

Sebastian WERLE

TERMICZNE PRZETWARZANIE BIOMASY ODPADOWEJ JAKO ELEMENT GOSPODARKI OBIEGU ZAMKNIĘTEGO



GLIWICE 2021

MONOGRAFIA



Sebastian WERLE

**TERMICZNE PRZETWARZANIE
BIOMASY ODPADOWEJ
JAKO ELEMENT GOSPODARKI
OBIEGU ZAMKNIĘTEGO**

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
GLIWICE 2021
UIW 48600

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Jolanta BIEGAŃSKA
Prof. dr. hab. inż. Tomasz WINNICKI

Kolegium redakcyjne

REDAKTOR NACZELNY – Dr hab. inż. Barbara KULESZ, prof. PŚ
REDAKTOR DZIAŁU – Dr hab. inż. Jolanta GUMIŃSKA, prof. PŚ
SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Jolanta NIDERLA-WITKOWSKA

**Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej**

Projekt okładki

Tomasz LAMORSKI

ISBN 978-83-7880-764-3

© Copyright by
Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
Gliwice 2021

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	9
1. WPROWADZENIE	13
2. IDEA GOSPODARKI CYRKULARNEJ.....	16
2.1. Rola pirolizy i zgazowania w idei gospodarki cyrkularnej.....	17
3. BIOMASA.....	20
3.1. Definicja biomasy.....	20
3.2. Potencjał biomasy.....	24
3.3. Klasyfikacja biomasy.....	26
3.4. Właściwości fizykochemiczne biomasy.....	28
3.4.1. Analiza techniczna biomasy.....	28
3.4.1.1. Wilgotność biomasy.....	32
3.4.1.2. Zawartość części lotnych.....	35
3.4.1.3. Zawartość popiołu.....	35
3.4.2. Analiza elementarna biomasy.....	45
3.4.3. Skład chemiczny biomasy.....	47
3.4.4. Wartość opałowa i ciepło spalania biomasy.....	50
4. SPOSOBY KONWERSJI BIOMASY.....	53
4.1. Metody biochemiczne.....	54
4.1.1. Fermentacja wodorowa.....	54
4.1.1.1. Fermentacja ciemna.....	54
4.1.1.2. Fotofermentacja (fotosynteza bakteryjna).....	58
4.1.2. Fermentacja metanowa.....	61
4.1.3. Fermentacja alkoholowa.....	73
4.1.4. Kompostowanie.....	79
4.2. Metody chemiczne – trans(estryfikacja) i hydrolizacja.....	84
4.3. Metody termochemiczne.....	85
4.3.1. Spalanie i współspalanie.....	85
4.3.1.1. Wykorzystanie biomasy w źródłach rozproszonych.....	87

4.3.1.2. Wykorzystanie biomasy w ciepłownictwie oraz energetyce przemysłowej i zawodowej.....	91
4.3.2. Zgazowanie.....	99
4.3.3. Piroliza.....	105
4.3.4. Upłynnianie.....	112
5. WYBRANE PRZYKŁADY BADAŃ WŁASNYCH TERMICZNEGO PRZETWARZANIA BIOMASY ODPADOWEJ UWZGLĘDNIAJĄCYCH ZAŁOŻENIA GOZ.....	114
5.1. Wykorzystanie biomasy odpadowej do produkcji paliwa gazowego w procesie zgazowania.....	114
5.1.1. Zgazowanie osadów ściekowych.....	118
5.1.1.1. Wpływ ilości czynnika zgazowującego na skład i wartość opałowu uzyskanego gazu z procesu zgazowania.....	119
5.1.2. Zgazowanie roślin energetycznych po procesie fitoremediacji...	122
5.1.2.1. Wpływ ilości czynnika zgazowującego na skład i wartość opałowu uzyskanego gazu z procesu zgazowania.....	125
5.1.2.2. Wpływ dodatku katalizatora na proces zgazowania.....	127
5.1.3. Zgazowanie glonów.....	131
5.1.4. Zgazowanie odpadów z produkcji drobiarskiej oraz ich mieszanek ze słomą i z drewnem.....	133
5.2. Wykorzystanie biomasy odpadowej do produkcji paliwa gazowego w procesie pirolizy solarnej.....	137
5.3. Możliwość wykorzystania gazu ze zgazowania biomasy odpadowej.....	142
5.3.1. Gaz ze zgazowania jako paliwo dodatkowe obniżające stężenia substancji szkodliwych.....	142
5.3.1.1. Badania teoretyczne określania potencjału reburningowego gazu ze zgazowania biomasy odpadowej.....	142
5.3.1.2. Badania eksperymentalne określania możliwości obniżenia stężenia tlenków azotu oraz innych substancji szkodliwych w kotle węglowym małej mocy.....	146

5.3.1.3. Badania numeryczne określania możliwości obniżenia stężenia tlenków azotu w węglowym kotle energetycznym dużej mocy.....	149
5.3.2. Wykorzystanie gazu ze zgazowania jako paliwa w układach kogeneracyjnych.....	152
5.4. Wykorzystanie procesu zgazowania biomasy odpadowej do produkcji niekonwencjonalnych sorbentów.....	156
5.5. Wykorzystanie procesu zgazowania biomasy odpadowej do produkcji substancji o właściwościach nawozowych.....	161
6. PODSUMOWANIE.....	168
BIBLIOGRAFIA	170
Streszczenie	214

CONTENTS

LIST OF MAJOR ABBREVIATIONS AND SYMBOLS.....	9
1. INTRODUCTION.....	13
2. THE CIRCULAR ECONOMY IDEA.....	16
2.1. The role of the pyrolysis and gasification in the circular economy idea.....	17
3. BIOMASS.....	20
3.1. The biomass definition.....	20
3.2. The biomass potential.....	24
3.3. The biomass classification.....	26
3.4. Physicochemical properties of biomass.....	28
3.4.1. The proximate analysis of biomass.....	28
3.4.1.1. Biomass moisture.....	32
3.4.1.2. Volatile matter content.....	35
3.4.1.3. Ash content.....	35
3.4.2. The ultimate analysis of biomass.....	45
3.4.3. Chemical composition of biomass.....	47
3.4.4. Lower heating value and higher heating value of biomass.....	50
4. THE BIOMASS CONVERSION METHODS.....	53
4.1. Biochemical methods.....	54
4.1.1. Hydrogen fermentation.....	54
4.1.1.1. The dark fermentation.....	54
4.1.1.2. Photofermentation (bacterial photosynthesis).....	58
4.1.2. Methane fermentation.....	61
4.1.3. Alcohol fermentation.....	73
4.1.4. Composting.....	79
4.2. Chemical methods – trans(esterification)and hydrorafination.....	84
4.3. Thermochemical methods.....	85

4.3.1. Combustion and co-combustion.....	85
4.3.1.1. The use of biomass in distributed sources.....	87
4.3.1.2. The use of biomass in heating as well as industrial and energy sector.....	91
4.3.2. Gasification.....	99
4.3.3. Pyrolysis.....	105
4.3.4. Liquefaction.....	112
5. SELECTED EXAMPLES OF OWN RESEARCH ON THERMAL PROCESSING OF WASTE BIOMASS, TAKING INTO ACCOUNT THE CE ASSUMPTIONS.....	114
5.1. The use of the waste biomass to gaseous fuel production in gasification process.....	114
5.1.1. Sewage sludge gasification.....	118
5.1.1.1. Influence of the amount of gasification agent on the composition and calorific value of the gasification gas....	119
5.1.2. Gasification of the energy crops after phytoremediation process...	122
5.1.2.1. Influence of the amount of gasification agent on the composition and calorific value of the gasification gas....	125
5.1.2.2. Influence of the catalyst addition on gasification process.	127
5.1.3. Algae gasification.....	131
5.1.4. Chicken manure gasification and its mixtures wit straw an wood..	133
5.2. The use of waste biomass for the production of gaseous fuel in the process of solar pyrolysis.....	137
5.3. Possibility of using gas from gasification of waste biomass.....	142
5.3.1. Gas from gasification as an additional fuel reducing the concentration of harmful substances.....	142
5.3.1.1. Theoretical analysis to determine the reburning potential of waste biomass gasification gas.....	142
5.3.1.2. Experimental studies to determine the possibility of reducing the concentration of nitrogen oxides and other harmful substances in a low-power coal boiler.....	146
5.3.1.3. Numerical analysis to determine the possibility of reducing the concentration of nitrogen oxides in a high- power coal-fired boiler.....	149
5.3.2. The use of gas from gasification as fuel in cogeneration systems..	152

5.4. The use of the waste biomass gasification process for the production of unconventional sorbents.....	156
5.5. The use of the waste biomass gasification process for the production of substances with fertilizing properties.....	161
6. SUMMARY.....	168
BIBLIOGRAPHY.....	170
Abstract	216

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

A	Udział masowy popiołu
AI	Alkali Index (Indeks alkaliczny)
APFR	Anaerobic Pluf-Flow Reactor (Reaktor z przepływem tłokowym)
ASBR	Anaerobic Sequencing Batch Reactor (Beztlenowy, sekwencyjny reaktor okresowy)
ATP	Adenozyno-5'-trifosoforan
BAI	Bed Agglomeration Index (Indeks aglomeracji złoża)
b.d.	Brak danych
BFBG	Bubbling Fluidized Bed Gasifier (Fluidalny, pęcherzykowy reaktor zgazowania)
BMIM[Cl]	Chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliny
c	Udział masowy węgla
C	Stężenie
ca	Udział masowy wapnia
CFD	Computational Fluid Dynamics (Numeryczna mechanika płynów)
CHP	Combined Heat and Power (Jednoczesna produkcja ciepła i energii elektrycznej)
ChZT	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen
cl	Udział masowy chloru
CFBG	Circulating Fluidized Bed Gasifier (Fluidalny, cyrkulacyjny reaktor zgazowania)
CoA	Acetylokoenzym A
CSTR	Continously Atirred Tamk Reactor (Reaktor zbiornikowy z ciągłym mieszaniem)
E	Gaz ziemny wysokometanowy
EDTA	Kwas etylenodiaminotetraoctowy
FC	Fixed Carbon (Węgiel związany)
FI	Fouling Index (Indeks obrastania)
FME	Faty Methyl Ester (Ester metylowy tłuszczów zwierzęcych)

GOZ	Gospodarka obiegu zamkniętego
h	Udział masowy wodoru
H	Wysokość
HHV	Higher Heating Value (Ciepło spalania)
HTAG	High Temperature Air Gasification (Zgazowanie w wysokopodgrzonym powietrzu)
HTC	Hydrothermal Carbonization (Hydrotermalne uwęglanie)
HTL	Hydrothermal Liquefaction (Hydrotermalne upłynnianie)
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil (Uwodornione oleje roślinne)
K	Stała równowagi adsorpcji
Ls	Gaz ziemny zaazotowany
m	Masa
\dot{m}	Strumień masy
n	Udział masowy azotu
N	Stała izotermy Freundlicha
NPV	Nett Present Value (Wartość bieżąca netto)
mg	Udział masowy magnezu
na	Udział masowy sodu
n.o.	Nie oznaczono
o	Udział masowy tlenu
% obj.	Dotyczy jednostki udziału objętości
OFA	Over Fired Air
OZE	Odnawialne Źródła Energii
p	Ciśnienie
P	Moc
PEG	Polietylenek etylenu
PKS	Pine Kernel Shells (Rozdrobniona pestka owocu olejowca gwinejskiego)
PME	Palmoil Methyl Ester (Ester metylowy oleju palmowego)
PM1	Particular Matter <1 μm (Cząstki pyłu o średnicy mniejszej niż 1 μm)
PM2,5	Particular Matter 1 μm < ϕ <2,5 μm (Cząstki pyłu o średnicy z zakresu 1 μm < ϕ <2,5 μm)
PM10	Particular Matter 2,5 μm < ϕ <10 μm (Cząstki pyłu o średnicy z zakresu 2,5 μm < ϕ <10 μm)
q	stosunek masy adsorbentu do masy adsorbenta
R _{b/a}	Base Acid Ratio (Stosunek zasada-kwas)

R ²	Współczynnik determinacji
RME	Rapeseed Methyl Ester (Ester metylowy oleju rzepakowego)
s	Udział masowy siarki
SCW	Supercritical Water (Woda w stanie nadkrytycznym)
SHCF	Separate Hydrolysis and Co-fermentation (Rozdzielna hydroliza i kofermentacja)
SHF	Separate Hydrolysis and Fermentation (Rozdzielna hydroliza i fermentacja)
SI	Slagging Index (Indeks zużłowania)
SITI	Sintering Index (Indeks spiekania)
SSCF	Simultaneous Sachharifaction and Co-fermentation (Jednoczesne scukrzanie i kofermentacja)
SSF	Simultaneous Sachharifaction and Fermentation (Jednoczesne scukrzanie i fermentacja)
SSFF	Simultaneous Sachharifaction, Filtration and Fermentation (Jednoczesne scukrzanie, filtracja i fermentacja)
SVI	Slag Viscosity Index (Dotyczy opisu skłonności do zużłowania na podstawie wskaźnika lepkości żużla)
t, T	Temperatura
TGA	Thermogravimetric Analysis (Analiza termogravimetryczna)
TOC	Total Organic Carbon (Całkowity węgiel organiczny)
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reaktor beztlenowy)
UCO	Used cooking oil (Zużyte oleje roślinne)
UE	Unia Europejska
v	Objętość
V	Zawartość części lotnych
W	Udział masowy wilgoci
WCOME	Waste Cooking Oil Methyl Ester (Ester metylowy tłuszczów odpadowych)
W _d	Wartość opałowa
WWW	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
% wag.	Dotyczy udziału jednostki masy
z	Udział molowy

SYMBOLE GRECKIE

λ Stosunek nadmiaru powietrza

φ Średnica

τ Czas

STOSOWANE INDEKSY DOLNE I GÓRNE

a Dotyczy stanu analitycznego

czgaz Dotyczy czynnika zgazowującego

d Dotyczy stanu suchego

daf Dotyczy stanu suchego i bezpopiołowego

eq Dotyczy stanu równowagowego

f Dotyczy izotermy Freundlicha

g Dla gazu

i Dla i-tego składnika

k Stan końcowy

max Dotyczy stanu maksymalnego

p Stan początkowy

pal Dla paliwa

r Dotyczy stanu roboczego

s.m. Dotyczy suchej masy

t Dotyczy ilości całkowitej (total)

τ Dotyczy określonego stanu dla czasu τ

w Wewnętrzna

1. WPROWADZENIE

Gospodarka obiegu zamkniętego (GOZ), nazywana też gospodarką cyrkularną, związana jest z koniecznością utrzymania wysokiej wartości i jakości zasobów, produktów i materiałów w jak najdłuższym czasie oraz minimalizowania ilości produkowanych odpadów przez ich efektywne zagospodarowanie. Jest to jednak idea obejmująca wiele obszarów działalności człowieka, jak np. energooszczędności i podnoszenia efektywności energetycznej, oceny cyklu życia, zmniejszenia ilości szkodliwych substancji i zwiększenia recyklingu (odzyskiwania). Elementem wspólnym wszystkich działań jest dążenie do domknięcia obiegu materiałów w gospodarce.

Pod koniec 2015 roku Komisja Europejska opublikowała komunikat *Zamknięcie obiegu – plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym* [208]. Jest on zestawem propozycji działań na nadchodzące lata do zrealizowania w Unii Europejskiej (UE), które mają przyczynić się do zmiany modelu rozwoju gospodarczego. Działania te koncentrują się na kilku obszarach priorytetowych, takich jak tworzywa sztuczne, odpady żywności, surowce krytyczne, odpady rozbiórkowe i budowlane oraz biomasa i produkty wytworzone z biomasy. W komunikacie podkreślono rolę innowacji w transformacji w kierunku GOZ.

We wrześniu 2019 roku polski rząd zaakceptował przygotowaną przez Ministerstwo Przedsiębiorczości i Technologii *Mapę drogową GOZ* [261]. W dokumencie tym wskazano biogospodarkę o obiegu zamkniętym jako jeden z dwóch (obok cyklu technologicznego) filarów GOZ.

Biogospodarka obiegu zamkniętego jest związana z zarządzaniem zasobami odnawialnymi, w tym przypadku biomasą, w całym cyklu istnienia. Obejmuje zatem przetwarzanie, produkcję dóbr (np. żywności, pasz, bioenergii), ich sprzedaż, fazę użytkowania tych dóbr oraz zagospodarowanie bioodpadów. Jest to zgodne z założeniami programu *Zero odpadów dla Europy* [83, 209], w którym podkreśla się, że Unia Europejska będzie „zachęcała do przestrzegania zasady kaskadowości w zrównoważonym wykorzystaniu biomasy, z uwzględnieniem wszystkich sektorów

korzystających z biomasy, tak aby można ją było wykorzystywać w sposób możliwie najbardziej «zasobooszczędny»”.

Biogospodarka stanowi podstawę funkcjonowania rolnictwa, leśnictwa i rybactwa, a także wielu innych gałęzi gospodarki, w tym przemysłu spożywczego, paszowego, leśno-drzewnego, celulozowo-papierniczego, farmaceutycznego, tekstylnego, meblarskiego, budownictwa, biotechnologicznego, kosmetycznego, paliwowego czy recyklingu organicznego.

Jednym z podstawowych źródeł biomasy jest produkcja rolnicza, która jest wykorzystywana w pierwszej kolejności do celów żywnościowych i następnie przemysłowych, a ostatecznie energetycznych. Innym źródłem biomasy jest gospodarka leśna, obejmująca produkcję drewna, ale pełniąca też funkcje przyrodnicze i rekreacyjne, a także przyczyniająca się do ochrony powietrza, wód i gleby. Kolejne źródło biomasy to rybołówstwo, a ostatnie to bioodpady – powstające we wszystkich wyżej wymienionych obszarach substancje pochodzenia zwierzęcego i roślinnego, które ulegają biodegradacji. Ta ostatnia grupa wciąż stanowi niewykorzystany potencjał. Skład chemiczny, ich ilość oraz właściwości tych bioodpadów predysponują je do ponownego wykorzystania w ramach procesów biochemicznych, chemicznych i termochemicznych i tworzenia bioproduktów, biomateriałów oraz wykorzystania na drodze bezpośredniego przekształcenia w biopaliwa w procesach zgazowania i pirolizy, co tworzy lokalne łańcuchy wartości w przemyśle oraz w energetyce.

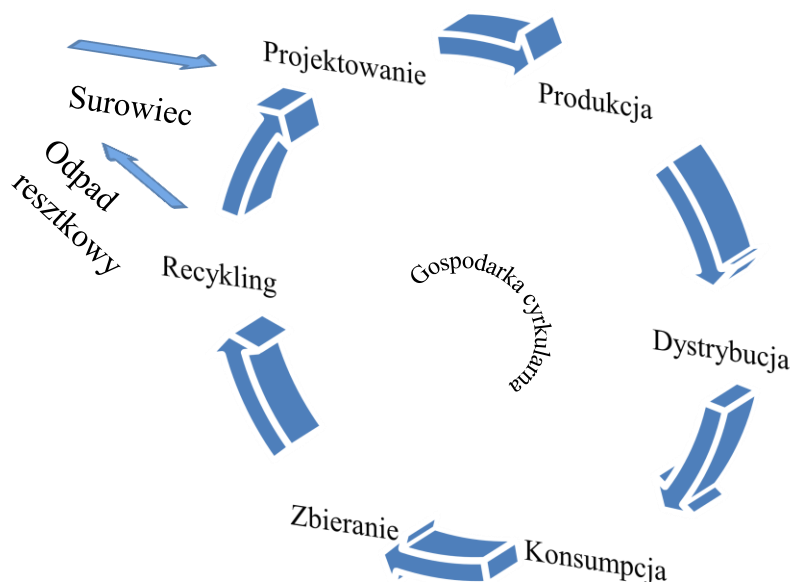
Dlatego w ramach niniejszej pracy omówiono metody wykorzystania biomasy odpadowej w procesach biochemicznych, chemicznych i termochemicznych, które prowadzą do otrzymania innych wartościowych produktów gotowych do wykorzystania. Przedstawiono możliwość produkcji paliwa gazowego na drodze procesu zgazowania różnych grup bioodpadów pochodzących z sektora komunalnego (osady ściekowe), z przemysłu drobiarskiego (pomiót kurzy), z sektora rolniczego (biomasa po procesie remediacji zdegradowanych gruntów rolniczych i słoma) oraz z gospodarki leśnej. Mając na uwadze to, że postulaty dochodzenia do biogospodarki cyrkularnej obejmują także działania w zupełnie nowych sektorach, w pracy uwzględniono również glony jako substrat do procesu zgazowania. Określono właściwości gazu ze zgazowania i oszacowano możliwość wykorzystania powstałego gazu jako paliwa obniżającego emisję substancji szkodliwych podczas spalania paliw stałych w kotłach rusztowych małej mocy, a także kotłach energetycznych. Dokonano oceny możliwości wykorzystania takiego paliwa w lokalnych układach kogeneracyjnych.

Zaprezentowano możliwość wykorzystania powstałych w procesie zgazowania odpadów stałych jako niekonwencjonalnych sorbentów do oczyszczania różnych zanieczyszczonych strumieni wodnych oraz jako źródło surowców krytycznych dla gospodarki, głównie fosforu.

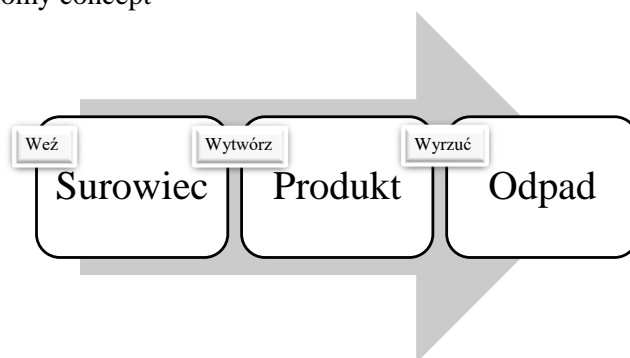
Oceniono zdolność wykorzystania energii słońca do inicjowania i realizacji procesu pirolizy osadów ściekowych, słomy oraz drewna odpadowego do produkcji gazu pirolitycznego. Wszystkie te aspekty omówiono na przykładzie wyników badań modelowych i eksperymentalnych, w których uczestniczył Autor pracy.

2. IDEA GOSPODARKI CYRKULARNEJ

Gospodarka obiegu zamkniętego (gospodarka cyrkularna) jest przeciwieństwem gospodarki liniowej (linearnej), którą można przedstawić jako 3W: „weź, wytwórz, wyrzuć” (z ang. *take-make-dispose*). Na rysunku 2.1 przedstawiono schematycznie zasadę gospodarki o obiegu zamkniętym, na rysunku 2.2 zaś – ideę gospodarki liniowej.



Rys. 2.1. Idea gospodarki cyrkularnej
Fig. 2.1. Circular economy concept



Rys. 2.2. Idea gospodarki liniowej
Fig. 2.2. Linear economy concept

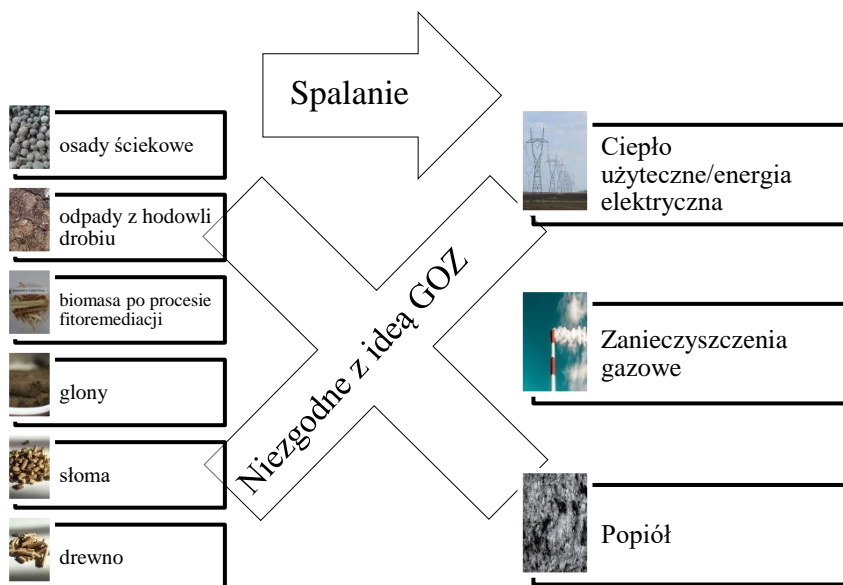
Idea gospodarki o obiegu zamkniętym swe podwaliny miała w niestabilności cen, ryzyku niedoboru dostaw, malejących zasobach oraz zmianach klimatycznych, spowodowanych emisją do atmosfery gazów cieplarnianych (między innymi dwutlenku węgla). Te trendy spowodowały zmianę myślenia o sposobach wykorzystania materiałów i energii. Gospodarka o obiegu zamkniętym jest z założenia odtwarzalna i odnawialna, jej celem jest zaś stałe utrzymywanie najwyższej wartości i użyteczności produktów, komponentów i materiałów w oddzielnych cyklach biologicznym i technicznym.

Koncepcja gospodarki cyrkularnej rozwijała się przez lata. Trudno zatem wskazać jej jedyne go autora [114]. Wśród najważniejszych źródeł wymienia się prace Waltera Stahela [396] oraz Davida W. Pearce'a i Kerry R. Turnera [317]. Z kolei pierwszy plan GOZ wśród krajów członkowskich UE został opracowany i uchwalony w Holandii w roku 2016, a pierwsza strategia GOZ na poziomie krajowym została przyjęta w Chinach w 2002 i jest nadal realizowana i uaktualniana, co przynosi wymierne korzyści gospodarce.

2.1. Rola pirolizy i zgazowania w idei gospodarki cyrkularnej

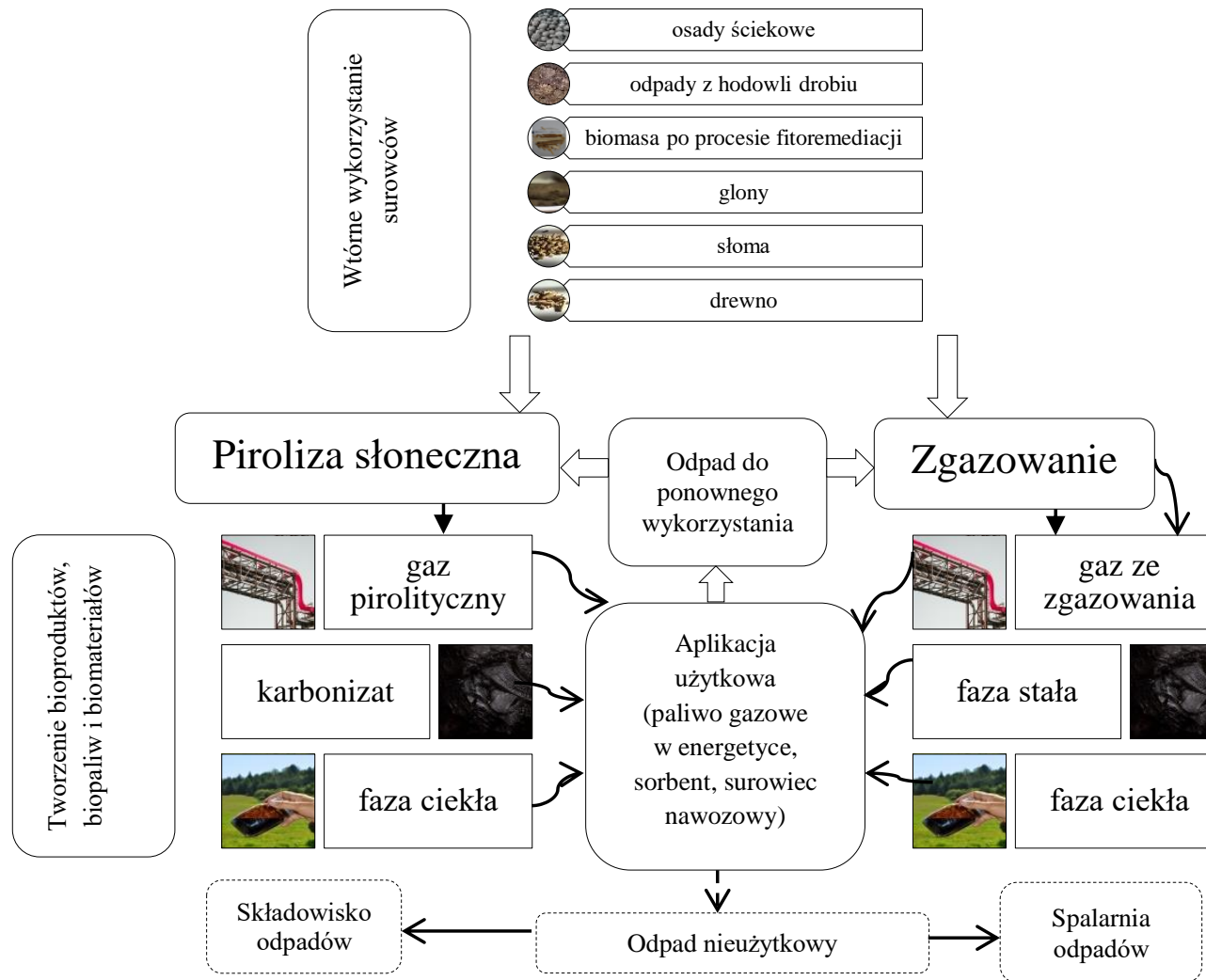
Spalanie biomasy odpadowej wiąże się z utratą surowców i materiałów w nich zawartych, które mogłyby zostać ponownie wykorzystane. Jest to niezgodne z ideą GOZ – rysunek 2.3.

