

Sebastian WERLE¹, Wojciech UCHMAN², Łukasz ZIÓŁKOWSKI¹, Michał CHABIŃSKI¹ i Marta POGRZEBA³

ZWIĘKSZENIE POTENCJAŁU ZASTOSOWANIA ROŚLIN ENERGETYCZNYCH DLA TERENÓW ZANIECZYSZCZONYCH METALAMI CIĘŻKIMI

INCREASING THE POTENTIAL OF ENERGY CROPS APPLICATION FOR HEAVY METAL CONTAMINATED AREAS

Abstrakt: Wykorzystanie paliw biomasowych jest jedną z technologii, która poddawana jest intensywnemu rozpoznaniu możliwości aplikacyjnych i wdrożeniowych. Jednym z czynników decydujących o możliwości prowadzenia upraw energetycznych jest brak konkurencji z uprawami na cele konsumpcyjne. Postuluje się, że produkcję biomasy na cele energetyczne można powiązać z wykorzystaniem nieużytków przemysłowych, terenów zdegradowanych i zanieczyszczonych metalami ciężkimi (chrom, ołów, cynk, kadm) poprzez wykorzystanie roślin energetycznych o zdolnościach fitoremediacyjnych. Dobrze rokującą metodą utylizacji pozyskanego paliwa jest proces zgazowania ze względu na możliwą akumulację związków toksycznych w produktach stałych, co umożliwia dalszą, bezpieczną utylizację przy zachowaniu zdolności produkcyjnych paliwa gazowego. Wykonano badania eksperymentalne procesu zgazowania miskanta olbrzymiego, który ma potencjał rekultywacji terenów zdegradowanych, aby określić możliwości zastosowania agroenergetyki do czynnego oczyszczania środowiska. Wykorzystano reaktor dolnociągowy ze złożem stałym o maksymalnym wsadzie 5 kg. W celu zwiększenia potencjału akumulacji zanieczyszczeń wykorzystano dodatek w postaci halozytu. Rezultaty badań eksperymentalnych wskazują na znaczące zwiększenie udziału ołowiu w popiele.

Słowa kluczowe: *Miscanthus x giganteus*, zgazowanie, rośliny energetyczne, metale ciężkie, halozyt

Wprowadzenie

W Polsce produkcja biomasy agro ciągle nie jest szeroko stosowana. Ma to swoje konsekwencje w niedostatecznie rozwiniętych technikach uprawy, nieopracowanych metodach genetycznych zwiększania plonów czy ochrony roślin przed chorobami i czynnikami zewnętrznymi. Są to główne czynniki, które warunkują, w tym przypadku ograniczają, wielkość produkcji i jakość paliwa. Do takich czynników należy dodatkowo zaliczyć jakość zabiegów agrotechnicznych, żyzność gleby, przygotowanie terenu - między innymi ilość chwastów i roślin współzawodniczących. Paradoksalnie, wymienione aspekty polskiej agroenergetyki dają dużą możliwość poprawy warunków oraz znacznego i szybkiego rozwoju.

Do traw wykorzystywanych na cele energetyczne należą miskant olbrzymi, spartyna perriowa oraz proso różgowe. Wymienione gatunki należą do roślin o szlaku fotosyntezy C₄. Z punktu widzenia upraw energetycznych jest to ważna cecha, gdyż ten mechanizm charakteryzuje się wyższym plonowaniem, wyższą odpornością na glebowe niedobory wody, oszczędniejszą gospodarką wodną oraz zwiększonymi możliwościami wiązania

¹ Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 22, 44-100 Gliwice, email: sebastian.werle@polsl.pl

² Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

³ Instytut Ekologii Terenów Przemysłowych, ul. L. Kossutha 640-844 Katowice

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 17, Polanica Zdrój, 4-7.10.2017

atmosferycznego ditlenku węgla i sprawniejszym wykorzystaniem energii słonecznej w procesie fotosyntezy niż gatunki rodzime [1, 2]. Miskant olbrzymi to wieloletnia trawa, która wyhodowana została w latach 80. XX wieku w Danii na bazie roślin z rodziny wiechlinowatych pochodzących z obszarów azjatyckich [1]. Uważa się, że może dać nawet 25% większe plony z hektara w porównaniu do gatunków pierwotnych (nawet do 20-25 t/ha przy czasie użytkowania plantacji do 20 lat) [2]. Rodzaj *Miscanthus* przeważa w uprawach roślin trawiastych - jest to efektem poprawnego plonowania nawet na glebach klasy V. Miskant składa się z bardzo silnie rozwiniętego systemu korzeniowego, który może sięgać nawet do 2,5 metra w głąb ziemi, oraz części naziemnej - grubych źdźbeł o długości do 3,5 metra. Zbiór plonów miskanta może odbywać się za pomocą typowego sprzętu rolniczego, stąd mechanizacja produkcji nie stanowi dodatkowych kosztów. W kontekście gospodarki energetycznej ważnym parametrem jest potencjał energetyczny danej rośliny oraz energochłonność jej produkcji. W przypadku miskanta olbrzymiego informacje te przemawiają na jego korzyść. Autorzy [1] podczas badań stwierdzili, że z 1 hektara można pozyskać nawet 306 GJ. Energochłonność waha się w granicach 12,6-17,8 GJ/ha.

Jednym z głównym czynników decydujących o możliwości prowadzenia upraw energetycznych jest brak konkurencji z uprawami na cele konsumpcyjne. Ten niezwykle istotny aspekt sprawia, że atrakcyjne, z punktów widzenia roślin energetycznych, stają się tereny zdegradowane, poprzemysłowe, zanieczyszczone na przykład metalami ciężkimi (chrom, ołów, cynk, kadm). Wspomniane już gatunki roślin charakteryzują się wysoką odpornością na czynniki zewnętrzne oraz zdolnościami akumulacji metali ciężkich z gleby, dlatego, w ramach projektu Phyto2Energy, prowadzone są szeroko zakrojone badania nad wykorzystaniem upraw do rekultywacji terenów zdegradowanych [3-5]. Badania te mają na celu nie tylko zwiększenie możliwości akumulacyjnych danych gatunków roślin poprzez wykorzystanie mikroorganizmów, ale także opracowanie metod, które umożliwią bezpieczną dla środowiska konwersję zebranych plonów w użyteczne rodzaje energii - na przykład energię elektryczną i ciepło. Dobrze rokującą metodą jest proces zgazowania ze względu na możliwą akumulację związków toksycznych w produktach stałych, co umożliwi dalszą, bezpieczną utylizację przy zachowaniu zdolności produkcyjnych paliwa gazowego.

Zgazowanie jest termochemicznym procesem konwersji paliwa stałego w gaz palny, w którego skład wchodzi reakcje czynnika zgazowującego z pierwiastkiem węgla. Produktami, oprócz gazu, są także substancje stałe oraz substancje ciekłe. Do głównych składników gazu ze zgazowania należą: tlenek węgla, metan, wodór, ditlenek węgla oraz azot. Czynnikiem zgazowującym może być powietrze, tlen, para wodna bądź mieszanina tych gazów [6]. Zastosowanie procesu zgazowania przynosi wymierne korzyści środowiskowe. Jako metoda produkcji paliwa, charakteryzuje się ono możliwościami zatrzymywania w produktach stałych (żużlu) niektórych metali ciężkich, a także utylizacją bakterii patogennych czy zmniejszaniem emisji tlenków azotu ze względu na występującą w reaktorze atmosferę redukcyjną. Jest to niezwykle istotny aspekt, szczególnie w kontekście substancji poddawanych zgazowaniu - rośliny energetyczne, szczególnie uprawiane na terenach zdegradowanych, zawierają wiele zanieczyszczeń, w tym metali ciężkich, i są trudne do utylizacji.

