potencjalnie wysoka wartość nawozowa kompostu uzyskanego w procesie kompostowania.

Ponieważ badania te miały charakter bardzo unikalny (brak jakichkolwiek badań w zakresie kompostowania, czy składu *Heracleum* sp., które ułatwiłyby wstępne ustawienie parametrów procesów procesu), zaproponowane pierwotnie warianty nie okazały się optymalne. Przetestowano również jedynie możliwości odnośnie różnych proporcji wsadu, nie testując wpływu parametrów procesu kompostowania które również mogą mieć, duże znaczenie w osiągnięciu jeszcze wyższych skuteczności. Testowany *Heracleum* sp., nie został zidentyfikowany botanicznie, a wiadome jest, że gatunek Barszczy Kaukaskich ma ogromny



wpływ na ilość furanokumaryn obecnych w materiale roślinnym *Heracleum* sp.. Nie zbadano również wpływu sezonowości materiału, który pobierany w różnych okresach rozwoju wegetacji również może posiadać różną ilość wymienionych substancji niebezpiecznych jak i ich właściwości.

Konieczne są dalsze badania przed bezpiecznym zastosowaniem i wdrożeniem procesu kompostowania do unieszkodliwiania furanokumaryn obecnych w *Heracleum* sp., w tym optymalizowanie parametrów wsadu jak i parametrów procesu kompostowania, jak i określenia zawartości furanokumaryn w wytworzonym gazie kompostowym, oraz wskazanie metod ich unieszkodliwiania, gdyby były tam obecne.



II. Proces pirolizy *Heracleum* sp

6 Materiały i metody

6.1 Pozyskanie materiału i jego zabezpieczenie

Materiał do procesu pirolizy pozyskano i zabezpieczono w taki sam sposób jak w przypadku procesu kompostowania tj. *Heracleum* sp został po transporcie kurierem w beczkach od razu poddany procesowi mrożenia w temperaturze -22°C . Do procesu pirolizy wykorzystano materiał suchy, który został pozbawiony wilgotności w procesie suszenia w temperaturze 105°C . Następnie materiał poddano procesowi mielenia w młynku nożowym, co pozwoliło rozdrobnić materiał do wielkości <1 mm.

6.2 Metodyka badań – układ procesu pirolizy

W tabeli 6.1 przedstawiono macierz wykonanych analiz oraz materiałów dla których analizy te zostały wykonane. Symbolem X oznaczono wykonanie danej analizy dla danego materiału badawczego. Symbolami BS oraz BS200-600 oznaczono odpowiednio nieprzetworzony barszcz oraz barszcz poddany pirolizie w temperaturach z zakresu 200-600°C.

Tabela 6.1. Macierz analiz wykonanych podczas badań dla poszczególnych materiałów badawczych

Parametr	Badany materiał					
	BS	BS200	BS300	BS400	BS500	BS600
Proces pirolizy	X					
Analiza techniczna	X	X	X	X	X	X
Analiza elementarna	X	X	X	X	X	X
Analiza potencjału energetycznego	X	X	X	X	X	X
pH i hydrofobowość	X	X	X	X	X	X
Analiza termo grawimetryczna	X					
Analiza różnicowo skaningowa	X					



6.2.1 Warunki prowadzenia procesu pirolizy *Heracleum* sp – opis stanowiska badawczego i wydajność procesu pirolizy

Proces pirolizy badanego materiału został wykonany przy wykorzystaniu pieca muflowego (Snol 8.1/1100, Utena, Litwa). Materiał badawczy był umieszczony w piecu w metalowych pojemnikach o wymiarach podstawy 6×6 cm i wysokości 8 cm. Pojemnik po umieszczeniu materiału był szczelnie zamykany, tak by tlen z atmosfery nie mógł przedostać się do materiału podczas procesu. W górnej pokrywie pojemnika wykonano niewielki otwór który pozwalał na wydostawanie się powstającego gazu pirolitycznego na skutek termicznej dekompozycji materii organicznej w trakcie procesu pirolizy. Po umieszczeniu pojemników w komorze pieca, był on zamykany i ogrzewany do zadanej temperatury. Szybkość ogrzewania wynosiła $\sim 50 \text{ }^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$, a zadanymi temperaturami były odpowiednio 200°C, 300°C, 400°C, 500°C i 600°C. Od momentu osiągnięcia zadanej temperatury odliczano 60 min, po czym wyłączano piec i pozostawiano go do samoistnego ostudzenia. Łącznie wykonano 5 procesów, po jednym dla każdej z zadanych temperatur. Na proces umieszczano 2-3 pojemniki gdzie każdy zawierał w przybliżeniu 25 g suchego materiału badawczego. Po procesie pirolizy, materiał był ważony i poddawany dalszym analizom. Na podstawie pomiaru masy przed i po procesie pirolizy oraz analiz określającej wartość ciepła spalania wyznaczono wydajność masową (MY), współczynnik zagęszczenia energii (EDr), wydajność energetyczną (EY), oraz zysk energetyczny (EG) dla uzyskanego produktu stałego procesu pirolizy (biowęgiel). Do wyznaczenia wymienionych parametrów wykorzystano poniższe równania:

$$MY = \frac{m_p}{m_k} \times 100 \quad (1)$$

$$EDr = \frac{HHV_p}{HHV_k} \times 100 \quad (2)$$

$$EY = MY \times EDr \quad (3)$$

$$EG = \frac{(HHV_k - HHV_p)/HHV_p}{(m_p - m_k)/m_p} \times 100 \quad (4)$$

gdzie:

MY – wydajność masowa, %;

m_p – masa materiału przed pirolizą, g;



m_k – masa materiału po pirolizie, g;

EDr – współczynnik zagęszczenia energii, %;

HHV_p – ciepło spalania materiału przed pirolizą, $J \times g^{-1}$;

HHV_k – ciepło spalania materiału po pirolizie, $J \times g^{-1}$;

EY – wydajność energetyczna, %

EG – zysk energetyczny, %.