Gospodarka o obiegu zamkniętym z pewnością odgrywa istotną rolę w realizacji celów zrównoważonego rozwoju w Polsce, łącząc efektywność ekonomiczną z troską o środowisko. Kluczowe w tym aspekcie są następujące kwestie: efektywność zużycia surowców, stosowanie energii odnawialnej, gospodarka odpadami i ograniczenie emisji gazów cieplarnianych. Nie mniej ważna jest poprawa skuteczności recyklingu i wtórnego wykorzystania surowców, w tym krytycznych, oraz biomasy. Surowce krytyczne są bowiem kluczowe dla rozwoju gospodarki. Ich dostępność jest ograniczona, a możliwości zastąpienia są niewielkie. Z tego względu, że polska gospodarka jest w znacznym stopniu zależna od ich dostaw z zagranicy, należy zwrócić większą uwagę na wykorzystanie surowców pochodzących przez odzyskanie. Biomasa z kolei stwarza duży potencjał do rozwoju sektora biogospodarki.



Rys. 2.3. Spalanie jako proces niezgodny z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym
 Fig. 2.3. Combustion as a process inconsistent with the idea of a circular economy

Mając to na względzie, należy uznać, że metody inne niż spalanie, takie jak zgazowanie i piroliza, w których następuje termochemiczna przemiana substancji organicznych (wtórnie wykorzystanych surowców) w gazowe, ciekłe i stałe produkty (bioprodukty, biopaliwa i biokomponenty), jest w pełnej zgodności z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym. Badania związane z pirolizą słoneczną oraz zgazowaniem niektórych rodzajów biomasy odpadowej, prowadzone w celu oceny możliwości ich przetwarzania na użyteczne produkty, zostaną zaprezentowane w dalszej części pracy. Zakres poruszanych analiz został przedstawiony na schemacie pokazanym na rysunku 2.4.



Rys. 2.4. Piroliza słoneczna i zgazowanie jako elementy gospodarki o obiegu zamkniętym
 Fig. 2.4. Solar pyrolysis and gasification as an elements of the circular

3. BIOMASA

Biomasa jest najpopularniejszym, stosowanym od wieków, źródłem energii odnawialnej. Ogień, bez wątplenia najważniejsza zdobycz w historii ludzkości, odkryto dzięki przypadkowemu spalaniu drewna – jednego z przykładów biomasy. Drewno zaś pozostawało przez wiele stuleci najpowszechniej stosowanym surowcem, nie tylko do spalania. Wynalezienie silnika parowego umożliwiło ludzkości uzyskanie energii mechanicznej ze spalania drewna. Podczas rewolucji przemysłowej zaczęło brakować drewna ze względu na masową wycinkę lasów. Ludzkość musiała szukać alternatywnych źródeł energii i znaleźć je w zasobach nieodnawialnych – w węglu i ropie. Dopiero niedawno wzrost zapotrzebowania na energię, kończące się zasoby paliw nieodnawialnych oraz emisja zanieczyszczeń powstałych w wyniku spalania doprowadziły człowieka do ponownego odkrycia przydatności drewna i innych rodzajów biomasy jako źródeł energii.

3.1. Definicja biomasy

Analizując informacje związane z procesem produkcji i użytkowania biomasy, można spotkać różne definicje tego surowca. Ta różnorodność jest głównie związana z potrzebą uwzględnienia interesów wszystkich grup zaangażowanych w te procesy. Z tego względu między innymi wprowadzono definicję biomasy, która jest wykorzystywana na potrzeby określenia, czy są spełnione wymogi przepisów ochrony środowiska przy jej energetycznym wykorzystaniu. Podobnie zaproponowano definicję biomasy, którą należy stosować przy określaniu tego, co może być nazywane „zieloną energią”. Każda z definicji została wprowadzona na inne potrzeby i dla zrealizowania różnych celów, a więc nie ma możliwości ich ujednolicenia. W tabeli 3.1 przedstawiono zestawienie funkcjonujących definicji biomasy.

Tabela 3.1

Definicje biomasy we współczesnym porządku prawnym

Region	Definicja	Źródło
Unia Europejska	„Biomasa” oznacza ulegającą biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych z nimi działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych i miejskich.	[110]
Unia Europejska	„Biomasa” oznacza którąkolwiek z następujących pozycji: a) produkty składające się z substancji roślinnych pochodzących z rolnictwa lub leśnictwa, które mogą być wykorzystywane jako paliwo w celu odzyskania zawartej w nich energii; b) następujące odpady: (i) odpady roślinne z rolnictwa i leśnictwa; (ii) odpady roślinne z przemysłu przetwórstwa spożywczego, jeżeli wytworzone ciepło jest odzyskiwane; (iii) włókniste odpady roślinne z procesu produkcji pierwotnej pulpy celulozowej i z produkcji papieru z pulpy, jeżeli odpady te są współspalane w miejscu produkcji, a wytworzone ciepło jest odzyskiwane; (iv) odpady korka; (v) odpady drewniane, z wyjątkiem odpadów drewnianych mogących zawierać chlorowcopochodne związków organicznych lub metale ciężkie wprowadzone w wyniku zastosowania środków do konserwacji lub powlekania drewna i które obejmują w szczególności takie odpady drewniane pochodzące z prac budowlanych lub rozbiórkowych;	[111]

Polska	Biomasa – produkty składające się z substancji roślinnych pochodzących z rolnictwa lub leśnictwa, które mogą być wykorzystywane jako paliwo w celu odzyskania zawartej w nich energii, oraz następujące rodzaje odpadów: a) odpady roślinne z rolnictwa i leśnictwa, b) odpady roślinne z przemysłu przetwórstwa spożywczego, jeżeli odzyskuje się wytwarzaną energię cieplną, c) włókniste odpady roślinne z procesu produkcji pierwotnej masy celulozowej i z procesu produkcji papieru z masy, jeżeli odpady te są spalane w miejscu produkcji, a wytwarzana energia cieplna jest odzyskiwana, d) odpady korka, e) odpady drewna, z wyjątkiem odpadów drewna zanieczyszczonego impregnatami lub powłokami ochronnymi, które mogą zawierać związki chlorowcoorganiczne lub metale ciężkie, w skład których wchodzi w szczególności odpady drewna pochodzącego z budowy, remontów i rozbiórki obiektów budowlanych oraz infrastruktury drogowej;	[358]
--------	---	-------

Polska	Biomasa – stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej i leśnej oraz przemysłu przetwarzającego ich produkty, oraz ziarna zbóż niespełniające wymagań jakościowych dla zbóż w zakupie interwencyjnym określonych w art. 7 rozporządzenia Komisji (WE) nr 1272/2009 z dnia 11 grudnia 2009 r. ustanawiającego wspólne szczegółowe zasady wykonania rozporządzenia Rady (WE) nr 1234/2007 w odniesieniu do zakupu i sprzedaży produktów rolnych w ramach interwencji publicznej (Dz. Urz. UE L 349 z 29.12.2009, str. 1, z późn. zm.) i ziarna zbóż, które nie podlegają zakupowi interwencyjnemu, a także ulegająca biodegradacji część odpadów przemysłowych i komunalnych, pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, w tym odpadów z instalacji do przetwarzania odpadów oraz odpadów z uzdatniania wody i oczyszczania ścieków, w szczególności osadów ściekowych, zgodnie z przepisami o odpadach w zakresie kwalifikowania części energii odzyskanej z termicznego przekształcania odpadów;	[422]
Unia Europejska	„Biomasa” oznacza ulegającą biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości z rolnictwa (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych działów przemysłu, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych i miejskich.	[112]

Analizując przedstawione definicje, należy stwierdzić, że z punktu widzenia zakresu stosowania można podzielić je na dwie grupy: definicje „środowiskowe” i definicje „energetyczne”. W pracach [451, 455] przeanalizowano funkcjonowanie tej terminologii na przykładzie osadów ściekowych. W myśl zapisów „środowiskowych” osady ściekowe nie są zaliczane do biomasy, a proces termicznego przekształcania osadów ściekowych należy traktować jak proces termicznego przekształcania odpadów. Zapisy te są znacznie bardziej rygorystyczne. Z kolei w myśl zapisów „energetycznych” termiczna utylizacja osadów ściekowych to proces produkcji energii ze źródeł odnawialnych. Definicja ta umożliwia zatem przedsiębiorstwom wywiązanie się z nałożonych prawem energetycznych obowiązków. Zgodnie z tą filozofią osady ściekowe uznaje się za czystą biomasę neutralną pod względem emisji ditlenku węgla, której przydzielono wskaźnik emisji CO₂ wynoszący zero.

3.2. Potencjał biomasy

Strategia Neutralności Klimatycznej, uchwalona przez Parlament Europejski i Radę Europejską [294], obejmuje prawie wszystkie dziedziny polityki UE i jest zgodna z celem *Porozumienia paryskiego* [326], jakim jest utrzymanie wzrostu średniej temperatury na świecie znacznie poniżej 2°C i próba obniżenia tego wzrostu do poziomu 1,5°C w porównaniu ze średnią temperaturą z okresu przedindustrialnego. Dokumenty te zakładają maksymalizację wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE). Poza tym w gospodarce o zerowej emisji będzie istniała potrzeba zwiększenia wykorzystania biomasy. Jej produkcja musi pochodzić z połączenia zrównoważonych źródeł, aby zagwarantować, że lasy i inne ekosystemy pochłaniające emisje w Unii Europejskiej nie ulegną degradacji.

W Polsce w Krajowym Planie na Rzecz Energii i Klimatu na lata 2021-2030 [218, 367] założono, że udział energii z OZE w elektroenergetyce wyniesie 31,8%, a udział biomasy stałej w tej ilości stanowić będzie 11,5%. Z kolei w ciepłownictwie i chłodnictwie wartości te będą się kształtować następująco: udział energii OZE – 28,4%, a udział biomasy stałej w tej ilości – 80,7%.

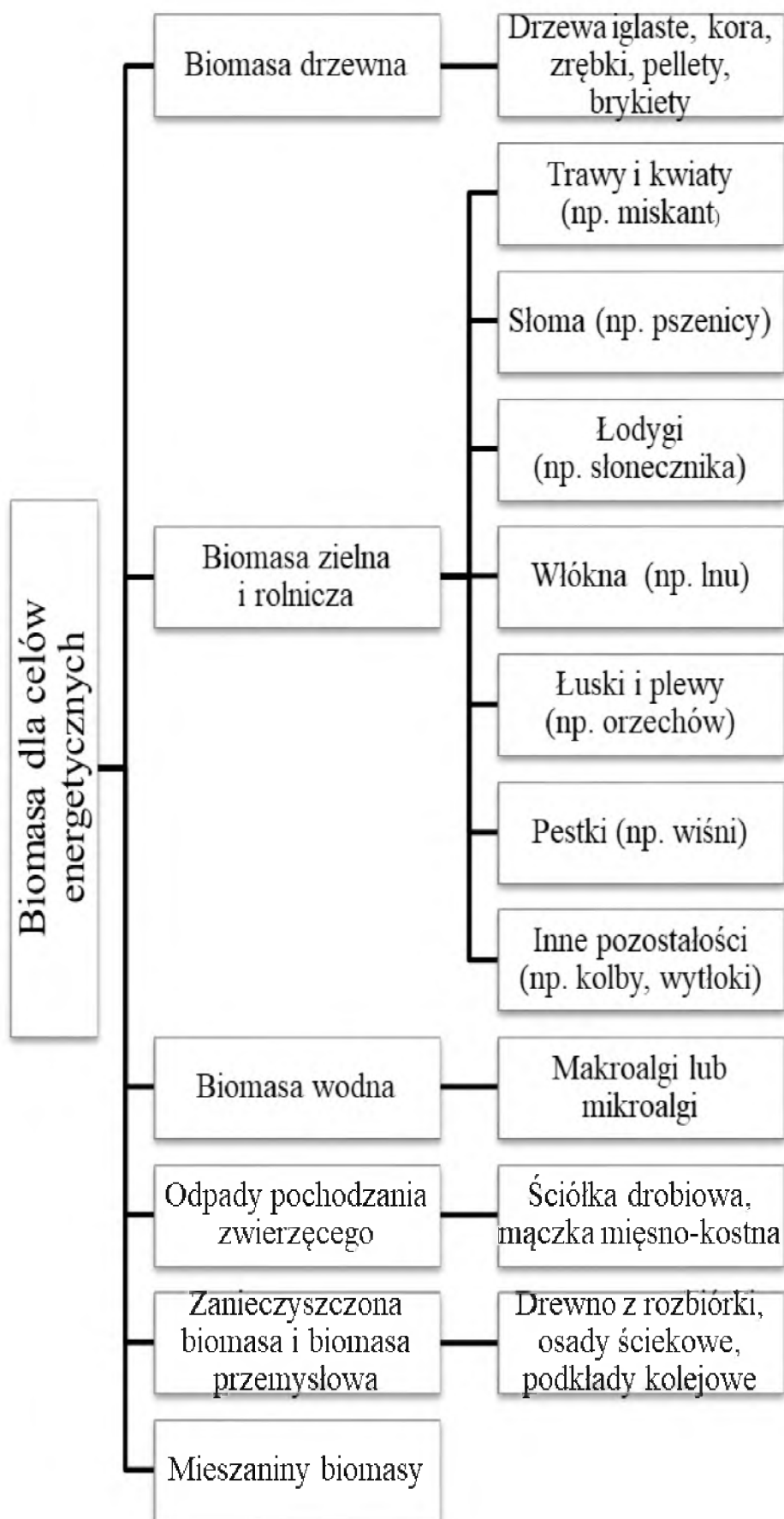
W roku 2010 spośród krajów UE największymi producentami elektryczności z biomasy były Niemcy (503 PJ), Wielka Brytania, Włochy, Finlandia i Szwecja (w zakresie od 328 do 452 PJ). Te pięć krajów produkuje ponad 50% całkowitej energii pierwotnej z biomasy w całej UE [256]. W produkcji ciepła kolejność ta kształtowała się następująco: Niemcy, Francja, Szwecja, Włochy i Finlandia. Z kolei liderami zużycia biopaliw w transporcie były Francja, Niemcy, Szwecja, Hiszpania,

Włochy i Wielka Brytania [37, 366]. Część krajów członkowskich wykorzystuje biomasę głównie w ogrzewnictwie indywidualnym. Wśród tych krajów prym wiodą Malta, Chorwacja, Rumunia i Grecja, gdzie ponad 80% wykorzystywanej biomasy zużywa się w indywidualnych gospodarstwach domowych [256].

Europejska Agencja Ochrony Środowiska (z ang. *The European Environment Agency*) [330, 366] szacuje, że dostępny potencjał biomasy w krajach Unii Europejskiej w 2020 roku (bez Bułgarii i Rumunii) wynosi 9839 PJ (biomasa leśna), 4007 PJ (biomasa pochodzenia rolniczego) i 4181 PJ (inna biomasa odpadowa). Nieco inne dane podano w pracy [361]. Stwierdzono bowiem, że potencjał biomasy, pozwalający spełnić restrykcyjne wymagania płynące ze wspomnianego powyżej *Porozumienia paryskiego*, wynosi 8344 PJ. Z kolei w pracy [117] oszacowano, że potencjał ten jest znacznie wyższy i wynosi sumarycznie 15686 PJ, z czego 7006 PJ to biomasa leśna, 6604 PJ – biomasa pochodzenia rolniczego i 2076 PJ – inna biomasa odpadowa. Oczywiście nie wolno zapominać o źródłach biomasy, które trafiają do Europy spoza krajów UE [168]. Na przykład w roku 2010 pelety drzewne były dostarczane do Europy z Kanady, południowo-wschodniego regionu USA i północno-zachodniej Rosji [138]. Mimo że popyt ze strony państw azjatyckich, takich jak Korea Południowa i Japonia, będzie rósł, przewiduje się, że kraje dziś zorientowane na eksport biomasy do Europy utrzymają ten trend [330]. Ponadto przewiduje się rosnący wpływ eksportu z krajów Ameryki Południowej (Brazylia i Urugwaj) oraz Afryki (głównie Mozambik), gdzie funkcjonują duże plantacje celulozy [369, 423]. Poza tym należy zauważyć duży potencjał dostaw biomasy pochodzenia rolniczego do Polski z Ukrainy [103]. Obecnie duże partie takiej biomasy, w szczególności łuski słonecznika, trafiają do naszego kraju [414]. Ogółem prognozuje się, że całkowity potencjał, jaki trafia na unijny rynek z zewnątrz, wynosi 560 PJ. Największymi importerami biomasy w Europie są Wielka Brytania, Dania i Malta, największymi zaś eksporterami Łotwa i Niemcy [115, 120]. Aby w pełni wykorzystać ten potencjał, użytkowanie biomasy jest wspierane przez rządy krajów członkowskich UE różnymi mechanizmami wsparcia [29], nie tylko finansowymi, ale także formalnoprawnymi i proceduralnymi. Efektem tego jest znaczna liczba inwestycji „biomasowych” w sektorze elektroenergetycznym, którą obserwuje się w UE. Na przykład po roku 2014 w Polsce wybudowano 28 takich inwestycji [28, 29].

3.3. Klasyfikacja biomasy

Różnorodność materiałów, które zalicza się do biomasy, powoduje, że bardzo trudno jest określić jedno kryterium, według którego klasyfikuje się biomasę. Można ją podzielić wedle stanu skupienia na stałą, ciekłą i gazową. Mając na względzie stopień przetworzenia biomasy, wyróżnia się biomasę nieprzetworzoną (np. drewno) i przetworzoną do postaci ciekłej (np. alkohol etylowy z tzw. suchej destylacji drewna) lub gazowej (np. gaz ze zgazowania z drewna) [427]. Biorąc pod uwagę pochodzenie [277], biomasę dzieli się na biomasę pochodzenia roślinnego (tzw. fitomasę) oraz pochodzenia zwierzęcego (tzw. zoomasę). Według innego podziału wyróżnia się biomasę producentów, produkowaną w procesie fotosyntezy, oraz biomasę konsumentów, wytwarzaną kosztem biomasy producentów. Z kolei biomasę do celów energetycznych dzieli się najczęściej na sześć grup. Podział ten przedstawiono na rysunku 3.1 [27].



Rys. 3.1. Podział biomasy dla celów energetycznych
 Fig. 3.1. Classification of biomass for energy purposes

3.4. Właściwości fizykochemiczne biomasy

3.4.1. Analiza techniczna biomasy

Na potrzeby energetycznego wykorzystania biomasy stosuje się tzw. analizę techniczną, której celem jest przybliżona ocena przydatności konkretnego paliwa dla procesów energetycznych. Obejmuje ona określenie zawartości wilgoci, popiołu, części lotnych oraz tzw. węgla związanego (z ang. *fixed carbon, FC*) [255].

W tabeli 3.2 przedstawiono zbiór polskich (europejskich) norm, w których zamieszczono metodyki oznaczania zawartości wilgoci, popiołu i części lotnych.

Tabela 3.2

Metody oznaczania parametrów przewidzianych analizą techniczną paliw biomasowych

Parametr	Metoda
Zawartość wilgoci, <i>W</i>	PN-EN ISO 18134-3:2015-11 – wersja angielska Biopaliwa stałe – oznaczanie wilgoci – Metoda suszarkowa – część 3: wilgość w próbce do analizy ogólnej
Zawartość popiołu, <i>A</i>	PN-EN 15403:2011 – wersja angielska Stałe paliwa wtórne – Oznaczanie zawartości popiołu
Zawartość części lotnych, <i>V</i>	PN-EN 15402:2011 – wersja angielska Stałe paliwa wtórne – Oznaczanie zawartości części lotnych

W celu wyznaczenia tzw. węgla związanego *FC* stosuje się prostą zależność:

$$FC = I - W - A - V \quad (3.1)$$

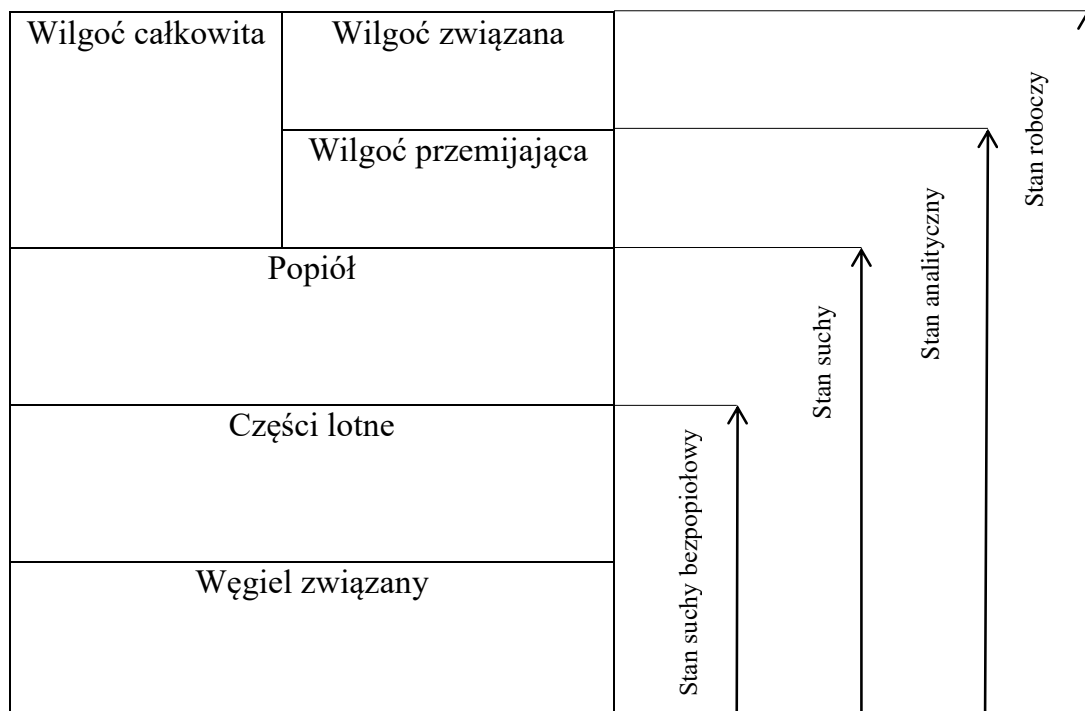
Dla zaoszczędzenia czasu i kosztów związanych z bezpośrednim wykorzystaniem analiz przewidzianych normami PN-EN zaproponowano [207] zastosowanie alternatywnej metody z wykorzystaniem termograwimetrii (z ang. *TGA – Thermogravimetric analysis*). Metoda ta polega na ciągłej rejestracji zmian masy badanej próbki w funkcji czasu lub temperatury podczas ogrzewania z kontrolowaną szybkością. Wielu badaczy wykorzystało technikę TGA do przeprowadzenia analizy technicznej biomasy [56, 130]. W takim przypadku poszczególne elementy wchodzące w skład analizy technicznej są oznaczane według schematu przedstawionego w tabeli 3.3.

Tabela 3.3

Metodyka wykonywania analizy technicznej biomasy z wykorzystaniem techniki TG

Parametr	Szybkość ogrzewania/chłodzenia, K/min	Zakres temperatury	Uwagi	Sposób wyznaczenia
Zawartość wilgoci W	15-50	Od t_{ot} do 105°C	Po osiągnięciu temperatury 105°C próbkę należy przetrzymać w tej temperaturze w atmosferze gazu inertnego (azot, argon lub hel)	$W = \frac{m_p - m_k}{m_p}$ m_p – początkowa masa próbki m_k – końcowa masa próbki
Zawartość części lotnych V	50-100	Ogrzewanie do 950°C następnie chłodzenie do 450°C	Chłodzenie z tą samą szybkością co proces grzania	$V = \frac{m_k - m_{kII}}{m_p}$ m_{kII} – masa próbki po procesie grzania w temperaturze 950°C
Zawartość popiołu A	50-100	Od 450°C do 800°C	Gaz inertny zostaje zastąpiony utleniaczem; po osiągnięciu temperatury 800°C próbkę należy przetrzymać w tej temperaturze	$A = \frac{m_{kIII}}{m_p}$ m_{kIII} – masa stałej pozostałości po procesie grzania do temperatury 800°C

W praktyce badawczej powszechnie wykorzystuje się cztery stany analityczne [53]: stan roboczy *r*, stan analityczny *a*, stan suchy *d* oraz stan suchy bezpopiołowy *daf*. Stan analityczny (często nazywany powietrzno-suchym) to stan paliwa, w którym wilgoć jest w równowadze z wilgocią z otoczenia. Stan suchy reprezentuje paliwo wysuszone przez 120 minut w temperaturze 105-110°C, stan suchy bezpopiołowy – paliwo wysuszone pozbawione substancji mineralnej. W stanie roboczym paliwo jest użytkowane [481]. Różnice pojęciowe między poszczególnymi stanami ilustruje rysunek 3.2.



Rys. 3.2. Stany analityczne paliw
Fig. 3.2. Analytical states of fuels

W celu jednoznacznego zdefiniowania poziomu odniesienia dla badanych paliw biomasowych wprowadzono oznaczenia dotyczące stanu, w jakim znajduje się próbka. Zależności między stanami, w jakich może znajdować się próbka paliwa, zestawiono w tabeli 3.4.

Tabela 3.4

Współczynniki do przeliczania wartości parametrów paliw stałych

Wartość parametru prezentująca	Współczynniki do przeliczania wartości parametrów ze stanu w kolumnie 1 na stan:			
	Roboczy r	Analityczny a	Suchy d	Suchy i bezpopiołowy daf
Stan roboczy r	1	$\frac{100 - W^a}{100 - W_t^r}$	$\frac{100}{100 - W_t^r}$	$\frac{100}{100 - W_t^r - A^r}$
Stan analityczny a	$\frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}$	1	$\frac{100}{100 - W^a}$	$\frac{100}{100 - W^a - A^a}$
Stan suchy d	$\frac{100 - W_t^r}{100}$	$\frac{100 - W^a}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^d}$
Stan suchy i bezpopiołowy daf	$\frac{100 - W_t^r - A^r}{100}$	$\frac{100 - W^a - A^a}{100}$	$\frac{100 - A^d}{100}$	1

W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej, % wag.

W_t^r – zawartość wilgoci całkowitej, % wag.

A – zawartość popiołu, % wag.

W tabeli 3.5 przedstawiono przykładowe wyniki analizy technicznej dla wybranych paliw biomasowych oraz węgla kamiennego.