Akumulacja zanieczyszczeń, które wcześniej zostaną usunięte z gleby w procesie fitoremediacji, jest obszarem znaczącego zainteresowania. Usuwanie metali ciężkich zwykle bazuje na adsorpcji ze względu na możliwe częściowe lub całkowite zregenerowanie sorbentu i jego ponowne wykorzystanie [7]. Postuluje się, że potencjał zastosowania opisanych procesów dla terenów zdegradowanych można zwiększyć poprzez stosowanie dodatków do procesu zgazowania. Działanie to ma na celu poprawę zdolności akumulacyjnych zanieczyszczeń w stałych produktach zgazowania. Omawiane badania polegały na zastosowaniu dodatku w postaci haloizytu. Haloizyt to minerał z grupy kaolinitu ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), który dzięki zaburzonej strukturze oraz cząsteczkom naturalnie przyjmującym formę nanorurek charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą ($70-85 \text{ m}^2/\text{g}$) [8]. Wykazuje także dużą odporność na działanie wysokich temperatur, co umożliwia wykorzystanie w termicznych procesach przekształcania paliw. Według [8], dostępne zasoby haloizytu pozwoliłyby na długoletnie stosowanie tego materiału w przemyśle energetycznym.

Eksperyment

Do badań wykorzystano miskanta olbrzymiego (*Miscanthus x giganteus*) w trzech postaciach: zrębków, peletów oraz peletów z addytywem w ilości 10% masy pochodzącym z kopalni Dunino o średnim składzie (wagowo): Al_2O_3 - 26%, SiO_2 - 32%, Fe_2O_3 - 22%, TiO_2 - 4% [8]. Zawartość metali ciężkich w miskancie olbrzymim to 31,98 mg/kg Pb oraz 1,458 mg/kg Cd. Skład analizowanych próbek przedstawiono w tabeli 1.

Skład analizowanego paliwa

Tabela 1

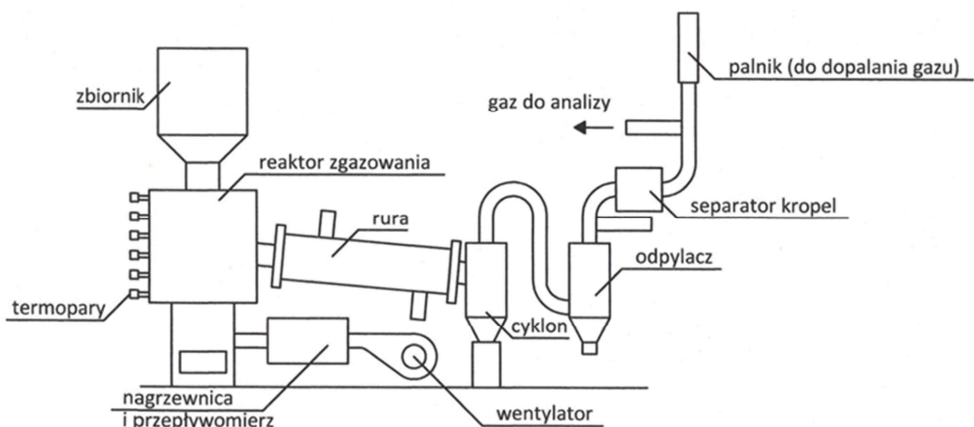
Composition of the analysed fuels

Table 1

	pelety	pelety+haloizyt	zrębki
Analiza elementarna [% s.m.]			
C	39,910	45,950	44,590
H	7,030	6,610	6,000
N	0,720	0,780	0,670
Cl	0,015	0,018	0,012
S	0,048	0,059	0,043
O	52,277	46,583	48,685
Analiza techniczna [%] (stan roboczy)			
wilgoć	19,90	9,50	7,00
popiół	7,80	11,30	3,10
części lotne	81,80	79,24	83,34