6.2.2 Wyznaczenie właściwości fizykochemicznych rośliny i biowęgla

Określenie właściwości fizykochemicznych rośliny i biowęgla otrzymanych w procesie pirolizy zawierało wyznaczenie zawartości wilgoci (MC), zawartości suchej masy (TS), zawartości części lotnych (VM), zawartość popiołu (AC), zawartości węgla stałego (FC), zawartości materii organicznej (VS), zawartości części palnych (CP), składu elementarnego (C, H, N, S, O), potencjału energetycznego (ciepło spalania – HHV, wartość opałowa – LHV), hydrofobowości oraz pH. Określenia właściwości dokonano zgodnie z procedurami i przy wykorzystaniu aparatury badawczej przedstawionej w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Zestawienie metod wykorzystanych do określenia właściwości fizykochemicznych

Właściwość	Oznaczenie	Metoda	Aparatura badawcza
Wilgotność	MC	PN-EN 14346:2011	Suszarka laboratoryjna, WAMED, model KBC-65W (Warszawa, Polska)
Sucha masa	TS		
Materia organiczna	VS	PN-EN 15169:2011	Piec muflowy, Snol, model 8.1/1100, (Utena, Litwa)
Części palne	CP	PN-Z-15008-03:1993	
Popiół	AC		
Węgiel stały	FC	Metoda termogravimetryczna [4]	Termogravimetr, Czylok, model RST 40×200/100, (Jastrzębie-Zdrój, Polska)
Części lotne	VM		
Skład elementarny	C, H, N, S, O	PN-EN ISO 16948:2015-07	Analizator elementarny, Perkin Elmer, model 2400 Series, (Waltham, MA, USA)
Ciepło spalania	HHV	PN-EN ISO 18125:2017-07	Kalorymetr, IKA, model C200, (Staufen, Niemcy)
Wartość opałowa	LHV	Metoda obliczeniowa [5]	-
Hydrofobowość	-	Test czasu przenikania kropli wody (WDPT) [6]	Zestaw do WDPT
pH	pH	Pomiar w roztworze wodnym 1:10 [1]	Miernik pH/EC (Elmetron, CPC-411, (Zabrze, Polska).



Zbadane materiały oznaczono w następujący sposób, nieprzetworzona roślina (BS), biowęgiel otrzymany w temperaturze 200, 300, 400, 500 i 600°C, odpowiednio BS200, BS300, BS400, BS500 i BS600.

6.2.3 Wyznaczenie zapotrzebowania energetycznego na proces pirolizy

Zapotrzebowanie energetyczne procesu pirolizy zostało wyznaczone na podstawie wyników z analizy termogravimetrycznej (TGA) i analizy różnicowo skaningowej (DSC). Analizy TGA i DSC wykonano przy wykorzystaniu analizatora termogravimetrycznego, TA Instruments, model SDT Q600 V20 9 Build 20. Próbkę materiału o masie ~ 20 mg były poddane analizie w tyglu korundowym. W analizach jako gaz inertny wykorzystano argon. Przepływ argonu wynosił 100 ml×min⁻¹. Podczas analizy, materiał był ogrzewany od temperatury otoczenia (~20 °C) do 800 °C z prędkością 5, 10, 15 i 20 °C×min⁻¹.

Ilość energii potrzebnej do przeprowadzenia procesu pirolizy *Heracleum* sp wyznaczono zgodnie z metodologią zawartą w pracy [7]. Bilans masy i energii dla procesu pirolizy został wyznaczony poprzez wykorzystanie wyników z oznaczenia wartości ciepła spalania, ilość energii pochłoniętej przez próbkę w trakcie ogrzewania jej do zadanej temperatury (wyniki z analizy DSC), oraz wydajności masowej (MY). Bilans został obliczony w przeliczeniu na ilość masy i energii potrzebnej do wyprodukowania 1 g biowęglu dla każdej z zadanych temperatur. Do obliczeń przyjęto że przetwarzany materiał nie zawiera wilgoci, MC = 0%; energia do procesu jest dostarczana z zewnętrznego źródła energii z sprawnością 100%; brak strat ciepła z reaktora; wartość energii zawartej w torgazie jest sumą energii chemicznej wynikającej z jego składu chemicznego i posiadanej temperatury (ciepła). W celu uproszczenia obliczeń założono, że całe ciepło z procesu pirolizy trafia wyłącznie do torgazu.

Dodatkowo ze względu na wysoką początkową zawartość wody znajdującą się w przetwarzanym materiale, dokonano uproszczonej symulacji ilości energii potrzebnej na wykonanie pirolizy mokrego materiału będącego w stanie roboczym (wilgotność materiału po zebraniu). Obliczenia wykonano ponieważ ilość energii potrzebnej do usunięcia wody z materiału znacząco przewyższa ilość energii na sam proces pirolizy suchej masy badanego materiału. W symulacji założono, że do odparowania 1 g wilgoci należy doprowadzić 2593 J energii (co wynika z potrzeby ogrzania wody z temperatury otoczenia (20°C) do 100°C i



następnie jej odparowania), sprawność systemu suszącego wynosi 100%, a energia potrzebna do zasilania systemów pomocniczych nie jest uwzględniana.