Tabela 3.5

Przykładowe wyniki analizy technicznej wybranych paliw biomasowych oraz węgla kamiennego

Parametr → Paliwo ↓	Zawartość wilgoci, % s.m. wag.	Zawartość części lotnych, % s.m. wag.	Zawartość popiołu, % s.m. wag.	Źródło
Słoma ryżowa	5,15	70,45	9,81	[445]
Łodyga bawełny	5,98	71,20	3,00	
Głony	5,00	47,00	24,70	[470]
Drewno bukowe	8,70	84,30	0,50	[153]
Miskant olbrzymi	8,60	74,90	5,50	[476]

Rozdrobniona pestka owocu olejowca gwinejskiego (z ang. <i>pine kernel shells</i> ; PKS)	9,40	78,41	1,81	[132, 309]
Łupiny migdałów	6,50	78,93	1,45	
Trociny kasztanowca	8,40	81,22	0,47	
Łupiny kakaowca	6,70	70,43	7,90	
Wytłoki z winogron	11,60	67,59	12,73	
Pestki oliwek	4,30	81,49	0,58	
Szyszki i igły sosny	10,10	76,52	1,12	
Trociny sosny	9,60	85,05	0,42	
Granulat z osadów ściekowych	5,30	51,00	36,50	[461]
Ślazowiec pensylwański	9,80	75,80	2,70	[476]
Węgiel kamienny (średnio dla Górnego Śląska)	3,10	35,00	5,70	[122]

s.m. – suchej masy

3.4.1.1. Wilgotność biomasy

Zawartość wilgoci reprezentuje ilość wody w biomacie, wyrażona jako udział masowy wody w analizowanym materiale [99]. Wysoka zawartość wilgoci jest jedną z głównych cech charakterystycznych biomasy. Wilgoć w biomacie może mieć charakter przemijający i związany [166]. Wilgoć przemijającą stanowi ta część wody zawartej w paliwie, która jest tracona przez biomasę podczas suszenia w powietrzu o temperaturze otoczenia, osiągając stan równowagi sorpcyjnej z wilgotnością powietrza [4]. Wilgoć związana (higroskopijna) określa zawartość wody w paliwie, jaka pozostała po usunięciu wilgoci przemijającej. Łączną zawartość wilgoci przemijającej oraz związanej określa się mianem wilgoci całkowitej W_t [298].

Wilgoć jest niepożądanym składnikiem paliwa, gdyż wpływa na zmniejszenie jego kaloryczności, wyrażonej przez wartość opałową bądź ciepło spalania, i znacznie utrudnia zapłon [30].

Janus i Werle w pracy [182] badali wpływ wilgotności osadów ściekowych na ich ciepło spalania. Analizowano wysuszony osad ściekowy o zawartości wilgoci całkowitej 4,2% wag. z ustabilizowanym osadem surowym o zawartości wilgoci całkowitej równej 55,1% wag. Wyniki pokazały różnice w uzyskanej wartości ciepła spalania. Osad wysuszony charakteryzował się ciepłem spalania równym 16 807 kJ/kg, osad surowy zaś wartością 4348 kJ/kg.

Wilgotność biomasy jest parametrem determinującym projektowanie instalacji suszenia, magazynowania i podawania biomasy w instalacjach wykorzystujących ją jako paliwo [53]. Przykładem może być proces rozdrabniania biomasy, podczas którego wysoka zawartość wilgoci wpływa na obniżenie wydajności pracy układu młynowego [180]. Duża zawartość wody w biomacie ma również wpływ na koszty jej pozyskiwania. Często biomasę dowozi się do miejsca energetycznego wykorzystania z dalszych regionów kraju i zawartość wody, a tym samym większa waga biomasy, wpływa na wyższe koszty transportu [408]. Wilgotność biomasy determinuje także w sposób bezpośredni efektywność procesów energetycznego wykorzystania, np. zgazowania. Biomasa zawierająca duży udział wilgoci powoduje obniżenie temperatury w reaktorze przy jednoczesnym spadku szybkości reakcji endotermicznych. Z tego względu powszechnie zaleca się w procesie zgazowania stosowanie paliw o wilgotności poniżej 15% wag. [288]. Kaewluan i Pipatmanomai [192] w swych badaniach określali wpływ wilgoci w zrębkach drzewnych na ciepło spalania otrzymanego gazu ze zgazowania. Stwierdzili, że zmiana wilgotności zrębek w zakresie od 9,5% wag. do 25,5% wag. powoduje spadek ciepła spalania otrzymanego gazu od wartości 4,71 MJ/m³_n do 4,04 MJ/m³_n. Z kolei Tańczuk ze współpracownikami w pracy [411] porównywali parametry gazu ze zgazowania peletów drewnianych o zawartości wilgoci 5,74% wag. i pomiotu kurzego o zawartości wilgoci 11,94% wag. Uzyskany gaz charakteryzował się zmiennością w zakresie ciepła spalania wynoszącą od 4,5 MJ/m³_n (dla peletów drewnianych) do 2,0 MJ/m³_n (dla pomiotu kurzego). Werle w swej pracy [459] analizował proces zgazowania osadów ściekowych o zawartości wilgoci 9,00% wag. i 25% wag. Wyniki pokazały istotny spadek ciepła spalania gazu ze zgazowania wraz ze wzrostem wilgotności paliwa poddawanego procesowi termicznej przeróbki.

W badaniach własnych przedstawionych w pracy [254] analizowano proces pirolizy i spalania osadów ściekowych o różnej zawartości wilgoci. Określono, że wysoka zawartość wilgoci (19,1% wag.) w próbce osadów ściekowych prowadzi do

największego ubytku masy podczas trwania obu procesów. Po procesie spalania osadu wilgotnego otrzymano stałą pozostałość wynoszącą 22,8% wag., a po procesie pirolizy – 39,7% wag. Proces spalania i pirolizy osadu wysuszonego (zawartość wilgoci 4,2% wag.) pozwolił na uzyskanie stałej pozostałości wynoszącej odpowiednio: 35,4% wag. dla spalania i 43,9% wag. dla pirolizy.

Wilgotność biomasy jako cecha charakterystyczna spowodowała również rozwój technik przygotowania biomasy do energetycznego wykorzystania. Z tego względu między innymi rozwinięte zostały technologie tzw. współgazowania, a także metody wstępnej obróbki biomasy jak suszenie, toryfikacja i hydrotermiczna karbonizacja oraz peletowanie i brykietowanie. Najpopularniejszym sposobem prowadzenia procesu współgazowania jest zgazowanie biomasy z węglem [315], a także z odpadami, jak np. odpady polimerowe [44] i gumowe [192]. Verma wraz ze współpracownikami w pracy [492] przedstawili przegląd metod suszenia biomasy, wskazując na pięć głównych technologii suszenia: bębnowa, taśmowa, strumieniowa, fluidalna oraz suszenie z wykorzystaniem energii słońca. Z analiz tych można wyciągnąć wniosek, że suszenie fluidalne ma najwięcej zalet, do których zaliczyć można między innymi dużą powierzchnię kontaktu suszonej biomasy z czynnikiem suszącym, wysoki stopień wymieszania medium suszącego i materiału suszonego oraz dużą efektywność wymiany ciepła. W pracy [483] przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych procesu toryfikacji trzech rodzajów biomasy: trocin z drzewa sosnowego, trocin z drzewa akacjowego oraz z trawy z gatunku Miskant olbrzymi (łac. *Miscanthus giganteus*). Wyniki pokazały, że toryfikacja jest efektywnym sposobem obniżenia wilgoci paliwa biomasowego. Wszystkie storyfikowane paliwa charakteryzowały się wilgotnością niższą o ok. 5% wag. w porównaniu z pierwotną próbką paliwa. Jednocześnie toryfikacja pozwoliła na podniesienie wartości opałowej związanej ze wzrostem stopnia uwęglenia storyfikowanego paliwa.

Proces hydrotermalnej karbonizacji (z ang. *HTC – hydrothermal carbonization*) był przedmiotem pracy Shafie i współpracowników [371]. Procesowi HTC poddano próbki miąższu z trzciny cukrowej o zawartości wilgoci 67,16% wag. oraz skórki z limonki o wilgotności 78,04% wag. Określono, że hydrotermalna karbonizacja pozwala na osiągnięcie obniżenia wilgotności próbki wynoszącą średnio 10%/h.

Wpływ zawartości wody w biomacie na proces peletowania był przedmiotem badań, których wyniki przedstawiono w pracy Frodesona i współpracowników [126]. Z kolei Stolarski z zespołem [400] określił wpływ wilgotności na proces brykietowania. W obu przypadkach stwierdzono, że dzięki tym procesom surowiec jest w stanie zmniejszyć swoją zawartość wody, a jednocześnie zwiększyć koncentrację masy i energii w jednostce, co przyczynia się do podniesienia komfortu dystrybucji i użytkowania tego paliwa.

3.4.1.2. Zawartość części lotnych

Przez pojęcie zawartości części lotnych w biomase należy rozumieć składniki substancji lotnych paliwa, które wydzielają się podczas ogrzewania próbki bez dostępu tlenu [53]. Części lotne biomasy stanowią mieszaninę krótko- i długołańcuchowych węglowodorów i węglowodorów aromatycznych [327]. Biomasa charakteryzuje się dużą zawartością części lotnych, co wpływa na wysoką reaktywność tego paliwa, objawiającą się między innymi łatwiejszym zapłonem. Potwierdzono to w pracy [452], gdzie określono zależność między zawartością części lotnych w komunalnych osadach ściekowych a ich temperaturą zapłonu. Osad ściekowy charakteryzujący się zawartością części lotnych (w przeliczeniu na zawartość suchą i bezpopiołową) wynoszącą 89,9% wag. miał temperaturę zapłonu równą 195°C, a osad mający mniejszy udział części lotnych (84% wag.) – 221°C.

Wysoka zawartość części lotnych w biomase powoduje jednak konieczność wprowadzania specjalnych rozwiązań konstrukcyjnych komór spalania, między innymi powietrze do spalania wprowadzane jest powyżej złoża paliwa. Poza tym np. w procesie toryfikacji wysoka zawartość części lotnych w biomase powoduje nadmierne ulatnianie i przyczynia się do powstawania dużych ilości niepożądanych produktów takich jak smoła czy sadza [17]. Z kolei w pracy [383] stwierdzono, że duża zawartość części lotnych w biomase zwiększa udział powstającej frakcji ciekłej w trakcie pirolizy.

3.4.1.3. Zawartość popiołu

Zawartość popiołu (substancji mineralnej) oznacza ilość stałej pozostałości po całkowitym spalaniu próbki biomasy. Popiół, podobnie jak wilgoć, stanowi tzw. balast w biomase i wpływa negatywnie na właściwości palne, takie jak wartość opałowa (ciepło spalania) i temperatura zapłonu. Ponadto występowanie substancji mineralnej w biomase w bezpośredni sposób wpływa na zanieczyszczenie środowiska, gdyż podczas termicznego wykorzystania substancja ta ulega przemianom, tworząc stałą pozostałość oraz produkty lotne. Ilość i jakość popiołu powstającego podczas termicznego wykorzystania biomasy zależą od rodzaju biomasy oraz od technologii utylizacji.

W popiele z biomasy zidentyfikowano ponad 200 minerałów i faz. Są to między innymi krzemiany, siarczany, tlenki i wodorotlenki, fosforany, węglany, chlorki, azotany, kalcyt, anhydryt, peryklaz i hematyt [420]. Popiół z biomasy zawiera głównie wapń, krzem, potas, sód, fosfor oraz chlor [282]. W tabeli 3.6 pokazano przykładowy skład popiołu z biomasy.

Tabela 3.6

Przykładowy skład chemiczny popiołu wybranych gatunków biomasy oraz węgla (% s.m.)

Składnik → Paliwo ↓	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	SrO	Cl	Źródło
Trociny sosnowe	24,50	2,47	6,01	2,23	0,34	23,50	5,90	3,67	3,15	0,84	11,60	0,10	0,07	0,78	[464]
Trociny wierzbowe	2,14	0,40	0,52	0,05	0,05	39,40	3,45	2,53	6,12	0,21	14,10	0,14	0,13	0,42	[465]
Trociny dębowe	6,64	0,63	1,40	2,30	0,11	17,30	3,12	3,82	3,97	0,31	34,40	0,43	0,09	1,12	[466]
Słoma „żółta”	65,00	0,34	0,12	b.d.	0,00	3,05	1,34	4,83	10,76	2,30	11,14	b.d.	b.d.	b.d.	[359]
Słoma „szara”	80,00	0,98	0,22	b.d.	0,00	3,45	1,41	2,31	5,53	0,50	4,38	b.d.	b.d.	b.d.	
Osad ściekowy suszony	25,20	12,40	6,91	0,34	0,66	22,40	2,28	5,94	14,20	0,99	0,09	0,93	0,09	0,08	[460]
Kukurydza	35,40	2,20	0,36	0,05	0,02	6,62	2,45	2,32	9,30	0,05	35,90	0,01	0,02	2,81	[213]
Pestki oliwek	21,40	7,90	4,40	b.d.	0,30	33,00	3,70	4,40	2,30	0,60	2,70	b.d.	b.d.	b.d.	[425]
Liście drzewa oliwnego	15,14	3,53	5,37	b.d.	0,45	38,57	3,69	1,42	2,60	3,46	5,12	b.d.	0,10	0,17	[131]
Pestki wiśni	8,03	1,50	2,41	0,11	0,19	18,00	8,61	2,09	27,00	0,59	27,00	0,04	0,04	0,35	[50]
Glon*	1,44	1,63	0,74	0,03	0,01	10,79	10,89	22,42	8,50	17,32	13,37	b.d.	b.d.	b.d.	[475]
Spartyna preriowa	66,10	0,98	0,85	0,10	0,04	1,50	0,27	4,63	2,96	0,88	0,50	0,03	0,04	0,25	[471, 474]
Ślazowiec pensylwański	3,20	0,76	0,48	0,05	0,04	5,90	1,07	2,42	4,85	0,80	1,66	0,03	0,10	0,24	[469, 472]
Węgiel kamienny	50,97	7,27	17,04	b.d.	1,81	13,29	1,14	3,68	0,97	1,81	0,77	b.d.	b.d.	b.d.	[59]
Węgiel kamienny	51,43	7,51	25,70	b.d.	1,04	3,50	3,01	2,33	0,26	1,31	3,03	b.d.	b.d.	b.d.	[352]

b.d. – brak danych

* z rodzaju *Laminaria Hyperborea* (Listownica północna)

W pracy [87] przedstawiono generalne zależności obowiązujące przy ocenie paliw biomasowych, mając na względzie skład popiołu. Mianowicie popiół biomasy z drewna ma zawsze więcej wapnia i magnezu niż popiół biomasy pochodzenia rolniczego, która zawiera większe ilości chloru i potasu. Z kolei biomasa odpadowa, jak np. osady ściekowe, czy też biomasa z procesu fitoremediacji zawiera wysokie stężenia metali ciężkich.

Należy podkreślić, że metale alkaliczne, w szczególności potas i sód, w połączeniu z chlorem stanowią największy problem, gdy ma się na względzie energetyczne wykorzystanie biomasy. Związki te przyspieszają bowiem proces aglomeracji i korozji wysokotemperaturowej [364] oraz powodują tworzenie depozytów, utrudniając proces wymiany ciepła [131]. Mając to na uwadze, badacze na całym świecie realizują badania, których celem jest określenie ryzyka technologicznego związanego ze składem chemicznym popiołu.

W pracach [430, 491] przedstawiono wzory empiryczne wykorzystywane do określenia między innymi tendencji do żużlowania, obrastania powierzchni ogrzewalnych oraz do tworzenia aglomeratów. Zależności te przedstawiono w tabeli 3.7.

W pracy Autora monografii [464] oceniono właściwości stałej pozostałości po procesie zgazowania osadów ściekowych. Wyznaczono następujące wskaźniki: $R_{b/a}$, SITI, AI oraz BAI. Otrzymane wyniki porównano z wartościami uzyskanymi dla biomasy konwencjonalnej (trociny drewniane oraz słoma). Wyniki pokazały, że osady ściekowe charakteryzują się znacznie mniejszą skłonnością do foulingu (obrastania) powierzchni, w których przeprowadza się termiczny proces utylizacji, oraz – niestety – znacznie większą skłonnością do żużlowania i aglomeracji.

Z kolei w pracy [213] określano wpływ rodzaju roślin energetycznych z grupy traw wieloletnich, bylin, traw rocznych oraz krzewów na występowanie zjawisk niekorzystnych podczas ich spalania w kotle. Wyniki pokazały, że popiół z traw wieloletnich wykazuje najmniejszą tendencję do tworzenia żużla, a największą – popiół z bylin. Jednocześnie stwierdzono, że popiół z traw, z uwagi na dużą zawartość krzemu, charakteryzuje się wysoką tendencją do obrastania powierzchni ogrzewalnych. W pracy [359] badano wpływ dodatku do słomy wody na otrzymane wskaźniki charakterystyczne popiołu. Wyniki pokazały, że słoma mokra („szara”) charakteryzuje się znacznie lepszymi właściwościami od słomy „żółtej”, warunkującymi jej efektywne wykorzystanie w energetyce.

Tabela 3.7

Wzory empiryczne wykorzystywane do określenia tendencji do żużlowania, obrastania powierzchni ogrzewalnych oraz do tworzenia aglomeratów

Wskaźnik	Opis	Wzór	Uwagi	źródło
$R_{b/a}$ (z ang. <i>Base acid ratio</i>)	Stosunek zasada/kwas; jest wskazówką dotyczącą skłonności do tworzenia żużla ze stałego popiołu paliwowego	$R_{b/a} = \frac{Fe_2O_3 + Na_2O + K_2O + CaO + MgO}{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3}$	$R_{b/a} < 0,75$ – istnieje ryzyko tworzenia żużla	[49]
SI (z ang. <i>slagging index</i>)	Opisuje skłonność do żużlowania	$SI = R_{b/a} \cdot s$ s – udział masowy siarki w paliwie	SI < 0,6 – niska skłonność do żużlowania SI = 0,6-2,0 – średnia skłonność do żużlowania SI = 2,0-2,6 – wysoka skłonność do żużlowania SI > 2,6 – bardzo wysoka skłonność do żużlowania	[491]
AI (z ang. <i>alkali index</i>)	Opisuje skłonność do obrastania powierzchni	$AI = \frac{(K_2O + Na_2O)A}{HHV}, \text{ kg alkaliów/MJ}$ A – Zawartość popiołu, % (w/w) HHV – ciepło spalania (MJ/kg)	AI > 0,17 $\text{kg}_{alkaliów}/\text{MJ}$ – istnieje prawdopodobieństwo wystąpienia zjawiska obrastania AI > 0,34 $\text{kg}_{alkaliów}/\text{MJ}$ – zjawisko obrastania na pewno nastąpi	[275]

FI (z ang. <i>fouling index</i>)	Opisuje skłonność do obrastania powierzchni	$FI = R_{b/a}(K_2O + Na_2O)$	FI < 0,6 – niskie ryzyko obrastania FI = 0,6-40 – wysokie ryzyko obrastania FI > 40 – bardzo wysokie ryzyko obrastania	[491]
SITI (z ang. <i>sintering index</i>)	Opisuje skłonność do spiekania	$SITI = \frac{CaO + MgO}{K_2O + Na_2O}$	SITI > 2,0 – nie występuje zjawisko spiekania SI < 2,0 – występuje spiekanie	[125]
BAI (z ang. <i>bed agglomeration index</i>)	Opisuje ryzyko tworzenia aglomeratów w technice fluidalnej	$BAI = \frac{Fe_2O_3}{K_2O + Na_2O}$	BAI < 0,15 – występuje zjawisko aglomeracji	[425]
SVI (z ang. <i>slag viscosity index</i>)	Opisuje skłonność do żużlowania; wskaźnik oparty na lepkości żużła	$SVI = \frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + CaO + MgO + SiO_2} 100\%$	SVI > 72 – niskie ryzyko żużlowania SVI = 65-72 – średnie ryzyko żużlowania SVI < 65 – wysokie ryzyko żużlowania	[213, 359]

W tabeli 3.8 przedstawiono przykładowe wartości wskaźników wykorzystywanych do określenia tendencji do zużłowania, obrastania powierzchni ogrzewalnych oraz do tworzenia aglomeratów [213, 359, 491, 500].

Tabela 3.8

Przykładowe wartości wskaźników wykorzystywanych do określenia tendencji do zużłowania, obrastania powierzchni ogrzewalnych oraz do tworzenia aglomeratów

Wskaźnik → Paliwo↓	AI	$R_{b/a}$	BAI	Ryzyko
Trociny sosnowe	0,58*	1,44	0,199	*zjawisko obrastania nastąpi z dużym prawdopodobieństwem
Trociny z wierzby	45,44*	21,24	0,0280***	*zjawisko obrastania nastąpi z dużym prawdopodobieństwem ***występuje zjawisko aglomeracji
Trociny dębowe	1,39*	6,84	0,0182***	*zjawisko obrastania nastąpi z dużym prawdopodobieństwem ***występuje zjawisko aglomeracji
Słoma pszeniczna „żółta”	8,42*	1,53	0,0097***	*zjawisko obrastania nastąpi z dużym prawdopodobieństwem ***występuje zjawisko aglomeracji
Słoma rzepakowa „żółta”	34,35*	9,18	0,0208***	*zjawisko obrastania nastąpi z dużym prawdopodobieństwem ***występuje zjawisko aglomeracji
Granulat osadu ściekowego	53,36*	1,19	6,46	*zjawisko obrastania nastąpi z dużym prawdopodobieństwem
Spartyna periowa	b.d.	0,35**	0,17	**istnieje ryzyko tworzenia żużła
Ślazowiec pensylwański	b.d.	15,30	0,05***	***występuje zjawisko aglomeracji
Kukurydza	b.d.	1,37	0,02***	***występuje zjawisko aglomeracji
Słoma „szara”	0,095	0,202**	0,201	**istnieje ryzyko tworzenia żużła
Tektura	0,09	86,12	b.d.	Brak występowania ryzyka

Różnorodność biomasy jako paliwa powoduje, że zarówno biomasa, jak i popiół powstający z termicznego przekształcania takiego materiału charakteryzują się bardzo zmienną zawartością metali ciężkich. W tabeli 3.9 przedstawiono przykładowe dane dotyczące zawartości metali ciężkich w wybranych rodzajach biomasy oraz węgla kamiennego.

Tabela 3.9

Zawartość metali ciężkich w wybranych paliwach biomasowych i w węglu kamiennym

Paliwo→ Metal ciężki, mg/kg ↓	Osad ściekowy [460]	Pestki wiśni [51]	Pelety drewniane [391]	Węgiel kamienny [437]
Zn	920,9	b.d.	b.d.	27,75
Cu	495,3	6,22	0,879	29,85
Pb	119,3	0,38	0,770	21,90
Ni	103,67	1,16	0,991	27,99
Cr	180,53	1,25	0,835	18,50
Cd	6,47	<0,06	0,315	1,32
As	4,19	0,373	0,330	31,00
Hg	0,99	0,003	0,013	0,82
Se	9,84	b.d.	b.d.	b.d.

Analizując dane pokazane w tabeli 3.9, można zauważyć, że osady ściekowe będące specyficznym przykładem biomasy odpadowej charakteryzują się znacznie wyższą zawartością metali ciężkich niż tzw. biomasa konwencjonalna (pestki wiśni oraz pelety drewniane), a także węgiel kamienny. Uważa się, że głównym źródłem miedzi w osadach ściekowych jest wypłukiwanie materiałów, z których wykonana jest sieć kanalizacyjna, natomiast głównym źródłem cynku są produkty do pielęgnacji ciała [297, 428]. W pracy [395] przeprowadzono szczegółową analizę pochodzenia metali w ściekach, w szczególności właśnie cynku i miedzi, ale także niklu i rtęci. Źródło ołowiu, chromu i kadmu w osadach ściekowych jest największą zagadką, ale coraz powszechniej uznaje się, że myjnie samochodowe stanowią najpoważniejsze źródło tych substancji. Ponadto w pracy [18] dokonano krytycznej oceny wpływu detergentów, środków czystości i proszków do prania na obecność kadmu, cynku i miedzi w osadach ściekowych. Wnioski z kolejnej pracy opublikowanej w tym

zakresie [185] wskazują, że domowe środki czystości są odpowiedzialne w 13% za stężenie arsenu w osadach ściekowych.

W przypadku węgla kamiennego największy problem stanowi zawartość arsenu i rtęci. Z punktu widzenia polskiej gospodarki zawartość rtęci w węglu kamiennym jest bardzo istotnym problemem ze względu na wysoki poziom karbonizacji energetyki – ok. 87% energii elektrycznej i ciepła jest wytwarzanych w wyniku spalania węgla kamiennego i brunatnego [35]. W Polsce kilkanaście milionów megagramów węgla rocznie wciąż jest zużywane w sektorze odbiorców indywidualnych. W tym kontekście na uwagę zasługują dane dotyczące pestek wiśni i peletów drewnianych, w których zawartość rtęci nie przekracza 0,013 mg/kg.

W pracy [407] oceniono zawartość Cd, Pb, Zn i Cu w różnych rodzajach biomasy wykorzystywanej do produkcji energii elektrycznej w jednej z polskich elektrowni. Rodzaj analizowanej biomasy miał wpływ na zawartość badanych metali. Zawartość kadmu, ołowiu, cynku w poszczególnych rodzajach biomasy była różna, a współczynnik zmienności ich stężenia wyniósł odpowiednio 92% (Cd), 89% (Pb) i 80% (Cu). Zawartość cynku w badanych substratach była najmniej zróżnicowana (<37%).

W tabeli 3.10 przedstawiono wyniki analizy zawartości metali ciężkich w stałych produktach odpadowych pochodzących z różnych technologii wykorzystania biomasy.

Na stężenie metali w stałych produktach odpadowych, poza początkowym stężeniem w paliwie, temperaturą oraz atmosferą prowadzenia procesu, wpływa lotność metali. Do najbardziej lotnych należą rtęć, kadm oraz ołów [90]. Cynk zaliczany jest do lotnych, miedź do słabo lotnych metali [385], a chrom i nikiel – nielotnych [242]. Badania pirolizy, spalania i zgazowania osadów ściekowych [129, 234, 467] wykazały, że stężenia metali w produktach stałych z ich termicznego przetworzenia są 2-3 razy wyższe w stosunku do stężenia dla osadów ściekowych. Z kolei w pracy [39] stwierdzono, że stężenie metali ciężkich w popiele ze spalania osadów wzrasta 5-krotnie na skutek zmniejszenia masy odpadu po jego spalaniu. Co więcej, w pracy [325] udowodniono, że podczas zgazowania roślin energetycznych uprawianych na terenach zdegradowanych ekologicznie może dochodzić do znacznie wyższego przyrostu stężenia cynku niż w procesie spalania.

W pracy [87] nie stwierdzono istotnych różnic między składem popiołu pochodzącego ze spalania tego samego rodzaju biomasy w złożu fluidalnym cyrkulacyjnym i pęcherzowym.

Tabela 3.10

Zawartość wybranych metali ciężkich w stałych produktach odpadowych pochodzących z różnych technologii termicznego wykorzystania biomasy

Proces	Metal ciężki, mg/kg								Źródło
	Zn	Pb	Cr	Cu	Ni	Cd	As	Hg	
Stała pozostałość (biochar) po pirolizie osadów ściekowych	1720,0	881,0	65,0	209,0	49,0	2,4	97,0	79,0	[129]
Popiół ze spalania osadów ściekowych w złożu fluidalnym	3567,0	64,4	94,5	887,0	53,2	b.d.	b.d.	0,2	[234]
Popiół ze zgazowania osadów ściekowych w reaktorze ze złożem stałym	2727,0	183,0	456,0	1224,0	294,0	12,3	7,3	0,003	[467]
Popiół ze spalania drewna w złożu fluidalnym	480,0	49,0	24,0	60,0	67,0	3,0	16,0	0,3	[300]
Popiół ze spalania drewna w piecu rusztowym	376,0	191,0	47,0	99,0	35,0	1,0	b.d.	<1,0	[338]

b.d. – brak danych

Pomijając wszystkie wymienione wady, jakie wynikają ze składu chemicznego popiołu i jego wpływu na procesy energetycznego zastosowania biomasy, należy podkreślić możliwość ponownego wykorzystania popiołu z biomasy. Popiół taki może zostać użyty jako nawóz mineralny [417] bogaty w fosfor i inne mikroelementy, pod warunkiem że jego skład elementarny, w szczególności w odniesieniu do metali ciężkich, będzie spełniał limity określone odpowiednimi przepisami. W pracy [495] pokazano, że dodatek popiołu ze spalania biomasy, odpowiadający 25% całkowitej masy gleby, powoduje wzrost plonu. Wzrost ten zależy od rodzaju rośliny.

Inną możliwością zagospodarowania popiołów z procesów termicznego wykorzystania biomasy jest szeroko pojęte budownictwo [62]. Należy mieć jednak na uwadze fakt, że stosowanie popiołów ze spalania (i innych procesów termicznych) biomasy w produkcji materiałów budowlanych jest ograniczone przede wszystkim ze względu na ryzyko wymywania związane z wysokim stężeniem potasu i chloru oraz metali ciężkich [318]. W pracy [52] przedstawiono wyniki badań stosowania popiołu z procesu spalania wyłoków z oliwki jako podbudowy dróg oraz ścieżek. Pokazano, że taki popiół ma pozytywny wpływ na właściwości mechaniczne gruntu, w szczególności o strukturze gliniastej. W pracy [417] badano możliwość wykorzystywania szerokiej gamy popiołów ze spalania biomasy (21 próbek) jako dodatku do zapraw cementowych. Wyniki badań pokazały, że dodatek popiołu w ilości 20% i 40% do zaprawy cementowej pozwala na poprawę właściwości mechanicznych cementu.