Badania eksperymentalne przeprowadzono na instalacji laboratoryjnej, która znajduje się w Politechnice Śląskiej. Schematy ideowe instalacji, zdjęcie poglądowe układu oraz układu oczyszczania i chłodzenia gazu do analizy przedstawiono na rysunkach 1-3. Rdzeniem instalacji jest reaktor przeciwprądowy ze złożem stałym, który w warunkach eksploatacji pracuje przy niedużym nadciśnieniu wytworzonym przez wentylator doprowadzający powietrze. Maksymalna waga wsadu to 5 kg. Biomasa dostarczana jest do reaktora od góry, poprzez zasobnik paliwa, podczas gdy czynnik zgazowujący (powietrze

atmosferyczne) od dołu. Paliwo przechodzi przez strefę suszenia, pirolizy, redukcji oraz spalania. W strefie suszenia odparowywana jest wilgoć, w strefie pirolizy biomasa przekształcana jest, pod wpływem temperatury, do części lotnych oraz postaci stałej. Kolejne strefy - redukcji i spalania - to odpowiednio: produkcja głównych składników palnych (tlenku węgla i wodoru) oraz spalanie części biomasy w celu dostarczenia ciepła do reakcji endotermicznych zachodzących w pozostałych strefach.



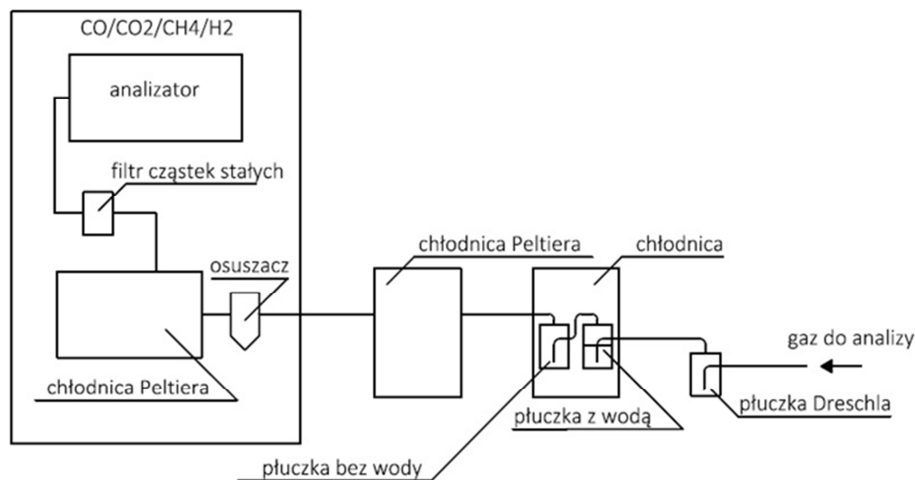
Rys. 1. Schemat laboratoryjnej instalacji zgazowania

Fig. 1. Scheme of the laboratory gasification installation



Rys. 2. Zdjęcie instalacji do zgazowania

Fig. 2. Picture of the gasification installation



Rys. 3. Schemat instalacji oczyszczania gazu

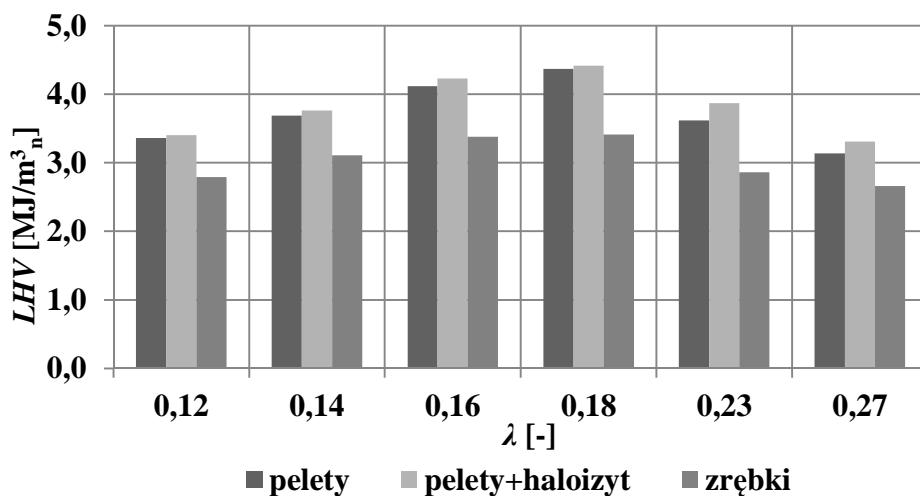
Fig. 3. Scheme of the gas purification installation