7 Wyniki badań

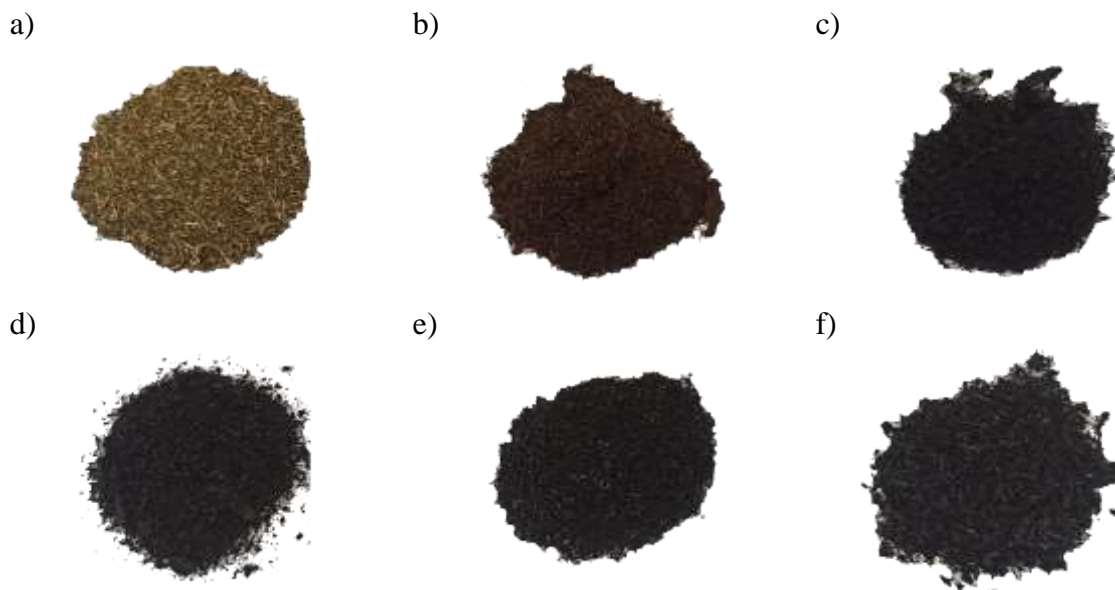
7.1 Wydajności procesu pirolizy

Wyniki określające wydajność pirolizy przedstawiono w tabeli 7.1. Wydajność masowa uzyskiwanego biowęgla znacząco zależała od temperatury procesu. Wraz ze wzrostem temperatury procesu, wydajność masowa ulegała zmniejszeniu się, z $84,9\pm 0,3\%$ do $32,5\pm 0,0\%$ odpowiednio dla temperatur 200°C i 600°C . W przypadku współczynnika zagęszczenia energii, zastosowanie temperatur z zakresu $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$ spowodowało wzrost jego wartości do 137%. Po czym dalsze zwiększanie temperatury procesu prowadziło do zmniejszenia wartości EDr aż do 110% w przypadku procesu przeprowadzonego w 600°C . Podobny trend, zmniejszenie wartości wraz ze wzrostem temperatury procesu zaobserwowano dla wydajności energetycznej oraz zysku energetycznego. W przypadku wydajności masowej, wartość zmniejszyła się z $97,31\pm 0,4\%$ do $36,5\pm 0,0\%$, a w przypadku zysku energetycznego z $97\pm 2,2\%$ do $18\pm 0,0\%$ odpowiednio dla 200°C i 600°C .

Tabela 7.1. Właściwości określające wydajność procesu pirolizy

Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	MY, %	EDr, %	EY, %	EG, %
200	$84,9\pm 0,3$	$115\pm 0,0$	$97,3\pm 0,4$	$97\pm 2,2$
300	$51,2\pm 0,5$	$137\pm 0,0$	$70,2\pm 0,6$	$76\pm 0,7$
400	$39,6\pm 0,2$	$132\pm 0,0$	$52,2\pm 0,3$	$52\pm 0,2$
500	$33,7\pm 0,2$	$120\pm 0,0$	$41,3\pm 0,2$	$34\pm 0,1$
600	$32,5\pm 0,0$	$110\pm 0,0$	$36,5\pm 0,0$	$18\pm 0,0$

Na rysunku 7.1 przedstawiono graficzną prezentację nieprzetworzonego materiału oraz otrzymanych biowęgla. Materiał przed procesem pirolizy został wysuszony i rozdrobniony do rozmiaru cząstek $< 1\text{mm}$. Na skutek procesu suszenia i przechowywania materiał stracił zielony kolor i uzyskał barwę widoczną na rysunku 7.1a. Wraz ze wzrostem oddziaływania temperatury na materiał podczas pirolizy, wraz ze zmianami fizykochemicznymi zaszły także zmiany wizualne. Materiał po przetworzeniu w 200°C przybrał ciemnobrązowy kolor, natomiast dla procesu $300\text{-}600^{\circ}\text{C}$ materiał przybrał kolor czarny.