Inną możliwością wykorzystania popiołów z biomasy jest ich zastosowanie jako adsorbentów niekonwencjonalnych. W pracy [155] badano możliwość użycia popiołów ze spalania czterech gatunków biomasy odpadowej jako sorbentu do wychwytu ditlenku węgla. W wyniku przeprowadzonych badań osiągnięto zdolność sorpcji ditlenku węgla wynoszącą 4,56 mmol CO₂/g. W pracach własnych [477] określono efektywność procesu sorpcji fenolu ze strumienia cieczy na stałej pozostałości pochodzącej z procesu pirolizy biomasy odpadowej. Stwierdzono, że adsorpcja fenolu na frakcji stałej z procesu termochemicznej konwersji biomasy odpadowej jest bardziej skuteczna w porównaniu z procesem realizowanym na nieprzereagowanym paliwie. Udowodniono jednak, że w trakcie reakcji występuje wiele niekorzystnych zjawisk, takich jak wzrost toksyczności roztworu poprocesowego i wtórne wymywanie substancji chemicznych. Badacze poszukują również nowych kierunków zastosowania popiołów z biomasy. Jedną z opcji jest

możliwość wykorzystania tego produktu odpadowego jako substratu do procesu fermentacji metanowej [14].

3.4.2. Analiza elementarna biomasy

Analiza elementarna zajmuje się oceną zawartości podstawowych pierwiastków tworzących substancję organiczną paliw stałych, czyli węgla, wodoru, tlenu, azotu, siarki, a także innych pierwiastków, jak np. fosforu i chloru. Udziały poszczególnych pierwiastków w paliwach stałych są różne i zależne od rodzaju paliwa. W tabeli 3.11 przedstawiono skład elementarny różnych przykładów paliw biomasowych oraz – porównawczo – węgla kamiennego i brunatnego [93, 237, 304, 316, 478].

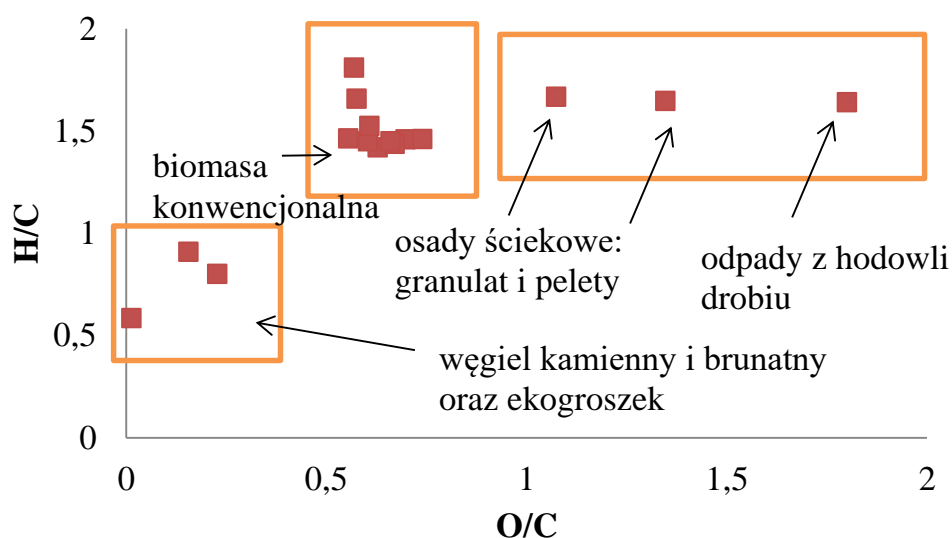
Tabela 3.11

Skład elementarny wybranych paliw

Udział poszczególnego składnika, % wag.						
Paliwo	c	h	n	s	o	cl
Słoma pszeniczna	44,92	5,46	0,44	0,16	41,77	0,23
Wierzba	49,90	5,90	0,61	0,07	41,80	<0,01
Makulatura	47,99	6,63	0,14	0,07	36,84	b.d.
Topola hybrydowa	50,18	6,06	0,60	0,02	40,43	0,01
Pestki wiśni	53,07	6,47	1,19	0,05	39,216	0,004
Pelet drewniany	49,61	5,94	0,06	0,02	44,366	0,004
Pelet ze słomy	47,02	5,72	0,59	0,08	46,356	0,234
Pelet z osadu ściekowego	35,93	4,99	5,57	2,02	51,43	0,06
Granulat z osadu ściekowego	31,79	4,36	4,88	1,67	57,08	0,22
Odpady drobiowe (ściółka)	27,22	3,72	2,69	0,33	65,33	0,71
Wytłoki trzciny cukrowej	48,64	5,87	0,16	0,04	42,82	0,03
Lucerna	47,17	5,99	2,68	0,20	38,19	0,50
Rozdrobniona pestka owocu olejowca gwinejskiego (z ang. <i>pine kernel shells</i>)	51,73	7,80	0,63	0,61	39,23	b.d.
Węgiel kamienny	87,52	4,26	1,25	0,75	1,55	0,16
Węgiel brunatny	60,97	4,07	1,02	1,81	18,50	0,04
Węgiel typu ekogroszek	76,65	5,80	1,42	0,27	15,86	b.d.

Zawartość węgla, wodoru i tlenu zależy od stopnia metamorfizmu (biomasa – węgiel). Jak wynika z danych zawartych w tabeli 3.11, wraz ze wzrostem stopnia metamorfizmu istotnie rośnie zawartość pierwiastka węgla, natomiast maleje udział tlenu i nieznacznie spada zawartość wodoru. Udziały azotu i siarki w praktyce nie zależą od stopnia metamorfizmu paliwa. Z kolei udział chloru zależy w głównej mierze od pochodzenia biomasy. Na przykład słoma z uwagi na powszechnie stosowane środki ochrony roślin zawiera duże ilości chloru. Podobnie ściółka, która w swej strukturze zawiera duże ilości słomy. Chlor w biomasie wpływa negatywnie na proces jej termicznego wykorzystania, powodując korozję niskotemperaturową. Ten niekorzystny wpływ pokazali autorzy w pracy [222], gdzie badano wpływ zawartości chloru w słomie na parametry kotła rusztowego o mocy 3,5 MW.

Dane zamieszczone w tabeli 3.11 wykorzystano do sporządzenia wykresu van Krevelena (rys. 3.3). Van Krevelen zaproponował przedstawienie paliw w płaskim układzie współrzędnych, gdzie na osi odciętych x podano ilorazy atomowe O/C, a na rzędnych $y = H/C$ (z pominięciem N, S, P i mikroelementów) [331].



Rys. 3.3. Wykres van Krevelena zależności H/C i O/C dla wybranych paliw
 Fig. 3.3. Van Krevelen diagram of H/C and O/C dependences for selected fuels

Wykres ten pokazuje zmianę stosunków molowych H/C i O/C dla analizowanych paliw [334]. Analizując dane na wykresie, można zauważyć, że biomasa, w szczególności odpadowa (np. osady ściekowe i odpady z hodowli drobiu), zawiera znacznie więcej tlenu w stosunku do węgla niż biomasa konwencjonalna i węgiel kamienny i brunatny. Ma to istotne znaczenie w procesach energetycznego wykorzystania biomasy. Na przykład w procesach zgazowania i pirolizy cecha ta

powinna być szczególnie uwzględniana już na etapie projektowania instalacji z uwagi na konieczność zachowania atmosfery ubogiej w tlen lub pozbawionej tlenu.

3.4.3. Skład chemiczny biomasy

Biomasa zawiera w swoim składzie chemicznym w różnych proporcjach ligninę, celulozę i hemicelulozę [278, 479]. Składniki te razem określane są często wspólnie jako lignoceluloza [233]. Celuloza ($C_6H_{10}O_5$)_n, stanowiąca podstawowy składnik ścian komórkowych roślin, składa się z kilkunastu do kilkuset tysięcy jednostek glukozy, połączonych wiązaniami β-1,4-glikozydowymi [286]. Lignina jest produktem kondensacji trzech monomerycznych alkoholi fenolowych: trans-p-kumarylowego, trans-p-koniferylowego oraz trans-p-sinapylowego [501]. Hemiceluloza jest liniowym heteropolimerem zbudowanym z cukrów – heksoz: D-galaktoza, L-galaktoza, D – mannoza, L – fruktoza, i pentoz: L – ramnoza, arabinoza, ksyloza oraz kwasu D – glukoronowego. W zależności od rodzaju jednostek cukrowych wyróżnia się kilka typów hemiceluloz: rabinogalaktan, galaktoglukomannan, glukomannan, arabinoglukuronoksylan i glukuronoksylan [215]. Udział poszczególnych składników w biomacie jest zróżnicowany. Przykłady podano w tabeli 3.12 na podstawie wyników prac [344, 365, 375, 441].

Tabela 3.12

Skład chemiczny wybranych gatunków biomasy

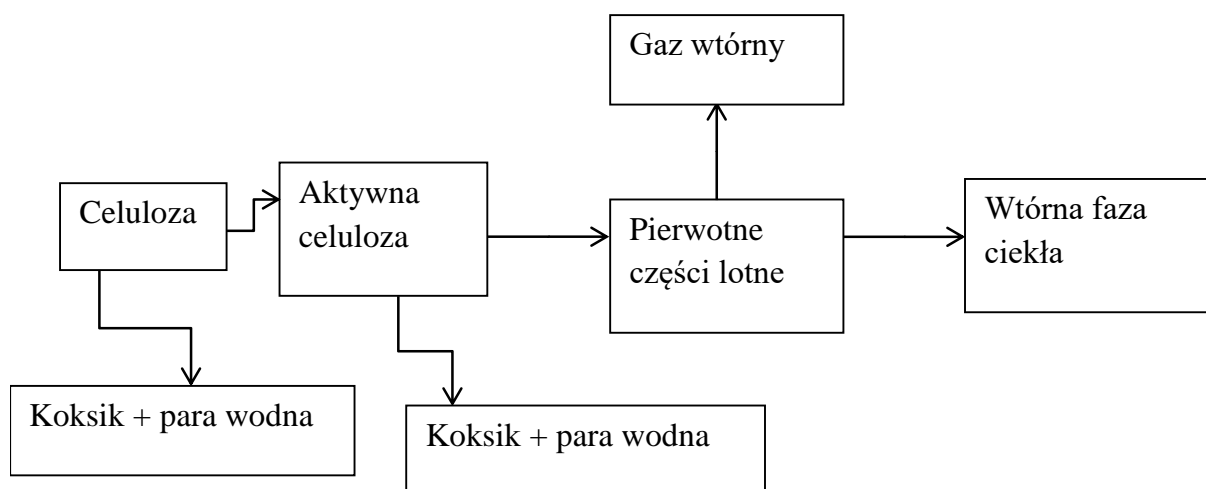
Składnik biomasy, % wag.				
	Celuloza	Hemiceluloza	Lignina	Inne
Drewno miękkie (np. topola, wierzba, osika, lipa sosna, kasztanowiec)	41	24	28	7
Drewno twarde (np. dąb, buk, jesion)	39	35	20	6
Słoma pszeniczna	40	28	17	15
Słoma ryżowa	30	25	12	33
Wytłoki z trzciny cukrowej	38	39	20	3
Łupina orzecha kokosowego	24	25	35	16
Łupina migdałów	25	27	27	21
Ściółka drobiowa	27	18	11	44
Drzewa liściaste	42	25	22	11
Drzewa iglaste	42	26	30	2
Trzcina cukrowa	25	17	12	46

Rozplenica słoniowa (<i>Pennisetum purpureum</i>)	46	34	21	9
Kukurydza – kolby	35	15	18	32
Kukurydza – liście	27	13	15	45
Kukurydza – słoma	43	23	18	16
Wytłoki z winogron	11	11	51	27
Tytoń – łodygi	42	28	27	3
Ketmia konopiowata, kenaf (<i>Hibiscus cannabinus</i>)	43	42	10	5

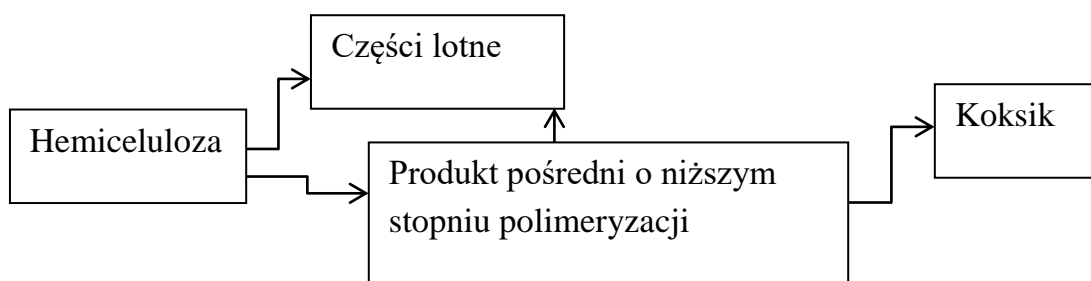
Obecność przedmiotowych składników w sposób bezpośredni wpływa na procesy wykorzystania biomasy. W przypadku fermentacji metanowej biomasa zawierająca więcej hemicelulozy niż celulozy wykazuje większą zdolność do hydrolizy. W przypadku procesu pirolizy składniki te są odpowiedzialne i determinują udziały poszczególnych frakcji poprocesowych.

Duża część badań odnosi się do roli celulozy w procesie pirolizy. Wiązania glukozy w celulozie nie są trwałe i charakteryzują się dużą tendencją do rozrywania w warunkach wysokiej temperatury. Dlatego struktura celulozy gwałtownie ulega degradacji np. w trakcie procesu pirolizy [440]. Chcąc ocenić rolę ligniny w tym procesie, można stwierdzić, że większa zawartość ligniny skutkuje wyższymi temperaturami rozkładu termicznego [148]. Również hemiceluloza wpływa w istotny sposób na rozkład pirolityczny. Stwierdzono bowiem, że biomasa zawierająca znaczne ilości hemicelulozy jest bardziej odporna na rozkład termiczny niż inne paliwa [480].

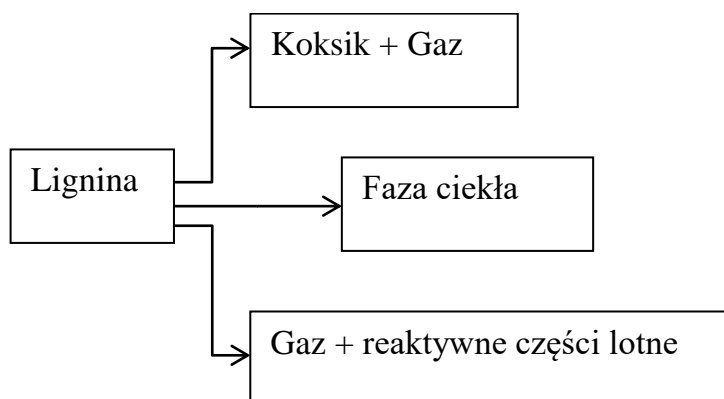
Na rysunkach 3.4 – 3.6 pokazano schemat termicznej dekompozycji poszczególnych składników biomasy: celulozy (rys. 3.4), hemicelulozy (rys. 3.5) i ligniny (rys. 3.6) [374]. Analizując te schematy, należy stwierdzić, że rozkład celulozy jest najbardziej złożony. W efekcie tego rozkładu powstaje kilka faz przejściowych. Jest to spowodowane w głównej mierze trwałością wiązań glukozy w celulozie. W rezultacie tych złożonych przemian otrzymuje się jednak zarówno fazę stałą, jak i ciekłą oraz gazową. Podobnie w przypadku ligniny otrzymać można trzy fazy rozkładu, jednakże rozkład jest szybszy i mniej złożony, pozbawiony etapu tworzenia faz pośrednich. Najmniej efektywny jest rozkład hemicelulozy, która ze swej natury wykazuje dużą odporność na działanie wysokiej temperatury.



Rys. 3.4. Termiczny schemat rozkładu celulozy
 Fig. 3.4. Thermal scheme of the cellulose degradation



Rys. 3.5. Termiczny schemat rozkładu hemicelulozy
 Fig. 3.5. Thermal scheme of the hemicellulose degradation



Rys. 3.6. Termiczny schemat rozkładu ligniny
 Fig. 3.6. Thermal scheme of the lignin degradation

Specyficzne przykłady biomasy odpadowej, np. osady ściekowe, charakteryzują się również obecnością zanieczyszczeń organicznych, w tym przede wszystkim małowcząsteczkowych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). W pracy współautora monografii [462] stwierdzono, że w osadach ściekowych zidentyfikowano głównie fenantren, antracen, benzo(a)fluoranten, piren, chryzen,

dibezno(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren), acenaften, benzo(a)fluoranten, bezno(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren. Wyniki te zostały potwierdzone w [40]. W badanych próbkach osadów ściekowych nie zidentyfikowano małowcząsteczkowych fenoli i ich pochodnych. W tabeli 3.13 przedstawiono przykładowe stężenia WWA w osadach ściekowych.

Tabela 3.13

Stężenie WWA w osadach ściekowych

Związek	Stężenie, µg/kg s.m.	
	Osad ściekowy	
	[462]	[40]
acenaften	n.o.	41,00
fenantren	511,12	1,30
antracen	200,03	1,30
benzo(a)fluoranten	44,78	47,00
piren	187,22	138,70
bezno(a)antracen	n.o.	21,70
chryzen	108,14	21,30
benzo(b)fluoranten	700,51	47,00
benzo(a)piren	n.o.	37,00
dibezno(a,h)antracen	101,54	n.o.
benzo(g,h,i)perylen	209,44	n.o.
indeno(1,2,3-cd)piren	370,62	n.o.

n.o. – nie oznaczono

3.4.4. Wartość opałowa i ciepło spalania biomasy

Właściwości kaloryczne paliwa określone są najczęściej za pomocą pomiaru ciepła spalania oraz obliczanej wartości opałowej. Według Szarguta [405] wartość opałowa W_d jest to ilość ciepła odprowadzonego z komory spalania po zupełnym i całkowitym spalaniu jednostki paliwa, jeżeli spalanie odbyło się pod stałym ciśnieniem, spaliny zaś zostały ochłodzone do temperatury początkowej substratów, przy czym para wodna zawarta w spalinach nie uległa skropleniu. Wartości opałowej nie można bezpośrednio zmierzyć, bo nie można w praktyce spełnić żądania nieskroplenia pary wodnej przy izobarycznym ochładzaniu spalin do temperatury substratów, stąd oprócz wartości opałowej definiuje się ciepło spalania. Zakłada się przy tym, że przy

ochładzaniu spalin do temperatury początkowej substratów para wodna w spalinach pochodząca z wilgoci paliwa i spalania wodoru powinna w całości ulec skropleniu. Ciepło spalania jest wielkością, którą można zmierzyć eksperymentalnie, stosując np. w tym celu kalorymetr. Równie popularnym sposobem określania ciepła spalania jest wykorzystanie równań empirycznych, których zestawienie przedstawiono w tabeli 3.14 [68, 187, 494].

Tabela 3.14

Wzory empiryczne służące określaniu ciepła spalania *HHV*

Lp.	Równanie	Jednostka	Źródło
1.	$HHV=19,914-0,232 \cdot A$	MJ/kg	[376]
2.	$HHV=-3,0368+0,2218 \cdot V+0,261 \cdot FC$	MJ/kg	
3.	$HHV=0,3259 \cdot c+3,4597$	MJ/kg	
4.	$HHV=0,3536 \cdot FC+0,1559 \cdot V-0,0078 \cdot A$	MJ/kg	[312]
5.	$HHV=354,3 \cdot FC+170,8 \cdot V$	kJ/kg	[85]
6.	$HHV=35\ 430-183,5 \cdot V-354,3 \cdot A$	kJ/kg	
7.	$HHV=-10,8141+0,3133(V+ FC)$	MJ/kg	[189]
8.	$HHV=-0,763+0,301 \cdot c+0,525 \cdot h+0,064 \cdot o$	MJ/kg	[186]
9.	$HHV=0,4373 \cdot c-1,6701$	MJ/kg	[415]
10.	$HHV=0,2322 \cdot c+0,7655 \cdot h-0,072 \cdot o-0,0419 \cdot n+0,0698 \cdot s+0,0262 \cdot cl+0,1814 \cdot p$	MJ/kg	[299]
11.	$HHV=35,8368+0,7523 \cdot h-0,2674 \cdot s-0,4654 \cdot o-0,3814 \cdot cl-0,2802 \cdot n$	MJ/kg	[67]
12.	$HHV=0,352 \cdot c+0,944 \cdot h+0,105(s-o)$	MJ/kg	[31]

cd. tabeli 3.14

13.	$HHV=0,328 \cdot c+1,4306 \cdot h-0,0237 \cdot n+0,0929 \cdot s-\left(1-\frac{A}{100}\right)\left(40,11 \cdot \frac{h}{c}\right)+0,3466$	MJ/kg	[146]
14.	$HHV=0,4791 \cdot c+0,6676 \cdot h+0,0589 \cdot o-1,2077 \cdot s-8,42$	MJ/kg	[184]

Przy wykorzystaniu energetycznym podstawowe znaczenie ma jednak wartość opałowa paliwa, która zależy przede wszystkim od zawartości wilgoci i jego składu chemicznego [408]. Cechą charakterystyczną tego parametru jest stosunkowo szeroki zakres wartości, jaki on przyjmuje, co wynika ze zróżnicowanego składu substancji organicznej pozyskiwanej biomasy (istotne są: gatunek roślin, miejsce wzrastania, rodzaj i jakość podłoża, warunki atmosferyczne, okres wegetacji i inne) [328, 329]. Wzory (3.2) oraz (3.3) przedstawiają najczęściej wykorzystywane zależności pozwalające obliczyć wartość opałową biomasy [99, 309].

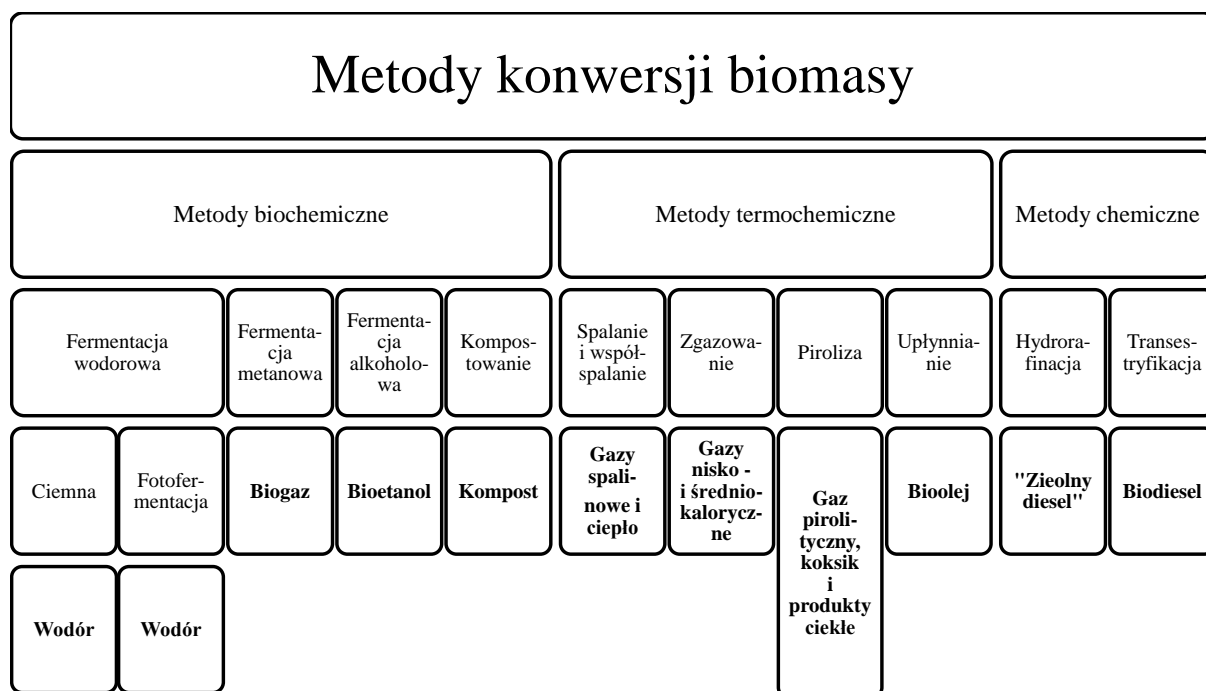
$$W_d = HHV - 2,535(9 \cdot h + W) \quad (3.2)$$

$$W_d = HHV - \left[\left(\frac{18 \cdot h}{2}\right) + W\right] \cdot 5,85 \quad (3.3)$$

W pracy [328] stwierdzono, że zmiana zawilgocenia paliwa o 1% skutkuje zmianą względnej wartości opałowej aż o ok. 20%. Świadczy to o potrzebie głębszego osuszania biomasy przed jej utylizacją, tym bardziej że zawartość substancji mineralnej w biomacie jest raczej umiarkowana. Z kolei w pracy [307] pokazano, że – w zależności od rodzaju rośliny – dla biomasy o wilgotności 40–60% wartość opałowa waha się w granicach 5–11 MJ/kg, natomiast dla wysuszonej do wilgotności 10–20% – 15–18 MJ/kg i nawet do 19 MJ/kg dla biomasy wysuszonej całkowicie.

4. SPOSOBY KONWERSJI BIOMASY

Istnieje wiele sposobów wykorzystania biomasy. Do głównych grup metod zalicza się metody biochemiczne, termochemiczne i chemiczne. Na rysunku 4.1 pokazano ich podział. Wśród tych metod wyróżnia się beztlenowe procesy biochemiczne (fermentacja wodorowa, metanowa i alkoholowa) oraz biochemiczne procesy tlenowe – kompostowanie. Wśród metod termochemicznych wyróżnia się 3 główne procesy: spalanie, zgazowanie oraz pirolizę, a także proces upłynniania. Do metod chemicznych zalicza się głównie hydrrafinację oraz transestryfikację.



Rys. 4.1. Sposoby przetwórstwa biomasy
 Fig. 4.1. Biomass processing methods

4.1. Metody biochemiczne

Do metod biochemicznych wykorzystania biomasy zalicza się przede wszystkim fermentację wodorową, fermentację metanową, fermentację alkoholową i kompostowanie.

4.1.1. Fermentacja wodorowa

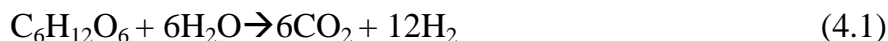
Istotą fermentacji wodorowej jest beztlenowy rozkład substancji organicznych pod działaniem drobnoustrojów lub wytworzonych przez nie enzymów [253], w wyniku czego powstają wodór i znaczne ilości ditlenku węgla. Do najpopularniejszych metod fermentacji wodorowej zaliczyć należy tzw. ciemną fermentację oraz fotofermentację.

4.1.1.1. Fermentacja ciemna

Ciemna fermentacja jest uważana za najbardziej obiecującą metodę produkcji tzw. biowodoru na drodze konwersji biomasy [259]. Jest poza tym powszechnie uznawana jako najlepiej poznany – z punktu widzenia biotechnologicznego – proces produkcji wodoru. W procesie tym substraty są przekształcane przez bakterie beztlenowe wzrastające w ciemności.

W pierwszym etapie (I), procesie glikolizy, glukoza zostaje przekształcona do pirogronianu. W drugim etapie (II) pirogronian zostaje utleniony do acetylokoenzymu A (CoA) przy jednoczesnej redukcji białka – ferredoksyny – i powstawaniu ditlenku węgla. W etapie (III) białko to zostaje utlenione przez enzym hydrogenazę, w wyniku czego powstaje cząsteczkowy wodór [6].

Teoretyczna, stechiometryczna ilość wodoru cząsteczkowego, jaka może powstać z 1 mola glukozy, wynosi 12 [160, 161]. Reakcję chemiczną, która to ilustruje, pokazano poniżej.



Jednakże produkcja kwasu octowego obniża produkcję wodoru cząsteczkowego do zaledwie 4 moli [382]. Przedstawiono to poniżej.



Co więcej, ilość ta w praktyce jest jeszcze mniejsza. Jest to spowodowane tworzeniem się kwasu masłowego jako produktu pośredniego.