Podczas eksperymentu dokonywano ciągłego pomiaru temperatur w reaktorze za pomocą sześciu termopar typu N, które ułożono na całej wysokości reaktora (w odległości $T_1 = 10$ mm, $T_2 = 60$ mm, $T_3 = 110$ mm, $T_4 = 160$ mm, $T_5 = 210$ mm i $T_6 = 260$ mm powyżej rusztu). Strumień masowy czynnika zgazowującego był mierzony za pomocą przepływomierza. Gaz do analizy przechodził przez cyklon, odpylacz, separator kropel, płuczkę Dreschla, dwie płuczki (z wodą i bez wody) umieszczone w chłodnicy, chłodnicę Peltiera, osuszacz, kolejną chłodnicę Peltiera, filtr cząstek stałych, by w końcu trafić do analizatora. Udział molowy poszczególnych składników w gazie jest mierzony w systemie „on-line” za pomocą analizatorów. Badania przeprowadzono w zakresie stosunku nadmiaru powietrza $\lambda = 0,12-0,27$.

Wyniki badań

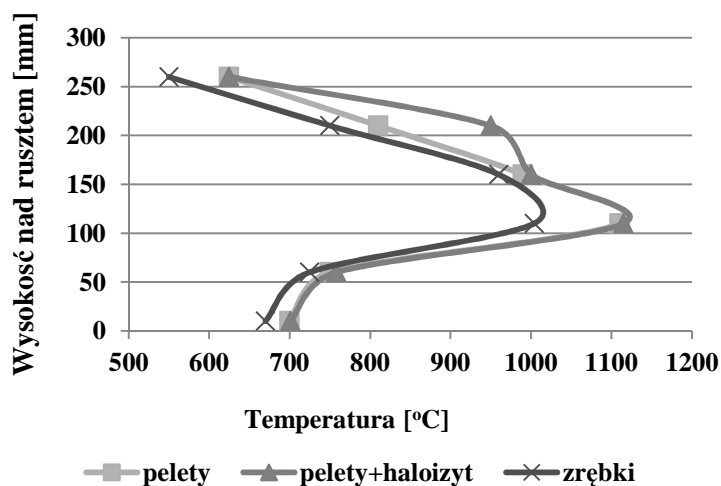
Na rysunku 4 przedstawiono wartości opałowe gazów ze zgazowania poszczególnych paliw dla zróżnicowanych wartości stosunku nadmiaru powietrza (λ). Widać, że optymalną wartością λ dla miskańta olbrzymiego w zakresie badanych wartości jest $\lambda = 0,18$. Uzyskanie optymalnej λ skutkuje najkorzystniejszymi warunkami dla reakcji endotermicznych, których efektem jest produkcja związków palnych: tlenku węgla, metanu i wodoru. Niezależnie od formy paliwa (pelety, zrębki) oraz obecności bądź braku haloizytu uzyskano najwyższe wartości opałowe gazu, odpowiednio: $LHV_{\text{pellets}} = 4,37$ MJ/m³_n, $LHV_{\text{pellets+H}} = 4,42$ MJ/m³_n oraz $LHV_{\text{normal}} = 3,41$ MJ/m³_n. Uzyskane wyniki znajdują potwierdzenie we wcześniejszych badaniach [9, 10]. Peletyzacja paliwa powoduje wzrost wartości opałowej produkowanego gazu, ponieważ w przypadku złoża stałego ułatwia realizację procesu zgazowania: umożliwia łatwiejszy przepływ czynnika zgazowującego; krótszy jest czas zachodzenia reakcji, szczególnie tych, w których bierze udział tlen. Najwyższą wartość opałową gazu uzyskano dla próbki z domieszką haloizytu, co pozwala stwierdzić, że dodatek katalizatora potęguje ten efekt. Haloizyt często zawiera

domieszki żelaza, chromu, magnezu, niklu oraz miedzi. Obecność żelaza promuje wytworzenie wodoru w procesie zgazowania, zaś nikiel wspiera zachodzenie reakcji: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ [9]. Analiza przedstawionych wyników wskazuje, że haloizyt korzystnie wpływa na proces zgazowania roślin energetycznych.