Rysunek 7.1. Graficzną prezentacją nieprzetworzonego materiału oraz wyprodukowanych biowęgla, a) nieprzetworzony materiał, b) materiał po pirolizie w 200°C, c) materiał po pirolizie w 300°C, d) materiał po pirolizie w 400°C, e) materiał po pirolizie w 500°C, f) materiał po pirolizie w 600°C

7.2 Właściwości fizykochemiczne roślin i biowęgla

W tabeli 7.2 zawarto wyniki analizy technicznej badanej rośliny i wykonanych biowęgla. Przedstawiona zawartość wilgoci oraz suchej pozostałości odnosi się do próbek w stanie analitycznym (materiał po całkowitym wysuszeniu, ale przetrzymywana przed wykonaniem analiz w warunkach pokojowych, wilgoć wynika z pochłonięcia wilgoci z powietrza w okresie magazynowania). Pozostałe wartości odnoszą się do stanu suchego, z wyjątkiem zawartości materii organicznej. Zawartość materii organicznej stanowi procent suchej masy badanego materiału. Zawartość części lotnych, węgla związanego i popiołu nieprzetworzonego materiału wynosi odpowiednio $74,5 \pm 1,9\%$, $11,5 \pm 1,9\%$ i $14,0 \pm 0,1\%$. Wraz ze wzrostem temperatury procesu od 200 do 300 °C, zawartość części lotnych uległa zmniejszeniu z $67,8 \pm 1,6\%$ do $19,9 \pm 1,0\%$, natomiast zawartość węgla związanego i popiołu wzrosła odpowiednio z $15,7 \pm 1,4\%$ do $37,1 \pm 1,1\%$ i $16,4 \pm 0,2\%$ do $40,2 \pm 0,1\%$. Co ciekawe najwyższą wartością węgla związanego wynoszącą $39,4 \pm 1,3\%$ charakteryzuje się biowęgiel BS500. Zawartość materii organicznej w nieprzetworzonym materiale stanowi $86,0 \pm 0,1\%$ suchej masy materiału, natomiast wszystkie części palne stanowią $88,8 \pm 0,2\%$. Pod wpływem oddziaływania temperatury, zawartość materii organicznej jak i części palnych w



wytworzonych biowęglach uległa zmniejszeniu z $83,6\pm 0,2\%$ do $57,0\pm 0,1\%$ i $86,8\pm 0,5\%$ do $64,7\pm 0,4\%$.

Tabela 7.2. Analiza techniczna

Material, -	MC*, %	TS*, %	VM**, %	FC**, %	AC**, %	VS, %	CP**, %
BS	$4,5\pm 0,1$	$95,5\pm 0,1$	$74,5\pm 1,9$	$11,5\pm 1,9$	$14,0\pm 0,1$	$86,0\pm 0,1$	$88,8\pm 0,2$
BS200	$0,4\pm 0,1$	$99,6\pm 0,1$	$67,8\pm 1,6$	$15,7\pm 1,4$	$16,4\pm 0,2$	$83,6\pm 0,2$	$86,8\pm 0,5$
BS300	$0,0\pm 0,1$	$100\pm 0,1$	$43,3\pm 1,2$	$29,8\pm 1,3$	$27,0\pm 0,2$	$73,0\pm 0,2$	$78,0\pm 0,4$
BS400	$0,0\pm 0,0$	$100\pm 0,0$	$28,8\pm 1,7$	$36,2\pm 1,7$	$34,9\pm 0,1$	$65,1\pm 0,1$	$71,2\pm 0,5$
BS500	$0,0\pm 0,0$	$100\pm 0,0$	$20,3\pm 1,2$	$39,4\pm 1,3$	$40,2\pm 0,1$	$59,8\pm 0,1$	$66,2\pm 0,2$
BS600	$0,8\pm 0,1$	$99,2\pm 0,1$	$19,9\pm 1,0$	$37,1\pm 1,1$	$43,0\pm 0,1$	$57,0\pm 0,1$	$64,7\pm 0,4$

*stan analityczny, ** stan suchy

W tabeli 7.3 przedstawiono wyniki analizy elementarnej. Analiza elementarna zawierała wyznaczenie zawartości procentowych udziałów węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu zawartych w suchej masie. Nieprzetworzony materiał charakteryzował się następującym składem C – $41,4\pm 0,4\%$, H – $5,9\pm 0,3\%$, N – $2,5\pm 0,3\%$, S – $1,2\pm 0,4\%$, O – $35,0\pm 0,9\%$. Z danych wynika, że wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, zawartość węgla rośnie, natomiast w przypadku wodoru, azotu i tlenu ich zawartość maleje. Zmiana zawartości siarki natomiast nie przedstawia żadnego specyficznego trendu. Warto zaznaczyć że zawartość węgla wzrastała do temperatury 300°C gdzie osiągnęła wartość $55,0\pm 0,5\%$, natomiast dalszy wzrost temperatury doprowadził do zmniejszenia udziału węgla do $51,1\pm 1,1\%$ w przypadku procesu przeprowadzonego w 600°C . Pod wpływem temperatury z zakresu $200\text{--}600^{\circ}\text{C}$, zawartość wodoru uległa zmniejszeniu z $5,7\pm 0,1\%$ do $1,5\pm 0,1\%$, natomiast zawartość tlenu z $25,3\pm 1,1\%$ do $1,6\pm 0,9\%$. W przypadku azotu pomimo trendu zmniejszania się jego zawartości na skutek wzrostu temperatury, wartości mieściły się w zakresie od $4,3\pm 0,2\%$ do $2,7\pm 0,2\%$.