W efekcie finalny produkt ciemnej fermentacji jest mieszaniną różnorodnych związków chemicznych, zawierających od 1-2,5 mola wodoru przypadającego na

każdy 1 mol glukozy [432]. Poza tym należy mieć na uwadze, że wydajność i produkcja wodoru są zależne od stosowanego rodzaju biomasy, jej ilości w reaktorze, typu reaktora, warunków procesowych oraz ewentualnych dodatków [235].

W tabeli 4.1 przedstawiono zestawienie warunków prowadzenia procesu ciemnej fermentacji uzyskanych przez różnych badaczy.

Z przeprowadzonych przez naukowców badań wynika, że optymalnym rozwiązaniem jest stosowanie mieszanej kultury mikroorganizmów, umożliwiającej prowadzenie procesu z wykorzystaniem niesterylnej biomasy. Prowadzenie fermentacji ciemnej w zakresie pH 5-6 pozwala uzyskać największą wydajność produkcji wodoru [123]. Bardzo istotnym czynnikiem warunkującym proces ciemnej fermentacji jest również utrzymanie stosunkowo krótkiego czasu trwania procesu [188] oraz niskiego ciśnienia cząsteczkowego wodoru w reaktorze [280].

Tabela 4.1

Warunki prowadzenia procesu ciemnej fermentacji

Substrat	Organizmy	Typ reaktora	Temp., °C	pH	Produkcja wodoru	Źródło
Glukoza 10 g/dm ³	<i>Clostridiaceae</i> i <i>Flexibacteraceae</i>	Membranowy – praca ciągła	35	5,5	4,0 mol _{H2} /mol _{glukozy}	[305]
Glukoza 1%	<i>Enterobacter cloacae</i>	Praca okresowa	36	6,0	2,2 mol _{H2} /mol _{glukozy}	[226]
Glukoza 10 g/dm ³	Mieszanina bakterii z kompostu	Praca okresowa	60	5,5	2,1 mol _{H2} /mol _{glukozy}	[287]
Glukoza 20 g _{ChZT} /dm ³	<i>Clostridia sp.</i>	Reaktor zbiornikowy z ciągłym mieszaniem (z ang. <i>CSTR</i> – <i>continuously stirred tank</i> <i>reactor</i>)	28-32	6,0	1,42 mol _{H2} /mol _{glukozy}	[243]
Glukoza 7 g/dm ³	Mieszanina bakterii	Reaktor zbiornikowy z ciągłym mieszaniem	36	5,5	2,1 mol _{H2} /mol _{glukozy}	[123]
Glukoza 4,85 g _{ChZT} /dm ³	Mieszanina bakterii	Reaktor beztlenowy typu UASB (z ang. <i>upflow anaerobic sludge</i> <i>blanket</i>) – praca ciągła	70	7,2	2,46 mol _{H2} /mol _{heksozy}	[212]
Sacharoza 10 g/dm ³	<i>Enterobacter cloacae</i>	Praca okresowa	36	6,0	6 mol _{H2} /mol _{sacharozy}	[226]
Sacharoza 1 g _{ChZT} /dm ³	Mieszanina bakterii	Praca okresowa	26	6,0	1,8 mol _{H2} /mol _{sacharozy}	[249]

cd. tabeli 4.1

Sacharoza 20 g _{ChZT} /dm ³	Mieszanina bakterii	Reaktor zbiornikowy z ciągłym mieszaniem	35	6,7	3,47 mol _{H2} /mol _{sacharozy}	[71]
Sacharoza 25 g/dm ³	Mieszanina bakterii	Praca okresowa	35	5,5	2 mol _{H2} /mol _{sacharozy}	[290]
Laktoza 29 mmol/dm ³	<i>Clostridium thermolacticum</i>	Reaktor zbiornikowy z ciągłym mieszaniem	58	7,0	1,5 mol _{H2} /mol _{heksozy}	[82]
Obierki ziemniaczane 10g _{glukozy} /dm ³	Mieszanina bakterii	Praca okresowa	75	6,9	3,8 mol _{H2} /mol _{glukozy}	[264]
Odpady browarnicze 20 g _{ChZT} /dm ³	Mieszanina bakterii	Praca okresowa	37	7,0	2,16 dm ³ _{H2} /(dm ³ d)	[388]
Surowa skrobia z manioku	Anaeroby fakultatywne	Praca okresowa	35	b.d.	1,44 mol _{H2} /mol _{glukozy}	[442]
Ciekłe odpady z hodowli trzody chlewnej 13,94 g _{ChZT} /dm ³	Mieszanina bakterii	Beztlenowy, sekwencyjny reaktor okresowy (z ang. <i>anaerobic sequencing batch reactor (ASBR)</i>)	37	5,0	1,63 mol _{H2} /mol _{glukozy}	[486]

4.1.1.2. Fotofermentacja (fotosynteza bakteryjna)

Fotofermentacja jest procesem, w którym kwasy organiczne są przekształcane do wodoru i ditlenku węgla na drodze fotosyntezy przy użyciu bakterii z grupy *Rhodobacter*, *Rhodobium*, *Rhodopseudomonas*, *Halobacterium halobium* i *Rhodospirillum* [165] w warunkach ograniczonego dostępu tlenu cząsteczkowego z udziałem światła [188]. Wyróżnia się cztery grupy tych bakterii: zielone i purpurowe bakterie siarkowe oraz zielone i purpurowe bakterie bezsiarkowe. W błonkach bakteryjnych tych bakterii znajdują się barwniki absorbujące energię światła [368]. Substratami do tych przemian są kwasy organiczne, np. kwas octowy [406]. Fotofermentacja wówczas przebiega zgodnie z poniższą reakcją.



Proces fotofermentacji kontrolowany jest przez bakteryjne enzymy należące do grupy hydrogenaz i nitrogenaz, a mikroorganizmy zdolne są do wykorzystywania szerokiego spektrum światła słonecznego [248]. Głównym składnikiem nitrogenaz są białka złożone z centrum żelazowo-siarkowego i molibdenu [161]. Nitrogenazy są zbudowane z dwóch typów jednostek białkowych: z jednostki większej, tzw. białka Mo-Fe, oraz 2 mniejszych białek żelazowych [296]. Hydrogenazy występują w większości organizmów fotosyntezujących. Można je podzielić na dwie główne klasy: hydrogenazy Fe-Fe, zawierające dwa atomy żelaza, oraz hydrogenazy Fe-Ni, mające jeden atom żelaza i jeden atom niklu. Funkcją hydrogenaz Fe-Fe jest produkcja wodoru cząsteczkowego, większość zaś poznanych hydrogenaz Fe-Ni przeprowadza reakcję utleniania wodoru do protonów i elektronów [382]. W tabeli 4.2 zestawiono porównanie właściwości nitrogenaz oraz hydrogenaz [244].

Tabela 4.2

Porównanie właściwości enzymów z grup hydrogenaz i nitrogenaz

Właściwość	Nitrogenaza	Hydrogenaza
Substrat	Adenozyno-5'-trifosforan (ATP), H ⁻ , N ₂ , elektrony	H ⁻ , H ₂
Produkt	H ₂ lub NH ₄ ⁺	ATP, H ⁺ , H ₂ , elektrony
Liczba białek	Dwa (Mo-Fe i Fe)	Jedno
Składnik metaliczny	Mo, Fe	Ni, Fe, S
Optymalna temperatura, °C	30	55-70
Optymalne pH	7,1-7,3	6,5-7,5
Inhibitory	N ₂ (przy produkcji wodoru), NH ₄ , O ₂ , wysokie N/C	CO, EDTA kwas etylenodiaminotetraoctowy (z ang. <i>ethylenediaminetetraacetic acid</i>), O ₂ , obecność związków organicznych
Czynniki stymulujące reakcję	Światło	H ₂ , brak związków organicznych

Do głównych parametrów warunkujących wysoką efektywność procesu fotofermentacji należą odpowiednia powierzchnia kontaktu substancji fermentowanej z energią słońca oraz ściśle utrzymywane warunki beztlenowe [248]. Poza tym trzeba utrzymywać odpowiednią temperaturę, odczyn i zawartość niektórych metali kluczowych do przeprowadzenia reakcji enzymatycznych [21]. Wykaz optymalnych warunków fotofermentacji przedstawiono w tabeli 4.3 [21].

Tabela 4.3

Optymalne warunki prowadzenia procesu fotofermentacji

Czynnik	Zakres
pH	6,8-7,5
Temperatura, °C	31-36
Długość fali, nm	400-1000
Natężenie światła, luks	6000-10000

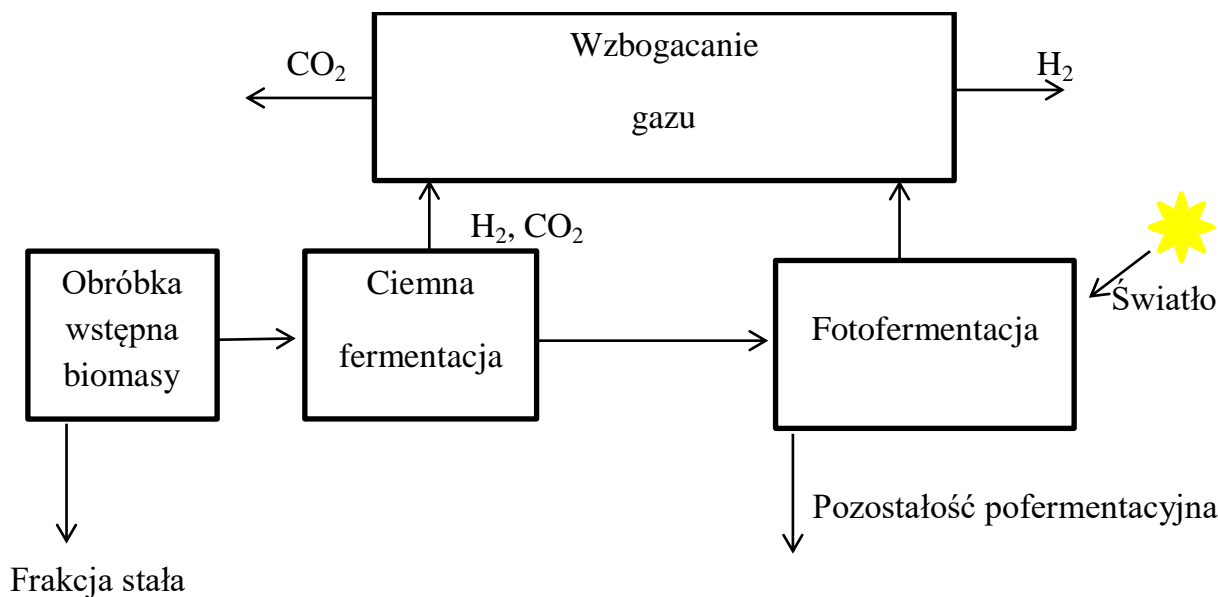
Z punktu widzenia trwania procesu wyróżnia się fotofermentację okresową/porcjową (z ang. *batch*), ciągłą (z ang. *continuous*) i okresową z dozowaniem sterylnej pożywki do reaktora (z ang. *fed-batch*). W ostatnich latach prowadzono wiele badań z zakresu fotofermentacji. Wykorzystywano do tego celu różnorodną biomasę oraz zróżnicowane szczepy bakteryjne [94]. W tabeli 4.4 pokazano przykładowe dane dotyczące tych badań, zawierające między innymi informację na temat efektywności produkcji wodoru [384].

Tabela 4.4

Warunki prowadzenia procesu fotofermentacji

Substrat	Typ reaktora	Produkcja wodoru	Źródło
Skrobia zbożowa (surowa)	Praca okresowa	201 ml H ₂ /g substratu	[308]
Melasa	Praca okresowa	0,5 mmol H ₂ /dm ³ substratu	[25]
Melasa buraczana	Praca okresowa	10,5 mol H ₂ /mol sacharozy	[203]
Melasa z trzciny cukrowej	Praca okresowa	8,0 mol H ₂ /mol sacharozy	
Sacharoza	Praca okresowa	14,0 mol H ₂ /mol sacharozy	
Skrobia zbożowa (mielona)	Praca okresowa	1,23 mol H ₂ /mol glukozy	[197]
Biomasa lignocelulozowa	Praca ciągła	7 ml H ₂ /ml substratu	[521]

Procesy fotofermentacyjne mają niestety bardzo wiele wad, do których zaliczyć należy przede wszystkim wysoką energochłonność przemiany enzymatycznej nitrogenazy, niską sprawność konwersji promieniowania słonecznego oraz konieczność zapewnienia dużej powierzchni kontaktu światła z masą fermentowaną, co skutkuje koniecznością budowy dużych reaktorów [124]. Poza tym jest to proces długotrwały [177]. Odpowiedzią na ten stan rzeczy jest możliwość połączenia ciemnej fermentacji i fotofermentacji w proces hybrydowy. Na rysunku 4.2 przedstawiono koncepcję dwustopniowej fermentacji wodorowej [421].



Rys. 4.2. Konceptcja dwustopniowej fermentacji wodorowej
 Fig. 4.2. Two stage hydrogen fermentation concept

Takie połączenie zwiększa wydajność produkcji wodoru [72]. Układ hybrydowy tworzony jest jako układ dwuetapowy, w którym najpierw następuje ciemna fermentacja, a następnie produkty odpadowe z tego procesu stanowią substrat dla bakterii przeprowadzających fotofermentację. Uważa się, że w optymalnych warunkach w wyniku połączenia fotosyntezy bakteryjnej i ciemnej fermentacji możliwe jest nawet osiągnięcie 12 moli wodoru z jednego mola glukozy, czyli najwyższej możliwej teoretycznej wydajności produkcji wodoru z całkowitego rozkładu cząsteczki glukozy [201, 239, 292].

4.1.2. Fermentacja metanowa

Fermentacja metanowa jest biologicznym procesem przekształcania substancji organicznej bez dostępu tlenu przy udziale mikroorganizmów [193]. W procesie tym produkowany jest gaz (biogaz), który zawiera przede wszystkim metan, dwutlenek węgla i azot. Udział tych składników, a także innych związków w biogazie zależy od wielu czynników. W tabeli 4.5 pokazano wpływ rodzaju substratu na skład biogazu [231, 413]. Analizując dane przedstawione w tabeli, należy zwrócić uwagę, że zawartość metanu w biogazie waha się od 50% do 75%. W niektórych przypadkach w biogazie można zidentyfikować w znacznej ilości amoniak i siarkowodór. Oba te związki mają niekorzystny wpływ na proces fermentacji metanowej. Z jednej strony wpływają destrukcyjnie na bakterie biorące udział w procesie fermentacji, co skutkuje

zmniejszeniem uzysku biogazu, z drugiej zaś strony – z uwagi na agresywny charakter – wpływają niekorzystnie na infrastrukturę techniczną wykorzystywaną do procesu fermentacji.

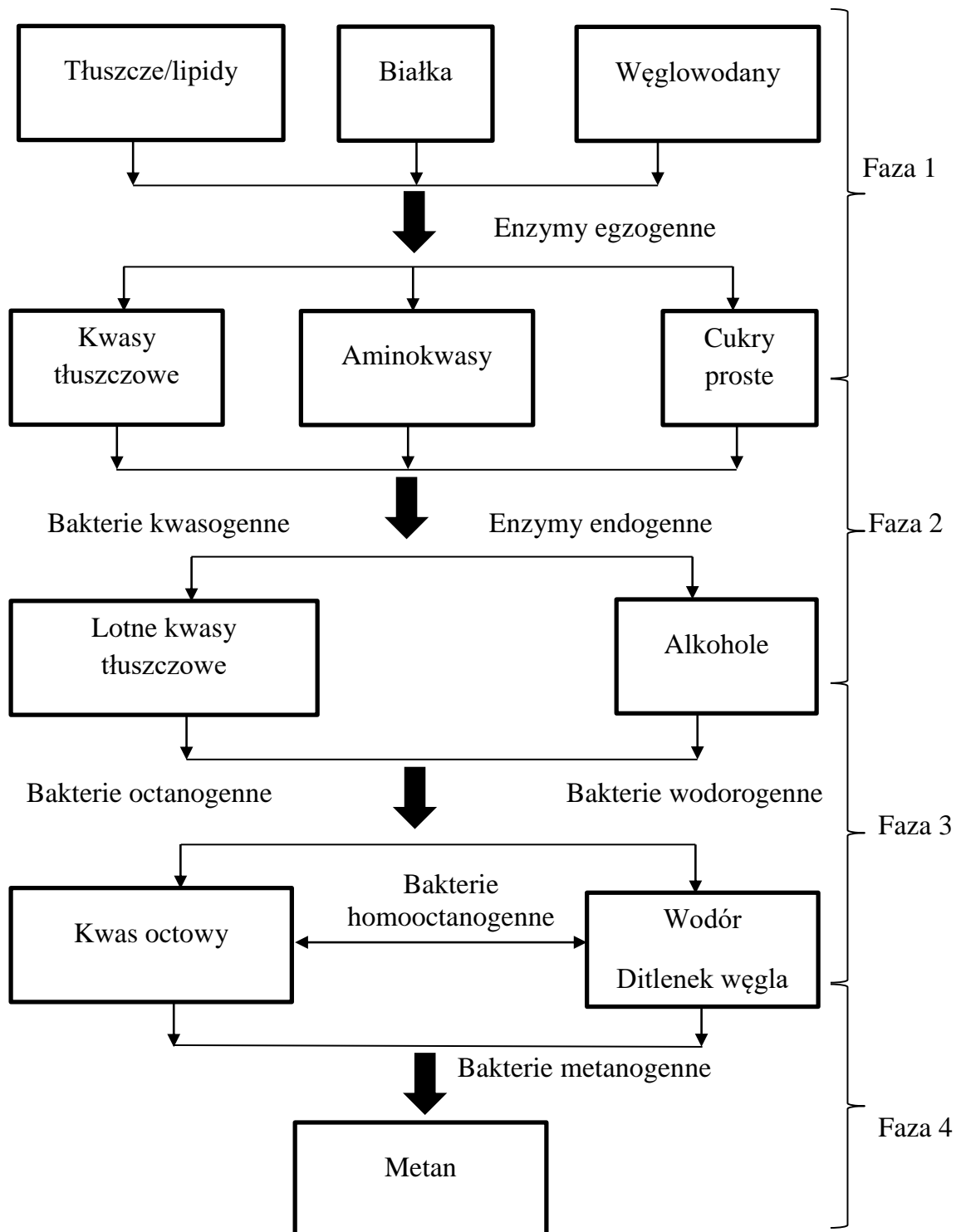
Tabela 4.5

Skład chemiczny biogazu pozyskiwanego z różnych substratów

Składnik	Jednostka	Odpady z gospodarstw domowych	Osad z oczyszczalni ścieków	Biomasa rolnicza	Odpady z przemysłu rolno-spożywczego
Metan CH ₄	% obj.	50-60	60-75	60-75	68
Ditlenek węgla CO ₂		34-38	19-33	19-33	26
Azot N ₂		0-5	0-1	0-1	b.d.
Tlen O ₂		0-1	<0,5	<0,5	b.d.
Woda H ₂ O (w 40°C)		6	6	6	6
Siarkowódór H ₂ S	mg/m ³	100-900	1000-4000	3000-10 000	100
Amoniak NH ₃		b.d.	b.d.	50-100	400

b.d. – brak danych

Schemat procesu fermentacji metanowej przedstawiono na rysunku 4.3 [214].



Faza 1 – hydrolizy
 Faza 2 – kwasogenezy
 Faza 3 – octanogenezy
 Faza 4 – metanogenezy

Rys. 4.3. Schemat procesu fermentacji metanowej
 Fig. 4.3. Scheme of the anaerobic digestion

W pierwszym etapie złożone związki organiczne, takie jak białka, tłuszcze i węglowodany, rozkładane są do związków prostych, tj. cukrów prostych, aminokwasów i kwasów tłuszczowych [66, 295, 507]. Proces ten zachodzi przy udziale enzymów wytwarzanych przez bakterie hydrolityczne [214]. Należy jednak mieć na uwadze, że czas rozkładu zależy od tego, jaki związek jest poddawany temu rozkładowi. Na przykład hydroliza węglowodanów zachodzi w ciągu kilku pierwszych godzin, natomiast hydroliza białek i tłuszczów może trwać nawet kilka dni [100]. Poza tym stwierdzono, że biomasa zawierająca więcej hemicelulozy niż celulozy wykazuje większą zdolność do hydrolizy.

Kolejnym etapem procesu fermentacji metanowej jest kwasogeneza. Jej efektem jest przekształcenie produktów hydrolizy do kwasów organicznych (np. octowego, mrówkowego, masłowego i propionowego), alkoholi (etylowego i metylowego), amin, aldehydów, ditlenku węgla i wodoru [46].

Trzeci etap procesu fermentacji metanowej stanowi octanogeneza. W etapie tym, produkty kwasogenezy, etanoli oraz lotne kwasy tłuszczowe są przetwarzane do octanów oraz ditlenku węgla i wodoru.

W czwartym, ostatnim etapie procesu fermentacji zachodzi metanogeneza. W tej fazie większość metanu produkowana jest w wyniku przekształcania octanów i alkoholi.

Wszystkie etapy zachodzą prawidłowo, gdy spełnione są optymalne warunki oraz parametry procesu. Do najważniejszych z nich zalicza się temperaturę, pH, zawartość składników pokarmowych i stosunek C/N oraz występowanie inhibitorów.

W tabeli 4.6 przedstawiono parametry prowadzenia fermentacji [69, 134, 135, 232].

Każdy rodzaj bakterii uczestniczący w procesie fermentacji charakteryzuje się innym optimum temperaturowym, w którym funkcjonuje. W związku z tym rozróżnia się fermentację psychrofilną (20-25°C), mezofilną (35-37°C) i termofilną (55-60°C) [206]. Analizując wpływ temperatury na proces fermentacji metanowej, należy stwierdzić, że jej wzrost pozytywnie wpływa na aktywność metaboliczną mikroorganizmów i stabilność oraz wydajność produkcji metanu [19, 41, 97, 229, 260, 348]. Jednakże należy mieć na względzie, że proces termofilny jest bardzo trudny do kontroli i jest bardziej energochłonny, a wahania temperatury procesu fermentacji wpływają negatywnie na produkcję metanu [106]. Z tego względu większość instalacji biogazowych na świecie pracuje przy wykorzystaniu technologii mezofilnych [447].

Tabela 4.6

Parametry prowadzenia procesu fermentacji metanowej

Parametr	Optymalne warunki procesu, °C	Zakres aktywności bakterii:	Warunki najczęściej utrzymywane, °C
Temperatura	20-25	psychrofilnych	30-40
	35-37	mezofilnych	
	55-60	termofilnych	
pH	4,5-6,3	hydrolizujących i kwasotwórczych	6,5-7,5
	6,8-7,5	octanogennych i metanogennych	
Stosunek C/N	10-30	dla wszystkich bakterii	10-30

Odczyn pH jest jednym z najważniejszych parametrów procesowych wpływających na proces fermentacji metanowej. Optymalny zakres pH dla bakterii hydrolizujących i kwasotwórczych wynosi 4,5-6,3. Według niektórych autorów jest on nieco węższy – 5,5-6,5 [194], natomiast bakterie octanogenne i metanogenne wykazują optymalny wzrost w zakresie pH 6,8-7,5. To rozróżnienie optymalnych wartości pH dla różnych grup mikroorganizmów spowodowało, że bardzo często proces fermentacji metanowej jest projektowany jako dwuzbiornikowy, gdzie w jednym zbiorniku jest realizowana faza kwasotwórcza, a w drugim metanogenna [23].

Do prawidłowej realizacji procesu fermentacji, w szczególności prawidłowego wzrostu i rozwoju mikroorganizmów, konieczne jest dostarczenie niezbędnych mikro- i makroelementów [102]. W tym znaczeniu najważniejszym parametrem jest stosunek węgla do azotu (C/N). Zbyt wysoka wartość C/N może powodować niecałkowitą przemianę węgla przez mikroorganizmy, zbyt niska – powstawanie toksycznego amoniaku [205]. Optymalna wartość stosunku C/N wynosi 10-30 [335]. Substraty, które charakteryzują się wskaźnikiem C/N w tym zakresie, są w stanie w pełni zaspokoić potrzeby odżywcze organizmów. W tabeli 4.7 przedstawiono wartości C/N dla różnych substratów wynikające z ich składu elementarnego [159].

Tabela 4.7

Wartości C/N różnych substratów

Materiał	C/N	Materiał	C/N
Gnojówka	16-25	Obornik drobiowy	5-15
Obornik świński	6-14	Obornik owczy	30-33
Obornik koński	20-25	Odpady kuchenne	25-29
Odpady z owoców i warzyw	7-35	Odpady żywnościowe	7-35
Łupiny orzechowe	3-17	Odpady zbożowe	16-40
Odpady zielone	12-16	Lucerna	12-17
Odpady poubojowe	22-37	Kozi obornik	10-17
Trawa ryżowa	51-67	Słoma pszeniczna	50-150
Wytłoki z trzciny cukrowej	140- 150	Odpady z uprawy kukurydzy (kolby, trawa)	50-56
Słoma owsa	48-50	Buraki cukrowe	35-40
Opadłe liście drzew	50-53	Wodorosty	7-79
Głony	75-100	Pył drzewny	200-
Ziemniaki	35-60		500

Analizując dane zamieszczone w powyższej tabeli, należy zwrócić uwagę na szeroki zakres wartości C/N dla różnych substratów. Duża część z nich charakteryzuje się wartościami dalece odbiegającymi od wartości optymalnej. Z tego względu powszechne jest stosowanie procesu kofermentacji, gdzie miesza się substraty bogate w azot (np. odpady z hodowli zwierząt) z biomasą bogatą w węgiel (np. odpady z produkcji rolnej, odpady z przemysłu drzewnego itd.) [84, 152, 493]. W pracy [313] przedstawiono wyniki badań procesu fermentacji metanowej mieszanki odchodów trzody chlewnej z gliceryną. Strumień pozyskanego metanu był o 125% wyższy w porównaniu z sytuacją, w której fermentacji poddawano tylko odpady hodowlane. Bardzo często stosuje się mieszaninę większej liczby substratów. W pracach [118, 265] opisano wyniki badań procesu fermentacji metanowej mieszaniny roślin energetycznych, odpadów z hodowli bydła oraz odpadów z produkcji owocowo-warzywnej. Wyniki pokazały, że dzięki zastosowaniu trzyskładnikowego substratu uzyskuje się ponad 90-procentowe zwiększenie produkcji metanu w stosunku do mieszania dwuskładnikowego (tylko rośliny energetyczne z odpadami z hodowli bydła).

Generalnie należy zatem uznać, że dzięki takiemu zabiegowi uzyskuje się wyższą wydajność produkcji biogazu w porównaniu z fermentacją jednego substratu. W tabeli 4.8 przedstawiono przykładowe wartości uzyskiwanych wydajności produkcji metanu w procesie kofermentacji metanowej [55, 134, 284, 381].

Tabela 4.8

Porównanie fermentacji i kofermentacji metanowej różnych substratów; fermentacja mezofilna (37°C)

Substrat (mieszanka substratów)	Wskaźnik produkcji metanu, dm ³ /g substratu
Odpady z produkcji ziemniaków i odpady z hodowli trzody chlewnej	0,42
Odpady z hodowli trzody chlewnej	0,40
Odpady z hodowli bydła i odpady rybne	0,36
Odpady z hodowli bydła i odpady browarnicze	0,30
Odpady z hodowli bydła	0,28
Odpady z hodowli bydła i odpady mleczarskie	0,26
Odpady z produkcji ziemniaków i odpady poubojowe	0,24
Odpady z hodowli bydła i odpady z produkcji owocowo-warzywnej	0,22
Odpady z hodowli bydła i odpady z hodowli drobiu	0,13

Innym sposobem na zwiększenie produktywności procesu fermentacji metanowej jest wstępna obróbka (w głównej mierze lignocelulozowego) materiału poddawanego procesowi. Beztlenowy rozkład biomasy lignocelulozowej limitowany jest głównie szybkością i efektywnością pierwszej – hydrolitycznej fazy fermentacji metanowej [285]. Aby temu przeciwdziałać, stosuje się fizyczne, chemiczne, biologiczne i hybrydowe metody wstępnej obróbki substratów [507]. Do metod fizycznych zalicza się obróbkę mechaniczną oraz cieplną. Wśród metod obróbki mechanicznej wymienia się mikronizację, obróbkę ultradźwiękami i obróbkę za pomocą mikrofal. Dzięki mikronizacji uzyskuje się zwiększenie powierzchni aktywnej biomasy, co skutkuje lepszym prefermentowaniem biomasy oraz zwiększeniem uzysku metanu w biogazie [216]. W pracy [360] przedstawiono wyniki badań wpływu procesu rozdrabniania biomasy w mieszalniku o dużej sile ścinania na efektywność fermentacji metanowej. Autorzy pokazali, że dzięki temu zabiegowi można uzyskać zwiększenie produkcji

metanu o 31%. Z kolei w pracy [245] badano wpływ zastosowania mielenia biomasy w młynie kulowym na parametry fermentacji metanowej. W tym przypadku uzyskano niemal 10-procentowy wzrost produkcji metanu.