Rys. 4. Wartości opałowe gazów ze zgazowania miskanta w trzech postaciach dla stosunku nadmiaru powietrza λ

Fig. 4. The lower heating value of the gasification of the Miscanthus under three forms for the air ratio λ



Rys. 5. Przebieg temperatury w reaktorze zgazowania dla $\lambda = 0,18$

Fig. 5. The temperature course in the gasification reactor for $\lambda = 0,18$

Na rysunku 5 przedstawiono charakterystykę temperaturową zgazowania analizowanych paliw dla $\lambda = 0,18$. Pomiar temperatury w danych punktach reaktora pozwala wyodrębnić poszczególne strefy procesu. Najwyższą temperaturę, niezależnie od rodzaju biomasy, zanotowano w punkcie T_3 , czyli 110 mm nad rusztem. W tej części zgazowarki formuje się strefa spalania, które dostarcza ciepło do pozostałych stref dla procesów suszenia, odgazowania oraz wszystkich reakcji endotermicznych. Analiza wyników pozwala zauważyć, że zgazowanie paliwa speletowanego, a także peletów z dodatkiem haloizytu zachodzi w wyższych temperaturach niż zgazowanie zrębków. Prawdopodobnie jest to związane z opisanymi już reakcjami tworzenia wodoru i tlenku węgla, które są egzotermiczne [10].

Rezultaty analizy obecności metali ciężkich w produktach procesu zgazowania przedstawiono w tabelach 2 i 3. Najwyższą zawartością ołowiu w popiele charakteryzowała się próbka miskanta speletowanego wraz z haloizytem - 54,40 mg/kg, zaś najniższą próbka paliwa speletowanego bez addytywu - 27,84 mg/kg.

Zawartość metali ciężkich w popiele

Tabela 2

Heavy metals content in the ash

Table 2

Próbka	Pb	Cd
	[mg/kg s.m.]	
pelety	27,84	ppo
pelety+haloizyt	54,40	0,76
zrębki	41,62	1,52

ppo = poniżej progu oznaczalności

W przypadku smół widać znaczącą redukcję zawartości zarówno ołowiu, jak i kadmu w przypadku paliwa speletowanego (haloizyt spotęgował efekt migracji do popiołu). Ewentualna możliwość wykorzystania popiołów w rolnictwie powinna być przeanalizowana. Możliwość wykorzystania popiołów z procesów termicznych obróbki biomasy reguluje rozporządzenie ministra rolnictwa i rozwoju wsi, które wskazuje limity stężeń metali ciężkich w popiele, które muszą być dotrzymane w przypadku deponowania popiołu na użytku rolnym (kadm 5 mg/kg i ołów 140 mg/kg w stanie suchym) [11].

Zawartość metali ciężkich w smołach

Tabela 3

Heavy metals content in tars

Table 3

Próbka	Pb	Cd
	[mg/kg s.m.]	
pelety	5,61	< 0,3
pelety+haloizyt	4,11	< 0,3
zrębki	11,1	0,588

Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono badania eksperymentalne procesu zgazowania miskanta olbrzymiego bez dodatku i z dodatkiem w postaci haloizytu. Omówiono stanowisko

badawcze oraz rezultaty badań: wpływ stosunku nadmiaru powietrza w reaktorze na wartość opałową powstającego gazu, wzrost temperatury w reaktorze oraz zawartość ołowiu w popiele.

Wieloletnie rośliny energetyczne mogą być wykorzystane w procesie fitoremediacji i prowadzić do odnowienia terenów, które nie nadają się do użytku rolnego. Dodatkowo istnieje szansa wykorzystania ich w celu zakumulowania zanieczyszczeń (głównie metali ciężkich) w stałych produktach zgazowania, a powstały gaz może stanowić paliwo (bądź paliwo dodatkowe) dla gminnego centrum energetycznego. Stosowanie addytywów do procesu zgazowania ma potencjał zwiększenia skali zastosowania tego procesu przeróbki roślin uprawianych na terenach zdegradowanych z korzyścią dla środowiska naturalnego. Proces zgazowania, jako jedna z termicznych metod przekształcania biomasy, może być sposobem na produkcję wartościowego paliwa gazowego, jednakże gaz otrzymany przy użyciu powietrza jako czynnika zgazowującego należy do gazów niskokalorycznych i zanieczyszczonych, więc konieczne jest jego oczyszczanie, co może istotnie wpływać na efektywność ekonomiczną.