Tabela 7.3. Analiza elementarna

Material, -	C**, %	H**, %	N**, %	S**, %	O**, %
BS	$41,4\pm 0,4$	$5,9\pm 0,3$	$2,5\pm 0,3$	$1,2\pm 0,4$	$35,0\pm 0,9$
BS200	$47,2\pm 0,7$	$5,7\pm 0,1$	$3,9\pm 0,1$	$1,5\pm 0,1$	$25,3\pm 1,1$
BS300	$55,0\pm 0,5$	$4,7\pm 0,3$	$4,3\pm 0,2$	$1,1\pm 0,2$	$7,9\pm 0,6$
BS400	$52,8\pm 3,1$	$3,4\pm 0,5$	$3,6\pm 0,1$	$0,6\pm 0,5$	$4,6\pm 4,3$
BS500	$52,8\pm 0,8$	$2,1\pm 0,1$	$3,2\pm 0,2$	$0,6\pm 0,2$	$1,0\pm 0,9$
BS600	$51,1\pm 1,1$	$1,5\pm 0,1$	$2,7\pm 0,2$	$0,1\pm 0,1$	$1,6\pm 0,9$

** stan suchy



W tabeli 7.4 przedstawiono wyniki analizy potencjału energetycznego, testu określającego hydrofobowość oraz pomiaru wartości pH. Podobnie jak w przypadku analizy technicznej, wyliczona wartość opałowa dotyczy materiału zawierającego wilgotność próbek w stanie analitycznym. Wartość ciepła spalania nieprzetworzonego materiału wynosi $17594,3 \pm 173,3 \text{ J} \times \text{g}^{-1}$. Wartość ciepła spalania rosła wraz ze wzrostem temperatury pirolizy do $300 \text{ }^\circ\text{C}$, gdzie wartość HHV osiągnęła $24117,3 \pm 267,5 \text{ J} \times \text{g}^{-1}$. Dalszy wzrost temperatury procesu prowadził do spadku wartości ciepła spalania, który osiągnął $19729,0 \pm 407,8 \text{ J} \times \text{g}^{-1}$ dla procesu przeprowadzonego w 600°C . Według skali WDPT, nieprzetworzony materiał charakteryzuje się lekką hydrofobowością, a materiały BS200 i BS300 charakteryzują się właściwościami silnie hydrofobowymi. Co ciekawe materiały BS400, BS500 i BS600 charakteryzują się właściwościami hydrofilowymi. Pomiar pH wykazał że nieprzetworzony materiał posiada pH wynoszące 5,6. Natomiast materiał po pirolizie charakteryzuje się wyższą wartością pH, ponadto wartość pH rośnie wraz ze wzrostem temperatury procesu pirolizy z 6,9 do 12,1 dla temperatur z zakresu $200\text{-}600^\circ\text{C}$.

Tabela 7.4. Analiza potencjału energetycznego, hydrofobowość i pH

Material, -	HHV**, $\text{J} \times \text{g}^{-1}$	LHV*, $\text{J} \times \text{g}^{-1}$	Hydrofobowość, -	pH, -
BS	$17594,3 \pm 173,3$	$15555,2 \pm 244,8$	Lekko hydrofobowy	5,6
BS200	$20177,0 \pm 311,9$	$18839,8 \pm 322,6$	Silnie hydrofobowy	6,9
BS300	$24117,3 \pm 267,5$	$23067,9 \pm 329,6$	Silnie hydrofobowy	10,9
BS400	$23153,6 \pm 974,8$	$22399,2 \pm 899,3$	hydrofilowe	11,8
BS500	$21535,0 \pm 190,2$	$21068,4 \pm 212,2$	hydrofilowe	12,2
BS600	$19729,0 \pm 407,8$	$19252,4 \pm 436,3$	hydrofilowe	12,1

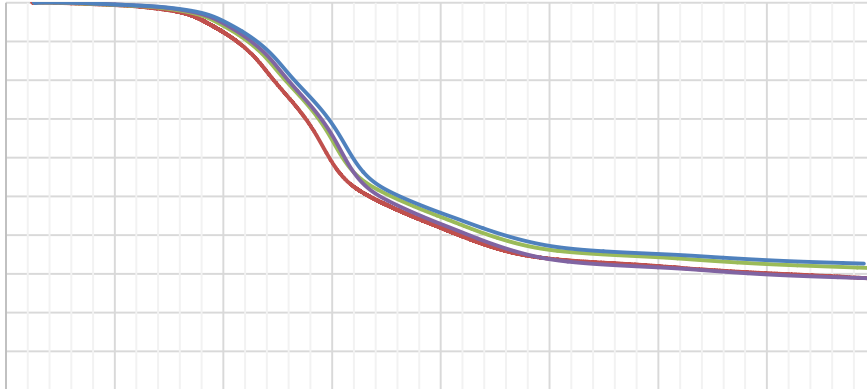
*stan analityczny, ** stan suchy

7.3 Zapotrzebowanie energetyczne na proces pirolizy

Na rysunku 7.2 przedstawiono wyniki TGA prezentujące termiczną dekompozycję *Heracleum* sp pod wpływem oddziaływania narastającej temperatury. Całkowity ubytek masy wyniósł od 67,4 do 71,2%, natomiast sucha pozostałość stanowiła od 28,8 do 38,6%. Na rysunku 7.2 widoczny jest typowy wpływ szybkość ogrzewania materiału na obserwowany ubytek masy. Wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania, maleje stopień dekompozycji dla