Celem obróbki cieplnej, oprócz zwiększenia powierzchni aktywnej biomasy, jest jej wstępna hydroliza, co sprzyja uzyskowi biogazu. Do metod obróbki cieplnej zalicza się metodę „wybuchu parowego” (z ang. *steam explosion*) oraz ekstruzję. Wybuch parowy jest procesem hydrotermalnym, polegającym na poddaniu biomasy działaniu wysokiej temperatury (do 260°C) i ciśnienia (do 5 MPa), a następnie „wybuchowemu” rozluźnianiu (powrót do ciśnienia atmosferycznego). W pracy [12] badano wpływ procesu wybuchu parowego na uzysk biogazu. Stwierdzono, że taka wstępna obróbka pozwala na zwiększenie ilości produkowanego metanu z 70 do 320 dm³/kg substratu. Z kolei Hjorth ze współpracownikami [167] badali wpływ ekstruzji, czyli procesu, który polega na poddaniu materiału działaniu sił ściskających i tnących, powstających wskutek obrotu ślimaka, a następnie przejściu przez odpowiednią dyszę, wskutek czego biomasa ekspanduje, na proces fermentacji metanowej. Wyniki pokazały, że ekstruzja pozwala na zwiększenie uzysku metanu z 18% do 70%.

Wśród metod obróbki chemicznej wyróżnia się następujące metody: alkaliczną oraz kwasową obróbkę wstępną. Pod wpływem kwasów i zasad następuje wstępna hydroliza biomasy, co zwiększa wydajność wytwarzania biogazu. W pracy [247] badano wpływ alkalicznej obróbki wstępnej na efektywność procesu hydrolizy jako etapu wstępnego procesu fermentacji metanowej. Wskazano, że zastosowanie wodorotlenku potasu KOH pozwala na uzyskanie ponad 92-procentowego stopnia przereagowania substratów w procesie hydrolizy. Podobny pozytywny efekt uzyskali autorzy pracy [204], stosując chlorek sodu NaCl.

W metodzie obróbki biologicznej do hydrolizy i depolimeryzacji biomasy lignocelulozowej wykorzystywane są bakterie, grzyby oraz produkowane przez nie enzymy. Dla przykładu w pracy [171] pokazano, że obniżenie zawartości celulozy o 35,4% i hemicelulozy o 27,2% na skutek obróbki biologicznej, pozwala na zwiększenie udziału metanu w biogazie o 66,3%. Obróbka z wykorzystaniem grzybów prowadzi jedynie do degradacji ligniny oraz hemicelulozy, z kolei bakterie nie trawią praktycznie w ogóle ligniny. Należy poza tym zwrócić uwagę, że w przypadku stosowania enzymów przyrost uzysku biogazu jest niewielki, a koszt ich zakupu znaczny. To skutecznie ogranicza ich używanie w biogazowniach [520].

Hybrydowe metody obróbki wstępnej substratów przeznaczonych do fermentacji metanowej stanowią kombinacje metod termicznych, chemicznych i biologicznych.

W pracy [343] przedstawiono wyniki badań wpływu mielenia i dodatku wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na efektywność procesu fermentacji metanowej. Autorzy stwierdzili, że kombinacja metod chemicznej i termicznej pozwala na zwiększenie uzysku metanu o 315%.

Efektywność procesu fermentacji metanowej może być niestety skutecznie obniżana przez działanie inhibitorów. Są one substancjami, które przy niewielkim stężeniu mogą hamować proces fermentacji i działać toksycznie na bakterie fermentacyjne. W tabeli 4.9 przedstawiono główne inhibitory procesu fermentacji metanowej wraz z ich szkodliwymi stężeniami.

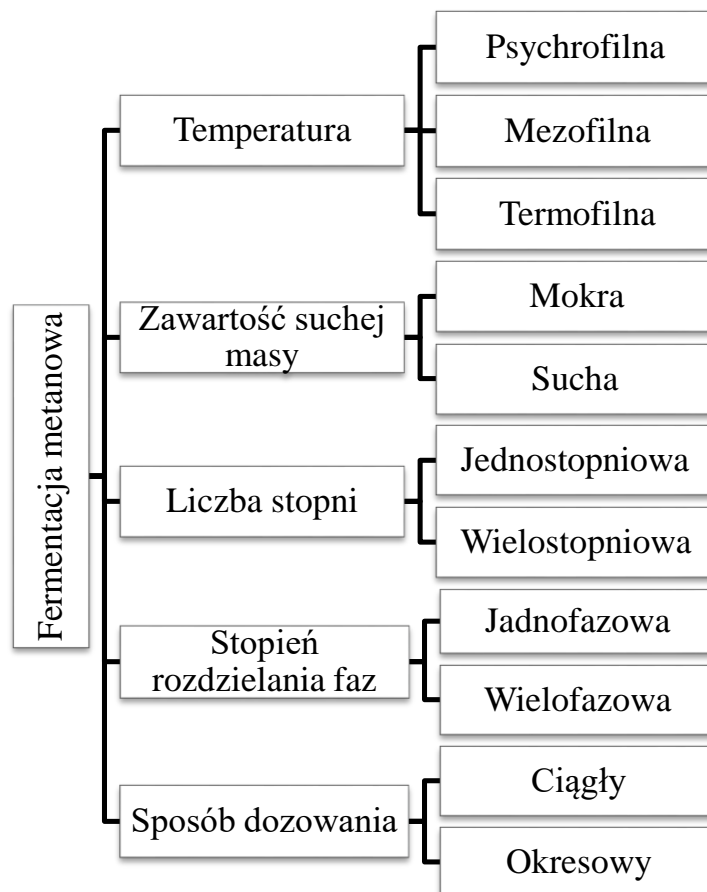
Tabela 4.9

Główne inhibitory procesu fermentacji metanowej i ich dopuszczalne stężenia

Inhibitor	Stężenie	Źródło
Amoniak	Od $4000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NH}_3$	[16]
Siarkowodór	Od $50 \text{ mg/dm}^3 \text{ H}_2\text{S}$	[314]
Metale ciężkie (w formie wolnych jonów)	Ni od 10 mg/dm^3 Cu od 40 mg/dm^3 Cr od 130 mg/dm^3 Pb od 340 mg/dm^3 Zn od 400 mg/dm^3	[195]

Amoniak (NH_3) powstaje w wyniku degradacji substancji azotowych, przede wszystkim białek i mocznika [73, 202]. Niektórzy autorzy twierdzą, że ilość powstałego amoniaku jest znacznie wyższa w przypadku procesu termofilnego niż mezofilnego [164]. Podobne zależności dotyczą siarkowodoru (H_2S). Warto dodać, że w procesie fermentacji może dochodzić do wzajemnych oddziaływań między inhibitorami, np. siarkowodór łączy się z metalami ciężkimi, powodując ich neutralizację [195].

Proces fermentacji metanowej jest realizowany w komorach fermentacyjnych. Rozwiązania technologiczne można podzielić według różnych kryteriów: zawartość suchej masy, temperatura, liczba stopni procesu, sposób dozowania substratów czy stopień rozdzielania poszczególnych faz procesu fermentacji. Na rysunku 4.4 pokazano szczegółowy podział technologii produkcji biogazu według różnych kryteriów.



Rys. 4.4. Klasyfikacja technologii produkcji biogazu
 Fig. 4.4. Classification of biogas production technology

W procesie fermentacji metanowej biomasy wykorzystuje się trzy główne typy reaktorów: porcjowe (z ang. *Anaerobic sequencing batch reactor, ASBR*), ciągłe z idealnym wymieszaniem (z ang. *Continuous stirred tank reactors, CSTR*), z przepływem tłokowym (z ang. *Anaerobic plug-flow reactors, APFR*) [260]. Każdy z typów reaktora ma swoje wady i zalety. Powszechnie uznaje się, że systemy dwuetapowe charakteryzują się bardziej stabilną pracą od reaktorów jednoetapowych, a reaktory o działaniu ciągłym dają możliwość uzyskania większej ilości metanu z każdej tony substratu [92]. W tabeli 4.10 przedstawiono podstawowe informacje o wybranych przykładach instalacji biogazowych przetwarzających biomasę.

Tabela 4.10

Fermentacja metanowa biomasy lignocelulozowej i wybranych odpadów

Substrat	Stosowana metoda obróbki wstępnej	Temperatura procesu, °C	Liczba etapów	Typ reaktora	Produkcja metanu, dm ³ /g substratu	Źródło
Słoma ryżowa	Mielenie (8 mm)	37	1	ASBR	0,1783	[150]
Słoma kukurydziana	Mielenie (20-30 mm) i dodatek 3% H ₂ O ₂	37	1	ASBR	0,2167	[394]
Słoma pszeniczna	Mielenie (16 mm) i dodatek 5% NaOH	37	1	ASBR	0,2960	[80]
Zwiędłe liście	Mielenie (9 mm) i dodatek 5% NaOH	37	1	ASBR	0,0820	[521]
Łodygi szparagów	Mielenie (0,28-0,45 mm) i dodatek 6% NaOH	35	1	ASBR	0,2423	[76]
Odpady zielone ogrodowe zmieszane	Mielenie (12,7 mm) i biologiczna obróbka wstępna przy użyciu grzybów	37	1	ASBR	0,0446	[514]
Odpady żywnościowe i odpady z hodowli bydła	Ultradźwięki	36	1	CSTR	0,6030	[263]
Odpady z produkcji owocowo-warzywnej	Mielenie (10 mm)	35	2	ASBR	0,3300	[127]
Odpady żywnościowe	Kwasowa obróbka wstępna	55	3	ASBR	0,2230	[206]
Fracja organiczna odpadów komunalnych	Biologiczna obróbka wstępna przy użyciu bakterii	55	1	ASBR	0,7110	[163]

cd. tabeli 4.10

Odpady z hodowli drobiu	Biologiczna obróbka wstępna przy użyciu bakterii	55	1	ASBR	0,1950	[1]
Odpady z hodowli drobiu i odpady rolnicze	Biologiczna obróbka wstępna przy użyciu bakterii	55	1	ASBR	0,6950	[2]

4.1.3. Fermentacja alkoholowa

Produkcja etanolu na drodze fermentacji alkoholowej jest procesem mikrobiologicznym, w którym złożona materia organiczna jest przekształcana do związków prostych (I faza), które w II fazie rozkładane są do etanolu i ditlenku węgla [188]. Bioetanol jest otrzymywany z produktów roślinnych zawierających cukry (trzcina cukrowa, pszenica, buraki, owoce, sok palmowy itp.) bądź skrobię (pszenica, jęczmień, ryż, kukurydza, ziemniaki, maniok itp.) i stanowi tzw. biopaliwo I generacji [354]. W tabeli 4.11 przedstawiono porównanie właściwości bioetanolu z olejem napędowym, skupiając się na parametrach związanych z wykorzystaniem tego paliwa w silnikach [271, 416].

Tabela 4.11

Typowe właściwości fizyczno-chemiczne oleju napędowego i etanolu

Właściwość	Jednostka	Etanol	Olej napędowy
Gęstość	kg/dm ³	0,789	0,74-0,86
Wartość opałowa	MJ/dm ³	23,0	35,6-38,4
Temperatura mętnienia	°C	>8,0	-9,0
Temperatura zapłonu	°C	13,5	76,0
Współczynnik lepkości dynamicznej	mPa·s	1,2	3,0
Zawartość siarki	ppm	-	1,0-10,0
Liczba cetanowa	-	5,0-8,0	48,0
Temperatura wrzenia	°C	78,0	124,0-330,0
Masa cząsteczkowa	kg/mol	46,0	190,0
Ciepło parowania	kcal/kg	204,0	232,0

Przy analizie danych przedstawionych w powyższej tabeli na szczególną uwagę zasługują bardzo korzystne cechy bioetanolu, jakimi są mniejsza lepkość i brak zawartości siarki. Za główne wady należy uznać niską liczbę cetanową i niższą od oleju napędowego wartość opałową.

Stosując inne substraty, np. odpady lignocelulozowe, produkuje się tzw. biopaliwo II generacji. W tabeli 4.12 przedstawiono najważniejsze surowce węglowodanowe stosowane do produkcji bioetanolu w różnych krajach świata [147].

Tabela 4.12

Wykaz surowców stosowanych w światowej produkcji bioetanolu

Kraj	Dominujący surowiec
Brazylia	Sok i melasa z trzciny
Stany Zjednoczone	Kukurydza (90%), pszenica, sorgo, serwatka
Kanada	Kukurydza (73%), pszenica (17%), jęczmień (3%), lignoceluloza (7%)
Francja	Buraki cukrowe, melasa buraczana, pszenica, owoce, topinambur
Chiny	Kukurydza, trzcina cukrowa
Indie	Melasa z trzciny cukrowej
Rosja	Zboża, melasa buraczana, owoce
Niemcy	Zboża i ziemniaki
Hiszpania	Zboże (głównie jęczmień), melasa buraczana, owoce
Polska	Zboża (82%), ziemniaki (3%), melasa buraczana (15%)
Tajlandia	Maniok, trzcina cukrowa, ryż

Analizując dane przedstawione w powyższej tabeli, należy podkreślić, że główną bazą surowcową do produkcji bioetanolu są kukurydza i trzcina cukrowa. W tabeli 4.13 przedstawiono wskaźniki wydajności etanolu dla tych substratów.

Tabela 4.13

Porównanie wskaźników wydajności etanolu w procesie fermentacji z trzciny cukrowej i kukurydzy

Wskaźnik	Kukurydza	Trzcina cukrowa
Plon, t/ha	12	80-100
Wydajność bioetanolu, dm ³ /ha	2750	7750
Typowy czas fermentacji, h	40	6-10
Średni stopień konwersji masy organicznej podczas fermentacji, %	89	92

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost liczby prac naukowo-badawczych poświęconych fermentacji alkoholowej surowców lignocelulozowych [272, 416]. Aby skomercjalizować produkcję biopaliw II generacji z odpadów lignocelulozowych, należy rozwijać metody wstępnej obróbki tej biomasy [370]. Metody te są podobne to

tych, które stosowane są w procesie fermentacji metanowej. Wyróżnia się zatem metody chemiczne (obróbka z wykorzystaniem zasad, kwasów, cieczy jonowych, rozpuszczalników organicznych), fizyczne (hydrotermiczne, mikrofalowe i metody wybuchu parowego), biologiczne (przy użyciu grzybów i bakterii) oraz hybrydowe [96, 230, 347].

Sposoby wstępnej obróbki z wykorzystaniem zasad obejmują metody, w których używa się głównie NaOH o różnym stężeniu wynoszącym od 0,5% [412] do 15% [63], Na₂CO₃ o stężeniu od 5% [301] do 11% [498], a także mieszaniny NaOH i H₂O₂ [241].

Zaletą obróbki alkaliami jest to, że celuloza zawarta w biomase staje się bardziej dostępna dla enzymów [228]. Prowadzenie procesu nie wymaga szczególnych warunków, ponieważ reakcja może zachodzić w temperaturze pokojowej. Obróbka alkaliami nie powoduje tak dużej degradacji cukrów, jak obróbka kwasem, dlatego bardziej polecana jest w procesach produkcji etanolu z odpadów rolnych niż z drewna [372].

Zastosowanie kwasów pozwala na zwiększenie rozpuszczalności hemicelulozy i ligniny, a w przypadku zastosowania stężonych kwasów możliwa jest też hydroliza celulozy. Sposoby obróbki kwasowej obejmują głównie metody wykorzystujące H₂SO₄ o różnym stężeniu [225, 496]. Metody te są znacznie bardziej skuteczne od takich, w których stosowane są alkalia. Zaletą używania kwasów stężonych jest brak konieczności zastosowania temperatur wyższych niż 160°C. Wadą w tym przypadku jest powstawanie produktów ubocznych takich jak fenole, które przeszkadzają w dalszej biochemicznej obróbce biomasy. Negatywnym aspektem w tym przypadku jest też pojawienie się ryzyka korozji sprzętu i konieczność odzyskania kwasu w celu obniżenia kosztów procesu [70]. Za tanią i efektywną metodę obróbki biomasy uważa się stosowanie kwasów rozcieńczonych. Podwyższona temperatura procesu i niskie stężenie kwasu mogą zapewnić szybkie i niemal 100-procentowe usunięcie hemicelulozy [492].

Ciecze jonowe są rozpuszczalnikami organicznymi niewykazującymi negatywnego oddziaływania na środowisko. Celem ich stosowania w obróbce wstępnej biomasy jest oddzielenie ligniny od celulozy oraz zmiana struktury celulozy z silnie krystalicznej na amorficzną (bezpostaciową). Umożliwia to łatwiejszy dostęp do łańcuchów wielocukru enzymów, które w kolejnym etapie produkcji bioetanolu hydrolizują wiązania, powodując rozpad celulozy do cukrów prostych i dwucukrów. Niewątpliwą zaletą cieczy jonowych jest możliwość ich odzysku po obróbce wstępnej i ponowne wykorzystanie [45]. Do najpopularniejszych cieczy jonowych używanych do obróbki

wstępnej zalicza się chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, tzw. BMIM[Cl] [291, 373], oraz politlenek etylenu (PEG, z ang. *Polyethylene glycol*) [373]. Dodatek BMIM[Cl] powoduje, że początkowa szybkość hydrolizy enzymatycznej i wydajność procesu wstępnej obróbki celulozy wzrastają odpowiednio 50- i 2-krotnie w porównaniu z procesem, w którym nie zastosowano cieczy jonowych [91].

Obiecującą i bardzo efektywną metodą obróbki wstępnej materiałów lignocelulozowych jest ich rozkład z użyciem rozpuszczalników organicznych (z ang. *organosolv pretreatment*) w czystej postaci lub w formach uwodnionych (metanol, etanol, aceton, glikol etylenowy, glicerol, etery, fenole, ketony) [224] w wysokiej temperaturze (100–250°C). Reakcję można przeprowadzać z użyciem katalizatorów w postaci kwasów nieorganicznych (np. kwas siarkowy H₂SO₄) lub kwasów organicznych (np. szczawiowy), które ułatwiają rozpuszczenie hemicelulozy i ekstrakcję ligniny [404]. Dużą zaletą tej metody w porównaniu z innymi metodami wstępnej obróbki biomasy jest odzysk relatywnie czystej ligniny jako produktu ubocznego [257, 482]. Co więcej, po zakończeniu procesu rozpuszczalniki organiczne można łatwo odzyskać przez destylację, a następnie zawrócić do procesu. Pozwala to na zmniejszenie kosztów obróbki biomasy [522]. Niewątpliwą zaletą tej metody jest również fakt, że nie wymaga szczególnego rozdrobnienia surowca, zatem oszczędza się energię potrzebną na obróbkę mechaniczną [523]. Podstawową wadą tej metody jest konieczność stosowania zbiorników zamkniętych. Jest to spowodowane tym, że używane w procesie lotne ciecze organiczne są poddawane wysokim temperaturom [8].

Wśród fizycznych metod wstępnej obróbki najbardziej opłacalna jest opisywana wcześniej metoda wybuchu parowego [258]. Wysoka temperatura tego procesu zapewnia degradację hemicelulozy i transformację ligniny [32]. Metoda ta jest bardziej efektywna od klasycznej mechanicznej obróbki biomasy lignocelulozowej [227].

Do biologicznej obróbki wykorzystywane są grzyby, które mają zdolność degradacji ligniny dzięki produkcji enzymów, np. peroksydazy ligninowej [435], oraz bakterie beztlenowe, głównie z rodzaju *Clostridium* [380]. Zalety stosowania biologicznej metody degradacji materiałów lignocelulozowych to niewielkie zużycie energii i niski koszt procesu ze względu na brak konieczności zakupu środków chemicznych i specjalnej aparatury. Jednak wymóg przestrzegania odpowiednich warunków procesu, wykorzystanie dużej powierzchni oraz czas trwania obróbki, wynoszący przeważnie 10–14 dni, sprawiają, że metoda jest mało atrakcyjna dla

przemysłu w kontekście zastosowania jej jako jedyne go sposobu obróbki wstępnej [380].

Metody hybrydowe stanowią połączenie dwóch lub więcej metod w celu minimalizacji wad poszczególnych z nich. Na przykład połączenie czasochłonnej metody biologicznej przy użyciu grzybów z alkaliczną lub kwasową obróbką wstępną pozwala na skrócenie czasu prowadzenia procesu [379].

Komercyjne rozwiązania prowadzenia fermentacji alkoholowej obejmują następujące typy procesów [499]:

1. Rozdzielne prowadzenie hydrolizy i fermentacji (z ang. *SHF – separate hydrolysis and fermentation*).
2. Rozdzielne prowadzenie hydrolizy i kofermentacji (z ang. *SHCF – separate hydrolysis and cofermentation*).
3. Jednoczesne prowadzenie procesów scukrzania i fermentacji (z ang. *SSF – simultaneous saccharification and fermentation*).
4. Jednoczesne prowadzenie procesów scukrzania i kofermentacji (z ang. *SSCF – simultaneous saccharification and cofermentation*).
5. Jednoczesne prowadzenie procesów scukrzania, filtracji i kofermentacji (z ang. *SSFF – simultaneous saccharification, filtration and fermentation*).

Wszystkie wymienione układy technologiczne mogą zakładać prowadzenie procesu w sposób ciągły (z ang. *continuous*), okresowy (z ang. *batch*) i okresowy z dozowaniem pożywki (z ang. *fed-batch*) [75]. W tabeli 4.14 przedstawiono cechy charakterystyczne poszczególnych procesów.

Porównanie technologii produkcji bioetanolu
Comparison of bioethanol production technologies

Technologia	Zalety	Wady	Typ	Udział bioetanolu, %	Źródło
SHF	Procesy mogą przebiegać w optymalnych warunkach	Ryzyko zahamowania tworzenia produktu końcowego podczas hydrolizy	Okresowy	20,6	[24]
SHCF	Możliwa jednoczesna konwersja heksozy i pentozy	Potrzeba stosowania wyspecjalizowanych szczepów bakteryjnych	Okresowy z dozowaniem pożywki	53,3	[119]
SSF	Wysoki udział bioetanolu Niskie zapotrzebowanie na enzymy	Wysokie zapotrzebowania na energię Wymagany kompromis pomiędzy optymalnymi warunkami reakcji enzymatycznej i wzrostu bakterii	Ciągły	69,1	[196]
			Okresowy	55,5	[240]
SSFF	Zarówno hydroliza, jak i fermentacja mogą przebiegać w optymalnych warunkach	-	Okresowy	85,0	[178]
SSCF	Możliwa jednoczesna konwersja heksozy i pentozy Krótki czas procesu Niskie koszty produkcji	Potrzeba stosowania wyspecjalizowanych szczepów bakteryjnych	Okresowy z dozowaniem pożywki	75,0	[210]

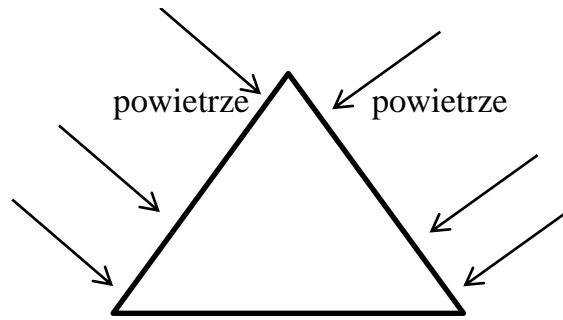
4.1.4. Kompostowanie

Kompostowanie odpadów komunalnych polega na biochemicznych przemianach zawartej w nich materii organicznej przy udziale mikroorganizmów tlenowych w różnych zakresach temperatury [141, 293, 516]. Kompostowanie ma wiele zalet w stosunku do innych metod utylizacji. Wśród nich wymienia się przede wszystkim możliwość higienizacji biomasy odpadowej i odpadów, stosunkowo niski koszt oraz możliwość uzyskania użytecznego produktu [306, 336]. Kompostowanie jest metodą na recykling mikroelementów takich jak azot, fosfor i potas. Kompost w takim ujęciu może być wykorzystywany w rolnictwie i jest atrakcyjnym substytutem nawozów [439]. Powstały kompost może być także wykorzystywany jako materiał rekultywacyjny, można go też stosować w celu poprawy struktury gleb oraz zwiększenia zawartości próchnicy glebowej [156].

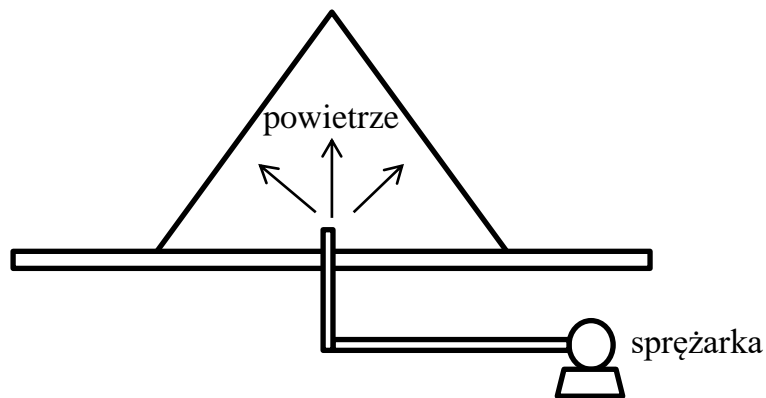
Proces kompostowania może być prowadzony w przyzmach lub w bioreaktorach [162]. Najpopularniejszym i najtańszym w budowie systemem jest kompostowanie w przyzmach o różnej wysokości (od 1 do 3 m) i szerokości (od 3 do 8 m) [333]. Rozróżnia się następujące rozwiązania techniczne:

- kompostowanie statyczne z napowietrzaniem naturalną konwekcją w przyzmię (rys. 4.5),
- kompostowanie z wymuszonym obiegiem powietrza (rys. 4.6),
- kompostowanie z odwracaniem przyzmy,
- kompostowanie z odwracaniem przyzmy i wymuszonym obiegiem powietrza.

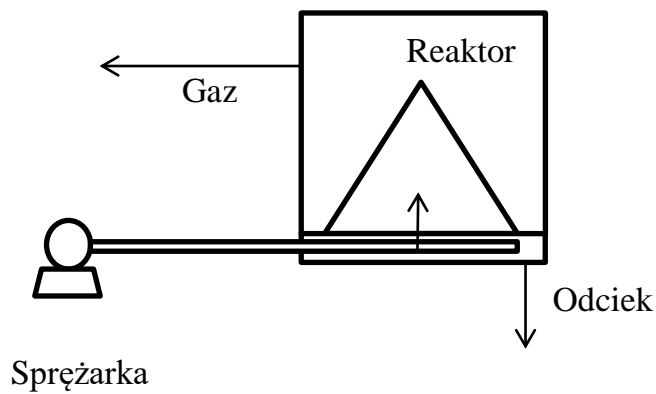
Ze względu na rozwiązania techniczne bioreaktory mogą być: pionowe, poziome, kanałowe, komorowe, kontenerowe, tunelowe, bębnowe z obracającym się bębniem. Z punktu widzenia pracy reaktory dzielą się na reaktory o pracy ciągłej i okresowej. Ze względu na przemieszczanie się biomasy w reaktorach lub brak przemieszczania dzieli się je na reaktory statyczne i dynamiczne. Przykład bioreaktora przedstawiono na rysunku 4.7.



Rys. 4.5. Kompostowanie statyczne z napowietrzaniem naturalną konwekcją w pryzmie
 Fig. 4.5. Static composting with aeration by natural convection in a pile



Rys. 4.6. Kompostowanie z wymuszonym obiegiem powietrza
 Fig. 4.6. Composting with forced air



Rys. 4.7. Kompostowanie w bioreaktorze
 Fig. 4.7. Composting in a bioreactor

W tabeli 4.15 przedstawiono przykładowe dane projektowe wybranych rozwiązań systemów kompostowania.