Podziękowania

Praca została częściowo sfinansowana ze środków finansowych na naukę w latach 2014-2017 przyznanych na realizację projektu międzynarodowego współfinansowanego 3136/7.PR/2014/2 oraz ze środków Instytutu Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej.

Literatura

- [1] Szczukowski S, Tworkowski J, Stolarski M, Kwiatkowski J, Krzyżaniak M, Lajszner W, et al. Wieloletnie rośliny energetyczne. (Long-term Energy crops). Warszawa: Multico Oficyna Wydawnicza; 2012. ISBN: 9788377630518.
- [2] Ginalski Z. Uprawa wybranych roślin energetycznych. (Cultivation of the selected energy crops). Radom: Centrum Doradztwa Rolniczego; 2015. http://www.cdr.gov.pl/pol/projekty/AZE/uprawa_roslin_energ.pdf.
- [3] Nilsson S, Gómez-Barea A, Cano DF. Fuel. 2012;92:346-353. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.07.031.
- [4] <http://www.phyto2energy.eu/>.
- [5] Pogrzeba M, Rusinowski S, Sitko K, Krzyżak J, Skalska A, Małkowska E, et al. Environ Pollut. 2017;225:163-174. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.03.058.
- [6] Skorek-Osikowska A, Bartela Ł, Kotowicz J, Sobolewski A, Iluk T, Remiorz L. Energy. 2014;67:328-340. DOI: 10.1016/j.energy.2014.01.015.
- [7] Matusik J, Wcisło A. Appl Clay Sci. 2014;100:50-59. DOI: 10.1016/j.clay.2014.06.034.
- [8] Mroczek K, Kalisz S, Pronobis M, Sołtys J. Fuel Process Technol. 2011;92:845-855. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.11.020.
- [9] Aznar M, San Anselmo M, Manyà JJ, Murillo MB. Energy Fuels. 2009;23:3236-45. DOI: 10.1021/ef801108s.
- [10] Uchman W, Skorek-Osikowska A, Werle S. Appl Therm Eng. 2017;126:194-203. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.07.142.
- [11] Yang C, Wang J, Lei M, Xie G, Zeng G, Luo S. J Environ Sci. 2010;22:675-680. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60162.

INCREASING THE POTENTIAL OF ENERGY CROPS APPLICATION FOR HEAVY METAL CONTAMINATED AREAS

¹Institute of Thermal Technology, Silesian University of Technology, Gliwice

²Institute of Power Engineering and Turbomachinery, Silesian University of Technology, Gliwice

³Institute for Ecology of Industrial Areas, Katowice

Abstract: The use of biomass fuels is continually investigated, and the industry application possibilities are widely recognized. One of the determinants of energy crops cultivation is lack of competition with crops for consumption purposes. The production of biomass for energy purposes can be linked with the use of wastelands, degraded and heavy metals (chrome, lead, zinc, cadmium) contaminated areas through the use of energy crops with a phytoremediation potential. Gasification seems to be a good method of energy crops utilization due to the potential of retention in solid products of some heavy metals. This process also allows for the production of valuable gaseous fuel. Experimental research on the *Miscanthus x giganteus* gasification was carried out to determine the potential for agroenergetics to be used for active environmental protection. Fixed bed reactor was used. The maximum weight of the feedstock in the gasifier is 5 kg. To increase the potential of heavy metal accumulation in slag, the halloysite additive was used. The results of experimental studies present a significant increase of the lead share in slag.

Keywords: *Miscanthus x giganteus*, gasification, energy crops, heavy metals, halloysite