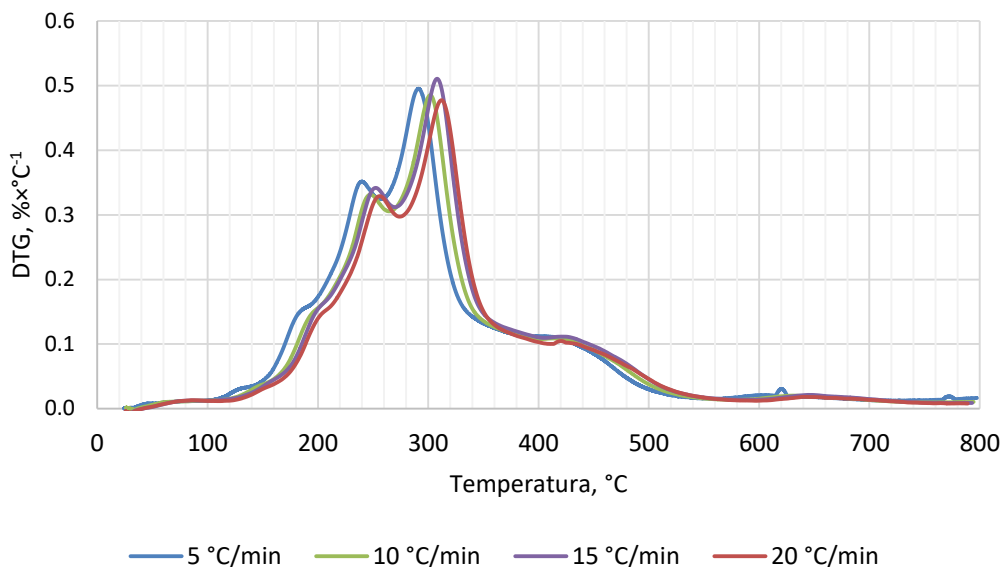


danej temperatury, co wynika z krótszego czasu oddziaływania tej temperatury na materiał, charakterystyczne przesunięcie krzywej w prawą stronę.



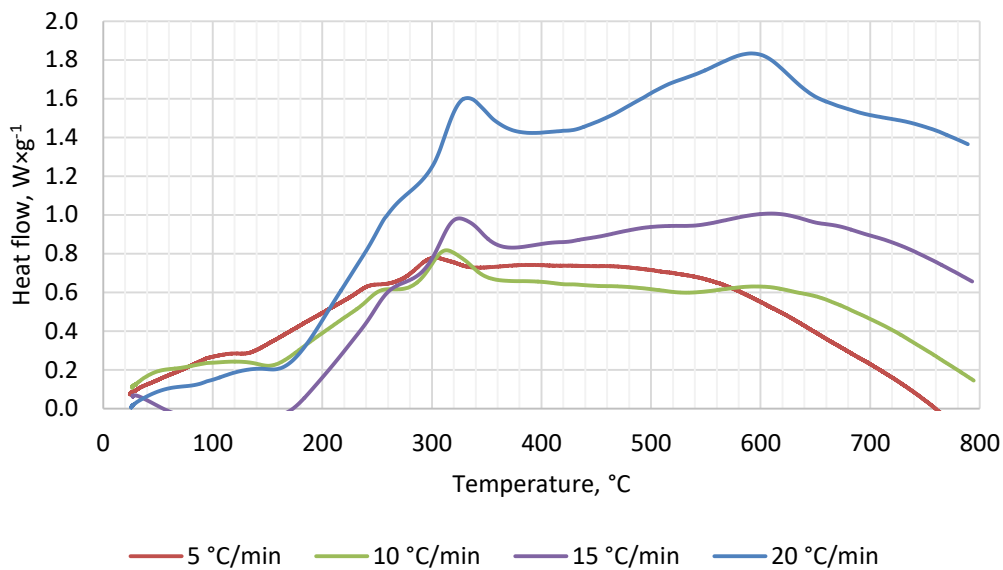
Rysunek 7.2. Wykres TGA prezentujący ubytek masy podczas procesu pirolizy w zależności od szybkości ogrzewania materiału

Na rysunku 7.3 przedstawiono wykres DTG będący pochodną wykresu TGA. W rezultacie otrzymano jednostkowe spadki masy przedstawiające termiczną dekompozycję poszczególnych komponentów wchodzących w skład badanego materiału. Na wykresie widoczne są trzy charakterystyczne piki 240-260 °C, 280-320 °C i 420 °C. Piki te oznaczają obecność i dekompozycje hemicelulozy, celulozy oraz ligniny, będących głównymi związkami wchodzącymi w skład biomasy. Natomiast pik 180-200 °C wynika najprawdopodobniej z odparowania wody związanej oraz odgazowania lżejszych lotnych związków organicznych. Podobnie jak w przypadku wykresu TGA, na wykresie DTG można zaobserwować typowe przesunięcie krzywych w prawą stronę wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania materiału.



Rysunek 7.3. Wykres DTG prezentujący jednostkowe ubytki masy podczas procesu pirolizy w zależności od szybkości ogrzewania materiału

Na rysunku 7.3 przedstawiono wykres przepływu ciepła przez badany materiał. Ilość energii potrzebnej do podgrzania materiału do zadanej temperatury zależy od szybkości ogrzewania materiału. Wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania, rośnie energia potrzebna do osiągnięcia zadanej temperatury. W przypadku szybkości ogrzewania wynoszącej $5^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$, widoczny jest jeden znaczący piki w 300°C , natomiast w przypadku szybkości wynoszącej od 10 do $20^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$ widoczne są dwa znaczące piki w zakresie temperatur $320\text{-}340^{\circ}\text{C}$ i okolicy 600°C . Piki te oznaczają wystąpienie przemian egzoenergetycznych, wynikających z termicznej dekompozycji badanego materiału.