Tabela 4.15

Przykładowe dane projektowe wybranych rozwiązań systemów kompostowania biomasy

System	Wielkość	Skala	Uwagi	Źródło
Kompostowanie statyczne z napowietrzaniem naturalną konwekcją w pryzmie	Pryzma o masie 25 ton	Pilotowa	Francja; pryzma jest przerzucana 1 raz na kwartał	[270]
	Pryzma o objętości 1 m ³	Pilotowa	Peru; pryzma jest przerzucana 3 razy w miesiącu	[273]
	Wymiary pryzmy 5/1,2/0,5 m (dł./gł./wys.)	Pilotowa	Argentyna; proces jest zatrzymywany, jeśli stwierdza się warunki beztlenowe	[121]
Kompostowanie z wymuszonym obiegiem powietrza	Pryzma o masie 20 ton	Pilotowa	Włochy; 3-tygodniowe napowietrzaniec zas trwania procesu 8 tygodni	[88]
Kompostowanie w bioreaktorze	Reaktor o obj. 60 dm ³	Laboratoryjna	Czas napowietrzania 30 minut co 6 h	[344]

Efektywność procesu kompostowania zależy od podobnych parametrów jak proces fermentacji metanowej. Do najważniejszych czynników wpływających na ten proces zalicza się temperaturę, zawartość tlenu (tzw. natlenienie), zawartość wilgoci, pH i wartość ilorazu C/N.

Wpływ temperatury na efektywność kompostowania był poruszany w wielu pracach naukowych z tego zakresu. W [78] stwierdzono, że z punktu widzenia temperatury w procesie kompostowania wyróżnia się 4 fazy: mezofilną, termofilną, ochładzania i dojrzewania. Z kolei Lazcano i współpracownicy [236] zaproponowali 2 fazy: aktywną (termofilną) i dojrzewania z charakterystycznym spadkiem

temperatury. Udowodnili, że w temperaturze 55°C następują optymalne warunki do higienizacji wsadu poddawanego kompostowaniu. W pracach [77, 511] stwierdzono, że stan utrzymywania procesu w warunkach termofilnych powinien wynosić od 3 do 7 dni. Badania prowadzone przez Miyatakego i Iwabuchiego [279] pokazały, że optymalne warunki termofilne występowały w temperaturze 54°C. Z kolei inni autorzy [64] proponują, że najwyższą aktywność bakterii termofilnych uzyskuje się w temperaturze z zakresu 52-60°C. Co więcej, podaje się, że optymalna temperatura dla prowadzenia procesu kompostowania wynosi 40-65°C [350]. Temperatura kompostu nie może przekroczyć 60-65°C, ponieważ przekroczenie tych wartości skutkuje śmiercią mikroorganizmów biorących udział w procesie [402]. Takie warunki mogą też sprzyjać rozwojowi szkodliwych grzybów, a także mogą stanowić ryzyko samozapłonu [74].

Wśród mikroskładników niezbędnych mikroorganizmom w procesie kompostowania wyróżnia się przede wszystkim węgiel, azot, fosfor i potas [310], choć oczywiście najważniejsze są węgiel jako nośnik energii oraz azot jako budulec komórkowy [179]. Podobnie jak w przypadku fermentacji metanowej za mała zawartość azotu powoduje spowolnienie wzrostu mikroorganizmów biorących udział w kompostowaniu, co prowadzi do obniżenia zużycia dostępnego węgla. Z kolei nadmiar azotu może powodować wytworzenie szkodliwego amoniaku [176]. W pracy [489] stwierdzono, że podczas kompostowania następuje spadek stosunku C/N. Tłumaczy się to faktem, że mineralizacja azotu organicznego zachodzi znacznie wolniej niż węgla organicznego. Autorzy wskazują na różne wartości optymalnego stosunku C/N: od 20-40 [310], poprzez 25-30 [173] aż do 25-50 [321]. W celu utrzymania odpowiedniego stosunku C/N do procesu kompostowania dodaje się substratów towarzyszących takich jak zrębki drewna (C/N=463-719), słoma (C/N=37,32) czy pył drzewny (C/N=208) [101, 346, 510]. Dodatki te mają również znaczenie z punktu widzenia wzrostu porowatości poddawanego kompostowaniu złoża, co sprzyja lepszemu napowietrzeniu i zwiększeniu efektywności produkcji kompostu [506]. Odpowiednie napowietrzenie podnosi jakość kompostu oraz sprzyja aktywności metabolicznej mikroorganizmów [128]. Część badaczy stwierdziła również, że odpowiedni poziom zawartości tlenu ułatwia utrzymanie termofilnych warunków prowadzenia procesu [342]. Optymalny zakres napowietrzania zależy od materiału poddawanego kompostowaniu i zastosowanej technologii [519]. W tabeli 4.16 przedstawiono rekomendowane wartości strumienia gazu napowietrzającego dla różnych substratów.

Tabela 4.16

Rekomendowane wartości gazu napowietrzającego różnych substratów według różnych autorów

Substrat (mieszanka) poddawany kompostowaniu	Strumień tlenu, $\text{dm}^3/\text{min} \cdot \text{kg}_{\text{substratu}}$	Źródło
Mieszanka odpadów z hodowli drobiu i trawy pszenicznej	0,43-054	[322]
Osady ściekowe	0,2-15.37	[497]
Odpady kuchenne	0,2	[508]
Odpady z hodowli trzody chlewnej	4,0	[509]
Mieszanka odpadów z hodowli trzody chlewnej i słomy pszenicznej	11,0	[488]
Odpady komunalne	0,05-0,5	[98, 341]
Odpady z produkcji owocowo-warzywnej	0,62	[23]

Istnieje wymowny związek pomiędzy ilością tlenu użytego do napowietrzania a wartością pH, wysokie stężenie tlenu sprzyja bowiem utrzymywaniu niskiego stężenia kwasów organicznych, co powoduje wzrost pH. W pracy [79] stwierdzono, że optymalny zakres pH dla procesu kompostowania wynosi 7-8. Co więcej, w [508] zauważono, że w zakresie pH 7,5-8,5 panują optymalne warunki do metabolizmu mikroorganizmów tlenowych. Inni autorzy wskazywali na inne zakresy: od 5,5-8,0 [78], poprzez 6,0-8,5 [158] aż do 8,0-8,5 [191]. Najpopularniejszą metodą podniesienia pH do wartości optymalnych jest dodatek związków alkalicznych, jak np. CaCO_3 [311]. Jednakże część autorów proponuje dodatek innych substancji, jak np. zeolity [65] czy biomasa odpadowa [191]. Ich przydatność związana jest z usuwaniem jonów, głównie amonowych NH_4^+ odpowiedzialnych za obniżanie pH.

Wśród ważnych parametrów wpływających na proces kompostowania wymienić należy także zawartość wilgoci [320]. Według autorów pracy [34] optymalna zawartość wody w substratach poddawanych kompostowaniu nie może być większa niż 50-60%. Podwyższona zawartość wilgoci obniża przede wszystkim możliwość dyfuzji tlenu, co w konsekwencji prowadzi do niedoboru tego gazu w stosunku do potrzeb mikroorganizmów. W skrajnej sytuacji kompostowanie może przekształcić się w proces beztlenowy [283].

4.2. Metody chemiczne – trans(estryfikacja) i hydrorafinacja

Celem hydrorafinacji (uwodornienia) olejów roślinnych (z ang. *HVO* – *Hydrotreated Vegetable Oil*) i zużytych tłuszczów (z ang. *UCO* – *Used Cooking Oil*) jest produkcja tzw. zielonego diesla. Z kolei estry są produktami reakcji estryfikacji kwasów z alkoholami w obecności katalizatora. Estry można też otrzymać z innych estrów w reakcji transestryfikacji, tj. wymiany reszty alkoholowej estru wyjściowego [401]. Surowcami do estryfikacji są oleje roślinne otrzymane w wyniku tłoczenia, zużyte oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce (łój, smalec) [157] oraz metanol lub etanol. Katalizator może być zasadowy (wodorotlenek sodu NaOH, wodorotlenek potasu KOH) lub kwaśny (kwas siarkowy H₂SO₄) [137]. Zastosowanie metanolu umożliwia uzyskanie korzystniejszych wskaźników ekonomicznych wytwarzania (tańszy katalizator), dzięki czemu technologia ta jest bardziej rozpowszechniona.

Spośród olejów roślinnych przeznaczonych na produkcję biopaliw mogą być stosowane te, których wskaźniki fizykochemiczne nie będą ulegały zmianie podczas procesu estryfikacji. Do takich wskaźników można zaliczyć zawartość kwasów wielonienasyconych, decydujących o stabilności oksydacyjnej oleju, przede wszystkim kwasu linolenowego, określaną na poziomie maksymalnie 12% i zawartość sumy kwasów o czterech i więcej wiązaniach nienasyconych, przyjętą na poziomie maksymalnie 1%. Większość olejów roślinnych, poza olejem lnianym, spełnia powyższe wymagania [433]. Dodatkowo, aby zmniejszyć podatność estrów na utlenianie, ograniczono liczbę jodową olejów, z których je otrzymano, do wartości maksymalnej 120 I₂/100 g. Oleje słonecznikowy i sojowy, pomimo że zawierają kwas linolenowy w stężeniu wynoszącym maksymalnie 10%, charakteryzują się wysoką liczbą jodową 120-140 I₂/100 g, co jest spowodowane dużą zawartością kwasu linolenowego, ok. dwukrotnie wyższą niż w oleju rzepakowym. Dlatego powszechnie stosuje się oleje o liczbie jodowej wynoszącej maksymalnie 120 I₂/100 g lub odmiany modyfikowane genetycznie, tzw. wysokooleinowe, zawierające głównie kwas oleinowy. Mając to na względzie, przyjmuje się, że najpopularniejszymi olejami roślinnymi do produkcji estrów metylowych są oleje rzepakowy i palmowy [434].

W wyniku procesu estryfikacji oleju rzepakowego otrzymywane są estry metylowe oleju rzepakowego (z ang. *RME* – *rapeseed methyl ester*), a oleju palmowego – estry metylowe tego oleju (z ang. *PME* – *palm methyl ester*). Zastosowanie tłuszczów zwierzęcych prowadzi do otrzymania estrów metylowych tłuszczów zwierzęcych (z ang. *FME* – *fatty methyl ester*). Wykorzystanie zużytych olei roślinnych daje szansę na otrzymanie estrów metylowych tłuszczów odpadowych (z ang. *WCOME* – *waste*

cooking oil methyl ester) [355]. Każda z tych substancji, potocznie nazywanych biodieslem, po neutralizacji, oczyszczeniu i odwadnianiu może stanowić biokomponent do paliwa podstawowego (kopalnego) bądź może – po uszlachetnieniu specjalnymi dodatkami – stanowić paliwo [252]. Wymagania dla estrów do zastosowań silnikowych zebrano w pracy [324].

Powstała w procesie gliceryna po zateżaniu może być sprzedawana jako gliceryna techniczna (80%), która ma szerokie zastosowanie między innymi w przemyśle celulozowym, syntezie barwników, nitrogliceryny, dynamitu, a także w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym.

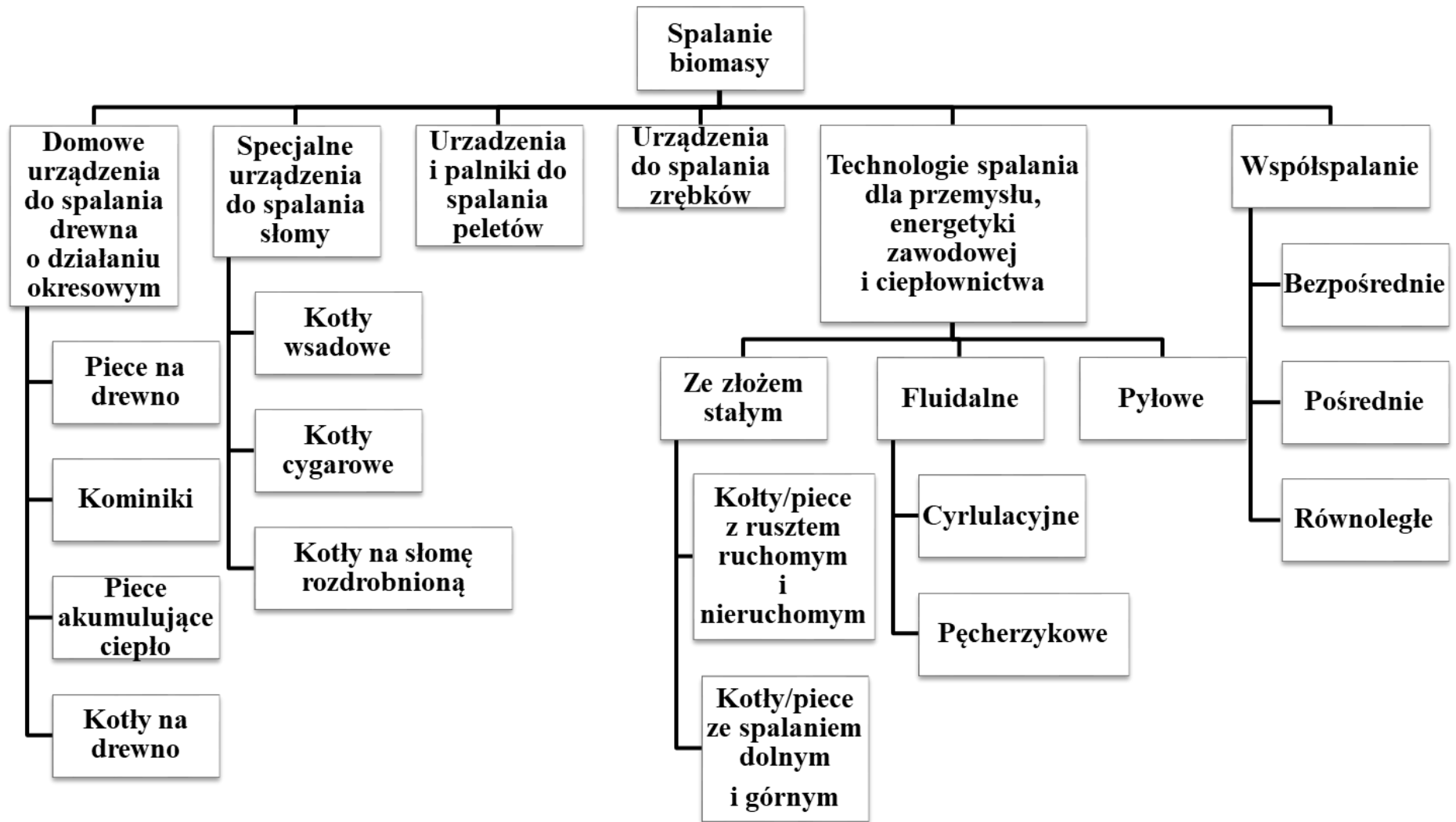
4.3. Metody termochemiczne

Wśród metod termochemicznych wyróżnia się spalanie/współspalanie, zgazowanie, pirolizę oraz upłynnianie pod wpływem redukcji wodorem. Celem tych przemian mogą być dwa zasadnicze efekty – otrzymanie ciepła lub otrzymanie paliwa w innej postaci. Przemiany termochemiczne mogą być także stosowane w celu produkcji surowców chemicznych.

4.3.1. Spalanie i współspalanie

Istnieje wiele technologii spalania i współspalania biomasy. Na rysunku 4.8 przedstawiono ich podział. Bardzo liczną grupę urządzeń stanowią domowe urządzenia do spalania drewna, a wśród nich różnego rodzaju kuchnie przydomowe, piece na drewno i kominki, które są bardzo popularne na wsiach, w małych miastach i na przedmieściach, gdzie biomasa jest szeroko dostępna, a warunki do jej gromadzenia i przechowywania są korzystne. Kolejną grupą są kotły o specjalnej konstrukcji, projektowane do spalania różnych odpadów drzewnych w formie peletów i zrębków. Bardzo ważną grupą urządzeń są specjalne kotły do spalania słomy w różnej postaci. Rozróżnia się zatem kotły wsadowe, cygarowe oraz na słomę rozdrobnioną.

Krajowa energetyka zawodowa oraz przemysłowa oparta jest na eksploatacji trzech podstawowych rodzajów kotłów: rusztowych, pyłowych i fluidalnych. Jeżeli zaś chodzi o proces współspalania, to może być on realizowany w sposób pośredni, bezpośredni i równoległy.



Rys. 4.8. Sposoby spalania biomasy

Fig. 4.8. Methods of the biomass combustion

4.3.1.1. Wykorzystanie biomasy w źródłach rozproszonych

Z uwagi na sposób podawania paliwa urządzenia wykorzystywane w źródłach rozproszonych można podzielić na ręczne i automatyczne. W zależności od metody przenoszenia ciepła zawartego w spalinach dzieli się je na urządzenia z: (1) bezpośrednim przeniesieniem ciepła: klasyczne kominki, piece i pieco-kuchnie, oraz z (2) pośrednim przeniesieniem ciepła – kotły. Z kolei, mając na względzie organizację procesu spalania, dzieli się je na trzy grupy:

1. urządzenia z dolnym spalaniem w całej objętości złoża,
2. urządzenia z dolnym spalaniem w części złoża,
3. urządzenia z górnym spalaniem w części złoża.

Technika dolnego spalania w całej objętości złoża (tzw. spalanie przeciwprądowe) realizowana jest w kominkach, piecach ceramicznych akumulacyjnych, piecach grzewczych stałopalnych, konwekcyjnych, pieco-kuchniach, kotłach komorowych z ręcznym, okresowym dozowaniem paliwa, pracujących w warunkach naturalnego ciągu instalacji kominowej, kotłach komorowych z ręcznym, okresowym dozowaniem paliwa, z wymuszonym doprowadzeniem powietrza do strefy spalania, z jego podziałem i bez jego podziału na pierwotne i wtórne oraz ze wstępnym i bez wstępnego stadium odgazowania (oddzielnej komory odgazowania). Powszechnie uznaje się, że ta grupa tradycyjnych kotłów i pieców małej mocy charakteryzuje się ręcznym, okresowym dozowaniem paliwa, brakiem rygorystycznych wymagań jakościowych paliwa, a także niską sprawnością energetyczną (65-75%) i wysoką emisją substancji szkodliwych oraz małymi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi.

Technika dolnego spalania w części złoża (tzw. spalanie krzyżowe) realizowana jest w kotłach komorowych z ręcznym, okresowym dozowaniem paliwa, z wymuszonym doprowadzeniem powietrza do strefy spalania, z jego podziałem i bez jego podziału na pierwotne i wtórne oraz ze wstępnym i bez wstępnego stadium odgazowania (oddzielnej komory odgazowania). Kotły pracujące z wykorzystaniem tej techniki często nazywane są kotłami z półautomatycznym, grawitacyjnym dozowaniem paliwa do komory spalania. Ta grupa nowoczesnych kotłów charakteryzuje się ręcznym, okresowym dozowaniem paliwa, podwyższonymi wymaganiami jakościowymi paliwa, a także większą sprawnością energetyczną (powyżej 80%) i niższą emisją w porównaniu z kotłami ze spalaniem w całej objętości złoża [223].

Technika górnego spalania w części złoża (tzw. spalanie współprądowe) realizowana jest w kotłach palnikowych, retortowych, z ciągłym, mechanicznym (regulowanym automatycznie) doprowadzaniem standaryzowanych paliw do palnika retorty oraz z automatycznym, regulowanym doprowadzaniem powietrza do strefy spalania, kotłach palnikowych, z podajnikiem podsuwowym, z automatycznym regulowanym dozowaniem paliwa i powietrza, przystosowanych do kwalifikowanych paliw, oraz w kotłach z rusztem mechanicznym. Spalanie współprądowe znalazło zastosowanie w nowoczesnych kotłach opalanych paliwami stałymi charakteryzującymi się automatycznym, ciągłym dozowaniem paliwa, rygorystycznymi wymaganiami jakościowymi paliwa, ale jednocześnie wysoką sprawnością energetyczną (nawet powyżej 87%, a w przypadku peletów powyżej 92%) i niską emisją zanieczyszczeń oraz wysokim komfortem obsługi (z okresową obsługą). Kotły te charakteryzują się jednak wyższymi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi w porównaniu z ręcznie zasilanymi kotłami c.o. i piecami [221]. Wszystkie te urządzenia mają zakres mocy 2-100 kW. Wykorzystuje się w nich pelety, szczapy, polana i drewno kawałkowane [136].

Produkcja ciepła w źródłach rozproszonych, czyli w sektorze komunalnym, budownictwie jednorodziennym, budynkach użyteczności publicznej, rolnictwie, leśnictwie, rybołówstwie, rozproszonych jednostkach wojskowych oraz w zakładach przemysłowych, związana jest z brakiem ekonomicznego uzasadnienia dla stosowania wysokosprawnych instalacji oczyszczania spalin. Poza tym, jak już wyżej wspomniano, sprawność energetyczna instalacji spalania biomasy, zwłaszcza tradycyjnej konstrukcji, jest niska i nie przekracza średniorocznie 50%. Skutkiem tego jest także nadmierne zużycie paliw, wyższe aniżeli wynika to z zapotrzebowania na energię użyteczną. Z tego względu prace badawcze prowadzone w tym zakresie dotyczą przede wszystkim problemu ograniczenia emisji substancji szkodliwych (tzw. niskiej emisji) oraz problemu możliwości wzrostu sprawności tych urządzeń.

Royo i współpracownicy [357] analizowali proces spalania peletów drewnianych oraz mieszanki tych peletów z peletami wytworzonymi z biomasy zielnej. Badania procesu spalania realizowano w reaktorze ze złożem stałym, a analiza skupiała się na określeniu wpływu ilości powietrza wyrażonej przez stosunek nadmiaru powietrza oraz temperatury podgrzania powietrza na skład powstałego popiołu oraz na skłonność do tworzenia depozytów. Wyniki jasno pokazały, że skłonność do tworzenia depozytów maleje wraz ze wzrostem stosunku nadmiaru powietrza. Jest to spowodowane obniżeniem temperatury spalania na skutek wzrostu ilości podawanego

powietrza, co skutkuje zmniejszeniem lotności głównych związków odpowiedzialnych za obrastanie wnętrza komory spalania – potasu, chloru i siarki.

Ta sama grupa badawcza zaprezentowała wyniki badań procesu spalania peletów z odpadów z uprawy winogron na złożu stałym (100%), a także mieszanek tych peletów ze słomą (70%+30%) oraz odpadami z uprawy kukurydzy (70%+30%) [356]. Również w tym przypadku szczególną uwagę zwrócono na problem tworzenia depozytów w komorze spalania. Intencją autorów było uzupełnienie wiedzy na temat spalania tego typu paliw w celu umożliwienia projektowania systemów spalania agropeletów w kotłach małej mocy.

W pracy [61] zaprezentowano analizę wpływu rozmiaru paliwa (zrębek drewnianych) podczas procesu spalania w kotle rusztowym o mocy 140 kW na stężenie substancji szkodliwych w różnych miejscach w komorze spalania oraz na temperaturę złoża mierzoną w trzech charakterystycznych punktach – w centralnym punkcie złoża, na jego powierzchni oraz na poziomie 150 mm nad powierzchnią złoża. Stwierdzono, że rozmiar cząstek wpływa w istotny sposób na profil stężeń substancji szkodliwych oraz na profil temperatury, szczególnie w początkowej fazie procesu spalania. Ponadto stwierdzono, że należy dążyć do ujednorodnienia rozmiaru cząstek spalanego paliwa. Caposciutti w kolejnej swej pracy [60] porównał wyniki badań eksperymentalnych i numerycznych. Skupił się na analizie rozkładu temperatury w przestrzeni komory spalania oraz problemu emisji tlenku węgla, tlenków azotu oraz ditlenku węgla oraz zgodności zaproponowanego modelu numerycznego z rezultatami badań eksperymentalnych. Mimo dużej zbieżności autorzy zwrócili jednak uwagę, że kluczowym elementem w analizie porównawczej jest zastosowanie szczegółowego modelu dla reakcji tworzenia gazowych składników spalin [518].

Podobny zakres badań zaproponowali w swej pracy Gomez i współpracownicy [140]. Analizowano proces spalania w kotle o mocy nominalnej 35 kW opalany peletami z drewna. Wyniki badań eksperymentalnych porównano z wynikami otrzymanymi z badań numerycznych CFD. Analizowano wpływ stosunku nadmiaru powietrza na emisję substancji szkodliwych oraz sprawność kotła. Uzyskano dużą zgodność wyników badań eksperymentalnych i numerycznych, jednakże w przypadku emisji CO i NO zwrócono uwagę, że specyficzny skład biomasy, głównie z uwagi na zawartość części mineralnej, powoduje, że w analizie numerycznej należy uwzględnić reakcje chemiczne rozkładu NO na stałą pozostałość po spalaniu [262].

Problem wpływu rozmiaru cząstek na proces spalania był również przedmiotem badań w pracy zaprezentowanej przez Nowaka i współpracowników [281]. Wyniki

badan potwierdziły pogląd, że małe cząstki spalają się przy znacznie niższej temperaturze niż duże.

Pawlak-Kruczek ze współpracownikami [316] analizowała możliwość spalania rozdrobnionej pestki owocu olejowca gwinejskiego (z ang. *pine kernel shells*; PKS) oraz toryfikatu z tego paliwa w kotle przeznaczonym do spalania węgla o sortymencie „ekogroszek”. Zakres badań obejmował pomiar stężeń emisji zanieczyszczeń – CO, NO i CH₄. Wyznaczono też rozkład temperatury w komorze spalania. Niewątpliwą zaletą stosowania paliwa typu PKS jest ich postać, która jest zbliżona formą do ekogroszku, stąd nie ma potrzeby wstępnego przygotowywania tego paliwa do spalania. Wyniki badań pokazały, że stosowanie tego typu paliwa (w formie surowej i storyfikowanej) w kotle przeznaczonym dla węgla typu ekogroszek nie wpływa negatywnie na parametry termiczne kotła oraz stężenia substancji szkodliwych powstających podczas spalania.

Böhler wraz ze współpracownikami [43] zaprezentowali wyniki badań procesu spalania peletów drewnianych w piecu o mocy 100 kW. Szczególną uwagę skupiono na problemie emisji CO. Wyniki badań eksperymentalnych wykorzystano do walidacji modelu kinetycznego tworzenia CO w urządzeniach rusztowych.

Problem emisji substancji szkodliwych z procesu spalania biomasy surowej i poddanej toryfikacji był przedmiotem badań Maxwella i współpracowników [269]. Analizie poddano sześć paliw: kawałkowane drewno świerku pospolitego, brykiety świerku poddanego toryfikacji, kawałkowane drewno wierzby, brykiety wierzby poddanej toryfikacji, pestki oliwek oraz brykiety storyfikowanych pestek oliwnych. Testy spalania tych paliw wykonano w kominku o mocy 5,7 kW. Badania emisyjne obejmowały pomiar CO, NO, CO₂ i CH₄ oraz pyłu. Wyniki analiz pokazały, że spalanie storyfikowanych paliw charakteryzuje się mniejszą szybkością spalania oraz dłuższym czasem występowania płomienia, co skutkuje niższą emisją tlenku węgla oraz węglowodorów. Poza tym wstępna obróbka paliwa poprzez toryfikację pozwala w efekcie na obniżenie emisji cząstek stałych z procesu spalania, co jest niezwykle istotne w kontekście ograniczania tzw. niskiej emisji i walki ze smogiem.

W pracy [219] dokonano analizy porównawczej emisji gazowych oraz stałych substancji szkodliwych powstających podczas spalania biomasy (mokre i suche drewno oraz pelety), a także węgla (kamienny, brunatny i brykiety z węgla brunatnego). Proces spalania realizowano w czterech typach kotłów małej mocy: starego typu (ze spalaniem górnym oraz kocioł z dolnym spalaniem w całej objętości złoża) i nowego typu (kocioł z automatycznym podawaniem paliwa i kocioł „zgazowujący”). Wyniki pokazały, że nowoczesne urządzenia spalające

paliwa stałe, w tym biomasę, charakteryzują się znacznie niższą szkodliwością ekologiczną – stężenie CO, cząstek stałych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych było niższe w przypadku realizacji procesu w urządzeniach nowego typu. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla kotłów automatycznych.

4.3.1.2. Wykorzystanie biomasy w ciepłownictwie oraz energetyce przemysłowej i zawodowej

Główną przesłanką wykorzystywania biomasy w ciepłownictwie oraz tzw. dużej energetyce jest konieczność wypełnienia założeń polityki energetycznej, jakimi są między innymi promowanie stosowania odnawialnych źródeł energii przy jednoczesnym zastąpieniu kopalnych nośników energii. Ma to swoje podłoże przede wszystkim w aspekcie środowiskowym i dekarbonizacji energetyki oraz ciepłownictwa.