Rysunek 7.4. Wykres DSC prezentujący przepływ ciepła przez badany materiał podczas procesu pirolizy w zależności od szybkości ogrzewania materiału

W tabeli 7.5 przedstawiono teoretyczny bilans masy i energii procesu pirolizy *Heracleum* sp w zakresie temperatur od 200 do 600 °C. Wraz ze wzrostem temperatury procesu rośnie ilość substratu jaką należy przetworzyć aby uzyskać 1 g biowęgla. Wartość ta rośnie z 1,178 g dla 200 °C do 3,075 g dla 600 °C, co stanowi wzrost o 261%. Dla tych samych zakresów temperatur ilość energii chemicznej zawartej w przetwarzanym materiale także rośnie o tą samą wartość, 261%. Wraz ze wzrostem temperatury procesu rośnie także ilość energii jaką trzeba dostarczyć do materiału aby ogrzać go do zadanej temperatury i wyprodukować 1 g biowęgla. Ilość potrzebnej energii rośnie z 609 J do 10928 J dla temperatur, odpowiednio 200 i 600 °C, co stanowi 13,7 krotny wzrost zapotrzebowania na energię. Z przeprowadzonych badań i obliczeń wynika że pomimo wzrostu ilości energii potrzebnej na przeprowadzenie pirolizy w wyższej temperaturze, najwyższą kaloryczność wynoszącą 24117 J×g⁻¹ uzyskał biowęgiel wyprodukowany w 300°C, natomiast dalszy wzrost temperatury procesu powodował zmniejszanie wartości energetycznej produkowanego biowęgla. W rozważanym przypadku (przetwarzanie suchego materiału, brak strat ciepła do otoczenia, sprawność procesu 100%) ilość wyprodukowanego gazu pirolitycznego powstającego podczas produkcji 1 g biowęgla i energia w nim zawarta przekracza ilość

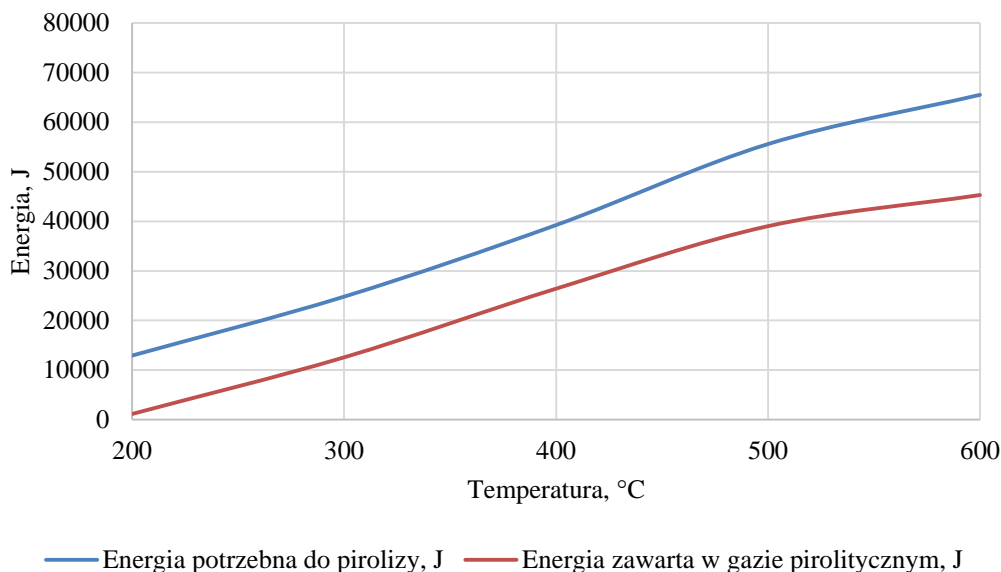


energii potrzebnej do przetworzenia materiału (Tabela 7.5). Oznacza to że w warunkach idealnych, przy założeniu wykorzystania powstającego gazu pirolitycznego jako źródło ciepła dla procesu (spalanie gazu), możliwa jest piroliza suchej materii organicznej *Heracleum* sp bez konieczności dostarczania energii z zewnętrznego źródła.

Tabela 7.5. Teoretyczny bilans masy i energii dla procesu pirolizy *Heracleum* sp

Temperatura, °C	Masa substratu wykorzystana do wyprodukowania 1 g BC, g	Energia zawarta w substracie wykorzystanym do produkcji 1 g BC, J	Energia zewnętrzna potrzebna do wyprodukowania 1 g BC, J	Energia zawarta w 1 g BC, J	Masa gazu pirolitycznego o wyprodukowanego podczas produkcji 1 g BC, g	Energia zawarta w gazie pirolitycznym powstałym przy produkcji 1 g BC, J
200	1,178	20734	609	20177	0,178	1166
300	1,953	34364	2331	24117	0,953	12578
400	2,523	44392	5180	23154	1,523	26418
500	2,967	52196	8359	21535	1,967	39020
600	3,075	54096	10928	19729	2,075	45296

Pomimo, że sucha masa *Heracleum* sp może być teoretycznie przetwarzana bez nakładu dodatkowej energii, przy uwzględnieniu początkowej wilgotności materiału (~80%) ilość energii zawartej w powstającym gazie nie jest wystarczająca aby zapewnić niezależność energetyczną procesu (Rysunek 7.5). Wyniki uproszczonej symulacji ilości energii potrzebnej do mokrego materiału będącego w stanie roboczym przedstawiono na rysunku 7.5. Z danych wynika, że nawet w warunkach idealnych, ilość energii zawartej w gazie jest zbyt mała aby podtrzymać ciągłość pirolizy bez względu na temperaturę procesu. Tym samym wymagane będzie dostarczenie energii z zewnętrznego źródła, bądź spalanie części wyprodukowanego biowęgla.



Rysunek 7.5. Wyniki symulacji ilości energii potrzebnej do pirolizy mokrego *Heracleum* sp będącego w stanie roboczym

8 Rekomendacje w zakresie pirolizy *Heracleum* sp

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że najwyższą wydajnością masową, energetyczną oraz zyskiem energetycznym (stosunek wzrostu wartości ciepła spalania do ubytku masy materiału) charakteryzuje się biowęgiel wytworzony w temperaturze 200°C. Natomiast najwyższym współczynnikiem zagęszczenia energii wynikającej z największego wzrostu wartości ciepła spalania charakteryzuje się biowęgiel wytworzony w 300°C. Z kolei dalszy wzrost temperatury procesu pirolizy powoduje znaczący spadek wydajności masowej i energetycznej procesu jak i zysku energetycznego (Tabela 7.1). Oddziaływanie temperatur powyżej 300°C powoduje również zmianę właściwość z silnie hydrofobowych na hydrofilowe (Tabela 7.4). W związku z czym, optymalny zakres termicznego przetwarzania badanego materiału na cele energetyczne można wskazać w przedziale od 200°C do 300°C. Ze względu na znacznie większe zagęszczenie energii w przypadku biowęgla wyprodukowanego w 300°C w stosunku do biowęgla wyprodukowanego w 200°C (odpowiednio 24117 i 20177 J×g⁻¹), temperaturę 300°C rekomenduje się do produkcji paliwa stałego z badanego materiału. Natomiast w celu dalszej optymalizacji procesu pod względem produkcji paliwa wysokiej jakości, rekomenduje się przeprowadzenie dodatkowych badań w zakresie temperatur 200-400°C z interwałem 20-25°C, oraz czasach



zatrzymania reaktora od 20 min do 180 min z interwałem co 20-40 min. Wytworzone biowęgłe powinny zostać poddane tożsamym badaniom z badaniami wykonanymi w niniejszym raporcie. Badania można rozszerzyć o skład pierwiastków śladowych odpowiadających wskaźnikom zużłowania, oraz o badania dotyczące jakości spalania paliw stałych. Następnie po określeniu najlepszych parametrów procesu do produkcji wymaganej jakości paliwa należało by przeprowadzić analizę termo grawimetryczną w skali mikro (wielkość próbki 1-15 mg) i makro (1-5 g oraz >5 g) w celu wyznaczenia parametrów kinetycznych procesu pirolizy, na podstawie których możliwe będzie zaprojektowanie reaktora do produkcji biowęgla z badanego materiału.

W odniesieniu do zastosowania wytworzonych biowęgla na cele nawozowe, zakres przeprowadzonych badań jest nie pełny aby stwierdzić który z biowęgla najlepiej będzie spełniał tą funkcję. W przypadku gleb zakwaszonych, można stosować biowęgla wytworzony w 300°C ze względu na jego alkaiczne właściwości (pH = 10,9), natomiast w przypadku roślin wymagających neutralnego pH, można stosować biowęgla wytworzony w temperaturze do 200°C, gdzie pH = 6,9. W celu określenia przydatności wyprodukowanych biowęgla należało by je poddać dodatkowym analizą określającym skład mikro i makro elementów, pojemności sorpcyjnej oraz testom wazonowym które pozwoliły by sprawdzić wpływ dodatku biowęgla na konkretną roślinę.

Ze względu na wysoką zawartość wilgoci w badanym materiale występującą w sposób naturalny, przeprowadzenie pirolizy bez nakładu dodatkowej energii nie jest możliwe. Z tego względu pozbycie się wody przed produkcją biowęgla jest konieczne. W przypadku braku możliwości wysuszenia (brak ciepła odpadowego z innego procesu), można rozważyć proces hydrotermalnej karbonizacji który nie wymaga suszenia a naturalna wilgotność materiału jest zaletą (brak potrzeby dostarczania dodatkowej wody do procesu). Nie mniej zastosowanie hydrotermalnej karbonizacji powinno zostać poprzedzone badaniami wstępnymi w zakresie nie mniejszym niż zakres zawarty w niniejszym raporcie.



9 Spis literatury

1. Świechowski, K.; Rasaq, W.A.; Stegenta-Dąbrowska, S.; Białowiec, A. Characterization of Engineered Biochar: Proximate Analyses, Ultimate Analyses, Physicochemical Analyses, Surface Analyses, and Molecular Analyses. *Engineered Biochar* **2022**, 127–148, doi:10.1007/978-981-19-2488-0_8.
2. Binner, E.; Bohm, K.; Lechner, P. Large Scale Study on Measurement of Respiration Activity (AT(4)) by Sapromat and OxiTop. *Waste Management* **2012**, 32, 1752–1759, doi:10.1016/j.wasman.2012.05.024.
3. Arigò, A.; Dugo, P.; Rigano, F.; Mondello, L. Linear Retention Index Approach Applied to Liquid Chromatography Coupled to Triple Quadrupole Mass Spectrometry to Determine Oxygen Heterocyclic Compounds at Trace Level in Finished Cosmetics. *J Chromatogr A* **2021**, 1649, doi:10.1016/J.CHROMA.2021.462183.
4. Torquato, L.D.M.; Crnkovic, P.M.; Ribeiro, C.A.; Crespi, M.S. New Approach for Proximate Analysis by Thermogravimetry Using CO₂ Atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2016 128:1* **2016**, 128, 1–14, doi:10.1007/S10973-016-5882-Z.
5. Tańczuk, M.; Junga, R.; Kolasa-Więcek, A.; Niemiec, P. Assessment of the Energy Potential of Chicken Manure in Poland. *Energies 2019, Vol. 12, Page 1244* **2019**, 12, 1244, doi:10.3390/EN12071244.
6. Dyjakon, A.; Noszczyk, T.; Sobol, Ł.; Misiakiewicz, D. Influence of Torrefaction Temperature and Climatic Chamber Operation Time on Hydrophobic Properties of Agri-Food Biomass Investigated Using the EMC Method. *Energies 2021, Vol. 14, Page 5299* **2021**, 14, 5299, doi:10.3390/EN14175299.
7. Kacper Świechowski Waloryzacja Odpadów i Biomasy o Niskich Wartościach Energetycznych w Procesie Toryfikacji , Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu: Wrocław, 2020.