Krajowa energetyka zawodowa oraz przemysłowa oparta jest na eksploatacji trzech podstawowych rodzajów kotłów: rusztowych, pyłowych i fluidalnych. Ciepłownictwo z kolei opiera się w głównej mierze na wykorzystaniu rusztowych kotłów wodnych. Kotły rusztowe eksploatowane są głównie w małych obiektach, w tym w ciepłowniach [217], w których – w świetle zmieniających się uregulowań prawnych – konieczne będą inwestycje polegające na ich przekształceniu w jednostki wykorzystujące paliwa zeroemisyjne pod względem CO₂, a zatem głównie biomasę. W dużych elektrowniach czy elektrociepłowniach kotły rusztowe spełniają zazwyczaj rolę szczytowych źródeł ciepła. Charakteryzują się zwykle bardzo wąsko rozbudowanym węzłem oczyszczania spalin – mają najczęściej jedynie proste urządzenia do odpylania, cyklony, rzadziej elektrofiltry.

Kotły pyłowe stanowią najbardziej rozpowszechnioną grupę kotłów eksploatowanych w krajowej energetyce zawodowej i przemysłowej [398]. Mają zdecydowanie największy udział w zainstalowanej w kraju mocy elektrycznej. Zawierają też zaawansowane pod względem technicznym instalacje oczyszczania spalin, dzięki czemu są w stanie, szczególnie tam gdzie współpracują z instalacją mokrego lub półsuchego odsiarczania spalin, spełnić standardy emisyjne, choć w przypadku wymagań dla tlenków azotu mogą i dla tych rodzajów kotłów wystąpić problemy techniczno-emisyjne [438]. Oddzielną i niezbyt łatwą do rozwiązania kwestią dla tego rodzaju kotłów jest układ podawania paliwa w postaci biomasy [399].

Kotły fluidalne ze złożem pęcherzykowym [377] lub cyrkulacyjnym [378] stanowią grupę najnowocześniejszych konstrukcji kotłowych. Są coraz szerzej reprezentowane w krajowej energetyce zawodowej i przemysłowej. Charakteryzują się

stosunkowo niskim zakresem temperatur w komorze paleniskowej – ok. 850°C – przez to niską emisją NO_x oraz możliwością znacznej redukcji tlenków siarki. Powszechnie uważa się, że dojrzałość technologiczna procesu spalania fluidalnego i elastyczność paliwowa tych urządzeń pozwala na współspalanie biomasy w tego typu kotłach [302].

Najpopularniejszym sposobem realizacji procesu współspalania jest współspalanie biomasy wraz z węglem w kotłach energetycznych pierwotnie zaprojektowanych do spalania węgla kamiennego bądź brunatnego. Proces współspalania może być realizowany bezpośrednio, pośrednio i równolegle. Sposób bezpośredniego współspalania zachodzi w przypadku, kiedy do procesu spalania doprowadzany jest osobno strumień węgla i biomasy lub gotowa mieszanka węgla i biomasy [409]. Realizacja współspalania pośredniego polegać może na (1) spalaniu biomasy w tzw. przedpalenisku i wykorzystaniu entalpii powstałych spalin w komorze spalania lub (2) zgazowaniu biomasy w reaktorze zgazowania i doprowadzeniu powstającego gazu do komory spalania. Współspalanie w układzie równoległym obejmuje przypadki, gdy każde paliwo konwencjonalne i odnawialne jest spalane w osobnej komorze z zachowaniem indywidualnych wymogów odnośnie do procesu spalania. W tabeli 4.17 przedstawione zostały istotne cechy poszczególnych typów kotłów do prawidłowej realizacji współspalania biomasy z węglem [54, 353].

Tabela 4.17

Możliwość realizacji współspalania w różnych technologiach

Technologia spalania	Zakres mocy, MW	Wymagania operacyjne	Udział współspalania (% wytworzonego ciepła)	Cechy technologii
Spalanie pyłowe	100-1000	Typ paliwa: pył, trociny Rozmiar cząstek: <10-20 mm Zawartość wody: <2% wag.	1-40	Możliwość znacznego obniżenia stężenia tlenków azotu; uzależnione od rozmiaru cząstek i zawartości wilgoci
Spalanie fluidalne	15-250 dla złoża cyrkulacyjnego 5-120 dla złoża pęcherzykowego	Typ paliwa: różnorodność; znacznie lepiej przystosowane do biomasy leśnej niż np. traw Rozmiar cząstek: <80 mm dla złoża pęcherzykowego i <40 mm dla złoża cyrkulacyjnego Temperatura: <900°C	Cyrkulacyjne: 60-95% Pęcherzykowe: 80%	Najbardziej odpowiednia technologia spalania dla realizacji współspalania biomasy; problematyczna może być emisja sadzy, szczególnie dla złoża cyrkulacyjnego
Spalanie na ruszcie	0,15-150	Typ paliwa: duża elastyczność Rozmiar cząstek: kawałki o znacznych rozmiarach	10-15%	Wprowadzenie współspalania jest związane z niewielkimi modyfikacjami systemu spalania

Współspalanie różnych gatunków biomasy zostało z dobrym skutkiem zaimplementowane w ponad dwustu instalacjach na świecie różniących się mocą (od 50 do 700 MW), typem kotła oraz rodzajem paliwa podstawowego [9, 13, 175]. Aby móc zrealizować z powodzeniem proces spalania/współspalania, paliwo dodatkowe powinno spełnić z góry zdefiniowane właściwości. Ich zestawienie przedstawiono w tabeli 4.18 [54].

Tabela 4.18

Zestawienie najważniejszych właściwości biomasy przeznaczonej do spalania w różnych technologiach

Właściwość	Spalanie pyłowe	Spalanie na ruszcie	Spalanie fluidalne
Ciepło spalania, MJ/kg	>15	od 5	od 5
Zawartość wilgoci, % wag.	<15	5-60	5-60
Zawartość popiołu, % wag.	<1	różnorodnie	różnorodnie
Zawartość części lotnych, % wag.	>30	w zależności od konstrukcji	różnorodnie

W literaturze przedmiotu można znaleźć wiele prac związanych z analizą procesu współspalania biomasy z innymi paliwami, głównie węglem kamiennym i brunatnym. Wśród nich dominują pozycje związane z analizą szkodliwości ekologicznej tego procesu, analizą wpływu składu popiołu na efektywność procesu, w tym skłonność do tworzenia depozytów, oraz wpływu procesu współspalania na kwestie ekonomiczne.

W [220] zaprezentowano wyniki obliczeń związanych z emisją substancji szkodliwych z kotła fluidalnego o mocy 261 MW, w którym realizowano proces spalania węgla brunatnego oraz materiału biomasowego (wierzba energetyczna, odpady z produkcji leśnej, łuski słonecznika zmieszane w różnym stosunku). Dodatek biomasy wynosił od 7% do 15%. Wyniki badań modelowych zostały zwalidowane przez rezultaty badań eksperymentalnych. Mierzono stężenie ditlenku i tlenku węgla, ditlenku siarki oraz tlenków azotu, a także stężenie tlenu. Stwierdzono, że emisja CO, SO₂ i NO_x obniża się wraz ze wzrostem udziału biomasy w mieszance paliwowej. Wyniki badań modelowych i eksperymentalnych charakteryzowały się dokładnością wynoszącą ±20%.

Stam i Brem [397] przedstawili wyniki badań procesu foulingu podczas współspalania mączki mięsno-kostnej, drewna oraz łupiny orzecha laskowego w węglowym kotle pyłowym. Udział masowy paliwa dodatkowego wynosił od 9% do 44,6%. Badano wpływ stosunku siarka/chlor (S/Cl) oraz potas/sód (K/Na) na skłonność do obrastania powierzchni ogrzewalnych. Skłonność do tworzenia depozytów oraz podatność na korozję były również przedmiotem badań naukowców japońskich [332]. Przedstawili wyniki badań procesu współspalania biomasy drzewnej. Udział biomasy wynosił w przeliczeniu na strumień produkowanego ciepła 25%. Wyniki pokazały, że współspalanie biomasy powoduje 2-3 razy większe ilości produkowanego K_2SO_4 i Na_2SO_4 . Poza tym zaobserwowano zwiększoną ilość pierwiastka węgla w powstałych depozytach, szczególnie w pobliżu palników. Świadczy to o istnieniu silnie redukcyjnej atmosfery w tych strefach.

Wang ze współpracownikami [446] analizował proces tworzenia i przemian arsenu w trakcie współspalania mieszanek różnego rodzaju biomasy (odpady z uprawy tytoniu, słoma z uprawy czarnej fasoli, słoma pszeniczna, słoma prosa, kolby kukurydzy, słoma ryżowa) z węglem. Stwierdzono, że związki nieorganiczne, w szczególności sód, potas, magnez, wapń, glin, żelazo, obecne w biomasie hamują uwalnianie arsenu. Jedynie słoma ryżowa promuje ten proces. Zaobserwowano natomiast związek między wysoką zawartością krzemu a procesem uwalniania arsenu. Autorzy prac podkreślili, że współspalanie węgla z biomasą w znacznym stopniu obniża zawartość metali ciężkich, w tym głównie arsenu, w stałych poprocesowych produktach odpadowych.

Alobaid w swej pracy [15] przedstawił wyniki badań wpływu toryfikacji na możliwość współspalania biomasy w instalacji do spalania pyłowego. Do badań wykorzystano mieszanę storyfikowanego drewna iglastego z węglem kamiennym. Mieszanka była poddawana mieleniu we wspólnym młynie. Udział biomasy w węglu wynosił 3,8% oraz 7,3% w przeliczeniu na strumień produkowanego ciepła. Dla porównania przeprowadzono również testy spalania węgla bez dodatków. Wyniki pokazały, że współspalanie nie powoduje znacznych różnic w emisji szkodliwych związków. Podobnie jak w pracach innych autorów [332], również w tym przypadku wskazano na znaczną zawartość niespalonego pierwiastka węgla w popiele po procesie współspalania. Vamvuka [426] w swej pracy oceniła wpływ toryfikacji na proces spalania trzech rodzajów substratów biomasowych: rośliny energetycznej Lasecznicy trzcinowatej, odpadów z uprawy bawełny oraz biofrakcji z odpadów komunalnych. Określono między innymi wskaźniki charakteryzujące podatność poszczególnych rodzajów biomasy do tworzenia depozytów.

W [238] przeprowadzono ocenę ekonomiczną możliwości zastosowania współspalania biomasy w kotle fluidalnym na parametry ultranadkrytyczne (parametry pary $t=610^{\circ}\text{C}$, $p=280$ barów, $\dot{m}_{\text{pary}}=1865$ t/h). Analiza uwzględniała wpływ różnych parametrów, jak podatek węglowy czy zawartość wilgoci w biomase, na opłacalność procesu współspalania, a opierała się na wyznaczeniu wskaźników NPV oraz wewnętrznej stopy zwrotu. Wyniki pokazały, że rozpatrywany kocioł z uwagi na wysoką sprawność jest mniej wrażliwy na analizowane parametry i inwestycja we współspalanie biomasy w tym przypadku jest opłacalna w szerokim zakresie zmian parametrów wejściowych.

W pracy [323] przedstawiono wyniki badań współspalania odpadów pochodzących z uprawy eukaliptusa z osadami ściekowymi w pęcherzykowym kotle fluidalnym. Udział osadów ściekowych nie przekraczał 10% wag. Badano wpływ dodatku osadów na skład spalin, zwracając szczególną uwagę na problem emisji chloru zarówno w spalinach (jako HCl), jak i w popiele lotnym oraz emisję tlenków azotu. Wyniki pokazały, że udział HCl w spalinach maleje, co związane jest z wysoką zawartością związków alkalicznych w osadach ściekowych, które promują zatrzymanie chloru w formie nieprzereagowanej. Autorzy zaobserwowali również niewielki wzrost emisji tlenków azotu na skutek dodatku osadów, charakteryzujących się wysoką zawartością azotu cząsteczkowego, do paliwa, które pierwotnie cechuje się niską zawartością tego składnika. Reasumując, autorzy stwierdzili, że współspalanie osadów ściekowych z odpadami z produkcji leśnej nie powoduje wzrostu stężenia substancji szkodliwych i uznali ten sposób za obiecującą możliwość utylizacji trudnej biomasy, jaką są osady ściekowe, w kotłach energetycznych.

Problem emisji pyłu z procesu spalania biomasy w kotle rusztowym o mocy 30 MW był przedmiotem badań Hu i współpracowników [172]. W swej pracy przedstawili wyniki badań emisji cząstek stałych PM1, PM2,5 i PM10 pochodzących ze spalania dwóch rodzajów mieszanek biomasy: (1) bez wstępnego przygotowania: 80% wysuszona kora i 20% słoma, (2) wstępnie przygotowana przez zmielenie: 50% kora, 30% odpady z uprawy papryki, 20% słoma. Wyniki pokazały, że udział cząstek PM1 podczas spalania mieszanki wstępnie przygotowanej jest znacznie wyższy niż w przypadku mieszanki nieprzygotowywanej przed spalaniem. Kontynuacją tych badań była praca Wanga i współpracowników [444]. Analizowali oni skład popiołu i żużla z procesu spalania biomasy pochodzących z trzech chińskich elektrowni opalanych biomasą, opartych na technologii rusztowej, o mocy 30 MW (Xunxian, Luyi, Shangcai) oraz jednej o mocy 12 MW (Fugou). Do procesu spalania wykorzystano te same mieszanki biomasy jak w badaniach wstępnych. Wyniki

pokazały, że podczas analizy udziału stałych frakcji powstających po spalaniu biomasy w kotłach rusztowych udział żużla wynosi od 60% do 70%, resztę stanowi popiół lotny. Poza tym stwierdzono, że obecność niespalonego pierwiastka węgla w popiele lotnym jest znacznie niższa niż w przypadku żużla. Zaobserwowano także wysoką skłonność do uwalniania kadmu, ołowiu, a także potasu w popiele lotnym. Tendencja ta była znacznie mniejsza w przypadku innych metali ciężkich.

Duża grupa badaczy prowadziła badania numeryczne CFD procesu spalania biomasy. W pracy [200] przedstawiono wyniki modelowania CFD procesu spalania wilgotnej biomasy drzewnej w kotle rusztowym o mocy 4 MW. Z kolei Wan i współpracownicy [436] przedstawili wyniki badań modelowania numerycznego wpływu HCl i SO₂ w spalinach na uwalnianie potasu i skłonność do tworzenia aglomeratów.

Ciepłownictwo jest również miejscem realizacji procesu spalania i współspalania biomasy. W pracy [303] zostały przedstawione wyniki pomiarów sprawności kotła podczas współspalania mieszanek biomasy i węgla kamiennego w układzie bezpośrednim w kotle wodnym rusztowym WR-10. Pomiary wykonano dla trzech mieszanek:

- 25% biomasy i 75% węgla kamiennego,
- 50% biomasy i 50% węgla kamiennego,
- 70% biomasy i 30% węgla kamiennego.

Spalaną biomasą były zrębki drzewne pochodzące z zakładów meblowych. Wyniki pokazały, że wraz ze wzrostem udziału masowego biomasy w mieszance palnej sprawność kotła obniżyła się z 72,1% do 64,9%.

Miler w swej pracy [274] przedstawiła doświadczenia eksploatacyjne na przykładzie współspalania biomasy w kotle WR-10. Zastosowano technologię równoległego podawania biomasy (zrębki drewniane) i miału węglowego. Udział zrębków wynosił maksymalnie 25% wag. Wyniki pokazały, że współspalanie miału węgla kamiennego z biomasą przy udziale biomasy 25% pozwala na utrzymanie stabilnej sprawności kotła na poziomie 80% przy średniej wartości opałowej biomasy 12 MJ/kg i średniej wartości opałowej miału węglowego w wysokości 22,5 MJ/kg. Ze względu na znikomą ilość siarki w biomacie jej stosowanie obniża zawartość SO₂ w spalinach.

Analizując inne prace z tego zakresu, można zauważyć, że naturalnym kierunkiem rozwoju wykorzystania biomasy będzie produkcja ciepła oraz ciepła i energii elektrycznej w systemach skojarzonych (kogeneracja). Biomasa ma szansę zwiększyć lokalnie bezpieczeństwo energetyczne przez uniezależnianie się od

zewnątrznych dostawców paliw kopalnych. Inwestycje takie wymagają generalnie większych nakładów inwestycyjnych, ale w miarę rozwoju rynku biomasy należy się spodziewać ich obniżenia [181].

Duża grupa badań jest związana z wprowadzaniem nowych technologii spalania biomasy. Dotyczy to przede wszystkim spalania tlenowego oraz spalania w technologii bezpłomieniowej, tzw. Mild combustion. Najważniejszą cechą metody „Mild” jest występowanie intensywnej recyrkulacji gazów wewnątrz komory spalania, które powodują, że zarówno struga powietrza, jak i paliwa ulegają rozcieńczeniu, zanim pojawi się zapłon. W konsekwencji obniżone są maksymalne temperatury osiągnięte w procesie spalania. Drugim efektem wynikającym z występowania intensywnej recyrkulacji są równomierne pola temperatury oraz stężenia substancji chemicznych. W następstwie obserwuje się wyrównany profil strumienia ciepła na ścianach komory oraz niskie emisje substancji szkodliwych, szczególnie NO_x [449]. Abuelnuor i współpracownicy w swej pracy [3] dokonali przeglądu badań nad wykorzystaniem biomasy w technologii spalania bezpłomieniowego. Jednoznacznie stwierdzili, że najpoważniejszym wyzwaniem dla implementacji biomasy do technologii spalania bezpłomieniowego jest konstrukcja palnika. Poza tym podkreślili, że największą zaletą spalania biomasy w tej technologii jest możliwość ograniczania emisji tlenków azotu oraz znaczne ograniczenie straty niepełnego spalania.

Zastosowanie współspalania biomasy z paliwami kopalnymi w atmosferze tlenowej może służyć wzmocnieniu redukcji ditlenku węgla w czasie spalania. Ten cel przyświeca badaczom zajmującym się tym problemem. Arias ze współpracownikami [22] pokazali, że dodatek 10% wag. biomasy do chmury pyłu węglowego nie wpływa na obniżenie temperatury zapłonu mieszanki paliwowej. Dowiedli ponadto, że udział biomasy jedynie w niewielkim stopniu wpływa na stopień wypalenia mieszanki paliwowej. Skeen w swej pracy [390] przedstawił wyniki badań stabilności płomienia podczas współspalania węgla z trocinami drzewnymi w atmosferze modyfikowanej tlenem. Podczas badań nie stwierdzono, aby atmosfera spalania wpływała na stabilność płomienia. Rybak ze współpracownikami [363] prowadzili badania procesu współspalania węgla kamiennego i brunatnego z biomasą (pelety z drewna oraz z łusek słonecznika). Analizowano proces zapłonu, emisję zanieczyszczeń gazowych oraz stopień wypalenia. Badania prowadzono w trzech atmosferach: 21% obj. O_2 +79% obj. N_2 , 20% obj. O_2 +80% obj. CO_2 oraz 30% obj. O_2 +70% obj. CO_2 . Wyniki pokazały, że zwiększenie stężenia tlenu w mieszaninie do 30% obj. powodowało obniżenie czasu zapłonu dla wszystkich badanych paliw. Podobnie wzrost stężenia

tlenu w mieszaninie do 30% obj. skutkowało obniżeniem temperatur zapłonu (średnio o 20°C) w porównaniu z temperaturami wyznaczonymi w powietrzu dla wszystkich badanych paliw. Analizując proces zapłonu mieszanek węgla z biomasą, stwierdzono, że wzrost udziału peletów z łuski słonecznika powodował obniżenie temperatury zapłonu. Badacze stwierdzili również, że wraz ze zwiększaniem udziału masowego biomasy w mieszaninie poziom stężeń tlenków azotu się zmniejszał. Podobną tendencję zaobserwowano dla stężenia SO₂. Problem ograniczania emisji tlenków azotu przy spalaniu biomasy w atmosferze wzbogaconej w tlen był również przedmiotem badań Zhao i Su [517]. W swej pracy badali proces spalania glonów w powietrzu atmosferycznym (21%O₂) oraz w atmosferze wzbogaconej w tlen: 25%O₂ i 30%O₂. Celem badań było określenie wpływu paliwa oraz atmosfery spalania na emisję tlenków azotu. Wyniki pokazały, że niekoniecznie wzrost stężenia tlenu w utleniaczu skutkuje obniżeniem emisji tlenków azotu. Uzyskane wyniki nie pokazały wyraźnego trendu zmian stężeń NO_x w funkcji stężenia tlenu w utleniaczu.

4.3.2. Zgazowanie

Zgazowanie to proces termochemiczny zmierzający do przekształcenia substancji organicznej lub uwęglonego materiału do gazu palnego, zazwyczaj nazywanego gazem ze zgazowania, który zawiera głównie tlenek węgla, wodór, ditlenek węgla i metan, z udziałem czynnika zgazowującego, którymi mogą być między innymi powietrze [198], ditlenek węgla [11], wodór [154], para wodna [246, 389] lub ich mieszaniny [20] w temperaturze wyższej niż 700°C [104]. Od rodzaju zastosowanego czynnika zależą w dużym stopniu skład i wartość opałowa otrzymanego gazu. Oprócz wytworzonego gazu palnego powstają substancje ciekłe i smoliste oraz stałe (koksik, żużel) [484]. Proces zgazowania przebiega czteroetapowo: podgrzanie/suszenie, odgazowanie/piroliza, utlenianie/niezupełne spalanie oraz redukcja. W czasie tych procesów zachodzą reakcje zarówno egzotermiczne, jak i endotermiczne [387]. W tabeli 4.19 przedstawiono główne reakcje procesu zgazowania.

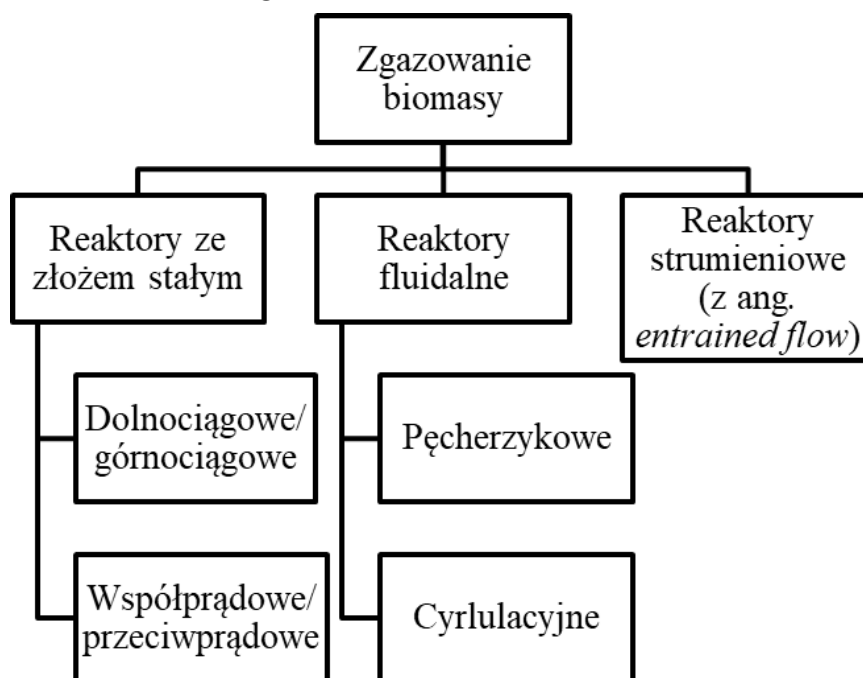
Tabela 4.19

Główne reakcje zgazowania

Lp.	Reakcja	Egzo-/endotermiczna	Typ
1	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+172 kJ/mol	Reakcja Boudouarda
2	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131 kJ/mol	Podstawowa i wtórna reakcja reformingu parowego
3	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	+90 kJ/mol	

4	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74,8 kJ/mol	Reakcja hydrozgazowania
5	$C + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO$	-111 kJ/mol	Reakcje utleniania
6	$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$	-394 kJ/mol	
7	$CO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2$	-284 kJ/mol	
8	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$	-803 kJ/mol	
9	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O$	-242 kJ/mol	
10	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,2 kJ/mol	Konwersja tlenku węgla z parą wodną (z ang. <i>water-gas shift</i>)
11	$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-247 kJ/mol	Reakcje metanizacji
12	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206 kJ/mol	
13	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165 kJ/mol	
14	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	+206 kJ/mol	Reakcje parowe
15	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	-36 kJ/mol	

Proces zgazowania realizuje się w reaktorach zgazowania. Na rysunku 4.9 pokazano podział reaktorów zgazowania.



Rys. 4.9. Podział reaktorów zgazowania
Fig. 4.9. Types of the gasification reactors

Reaktory zgazowania ze złożem stałym należą do reaktorów o najprostszej konstrukcji. Wśród nich rozróżnia się konstrukcję górnociągową (z ang. *updraft*) oraz dolnociągową (z ang. *downdraft*). W przypadku reaktorów górnociągowych faza stała przesuwa się z góry w dół reaktora, a faza gazowa w przeciwnym kierunku w górę. Reaktory dolnociągowe charakteryzują się tym, że faza stała i faza gazowa przemieszczają się w tym samym kierunku – w dół reaktora [339].

Reaktory fluidalne stosowane są w zakresie dużych mocy (10 – 100 MW). Rozróżnia się wersje cyrkulacyjną (z ang. *circulating fluidized bed gasifier, CFBG*) oraz pęcherzykową (z ang. *bubbling fluidized bed gasifier, BFBG*). Reaktory ze złożem pęcherzykowym stosowane są w zakresie mocy niskich i średnich (do 25 MW). Z kolei reaktory ze złożem cyrkulacyjnym używane są dla wyższych mocy [86]. Reaktory fluidalne są de facto jedynym typem reaktorów, dla których jest dostępna szeroka oferta sprawdzonych komercyjnie technologii [250].

Reaktory strumieniowe charakteryzują się tym, że cząstki wsadu są unoszone przez strumień czynnika zgazowującego w kierunku wylotu gazu. Skutkiem tego jest to, że wszystkie reakcje zachodzą w strumieniu unoszonych substancji. Jest to technologia najbardziej rozpowszechniona w zgazowaniu węgla, lecz stosunkowo rzadko stosowana do zgazowania biomasy. Zazwyczaj w reaktorach tego typu prowadzone jest wspólne zgazowanie biomasy i węgla [448]. W tabeli 4.20 przedstawiono cechy charakterystyczne poszczególnych typów reaktorów.

Porównanie typów reaktorów

Typ reaktora	Rodzaj	Cechy charakterystyczne
Ze złożem stałym	Górnociągowy	<ul style="list-style-type: none"> – moce reaktorów pomiędzy dolnociągowymi a fluidalnymi – możliwość stosowania biomasy o większych rozmiarach (5-100 mm) – wewnętrzne suszenie biomasy – możliwość stosowania biomasy o dużym udziale wilgoci – zanieczyszczony gaz z dużą zawartością substancji smolistych i pyłu – stosunkowo niska temperatura gazu na wyjściu z generatora – wysoka sprawność – prosta konstrukcja, niski koszt inwestycyjny
	Dolnociągowy	<ul style="list-style-type: none"> – najniższe moce w porównaniu z innymi technologiami zgazowania – możliwość stosowania biomasy o określonym rozmiarze cząstek (40-100 mm) – wymagany równomierny rozmiar cząstek biomasy w złożu – wykazuje skłonności do szlakowania – długi czas procesu zgazowania – wymagana niska zawartość wilgoci w biomasie (do 30%) – stosunkowo czysty gaz (niska zawartość substancji smolistych) – wysoka temperatura gazu na wyjściu z reaktora – prosta konstrukcja, niski koszt inwestycyjny

Fluidalne	Pecherzykowe (małe i średnie moce)	<ul style="list-style-type: none"> – łatwe i szybkie rozruch oraz zatrzymanie – mała ilość biomasy w reaktorze, co zapewnia dużą elastyczność zmian rodzaju stosowanego paliwa
	Cyklulacyjne (duże moce)	<ul style="list-style-type: none"> – bardzo dobre warunki wymiany ciepła i masy dzięki wymieszaniu fazy stałej, ciekłej i gazowej – wyrównana temperatura w reaktorze – możliwość stosowania katalizatorów w złożu – możliwość kontroli temperatury procesu – znacznie większa tolerancja na nierównomierną wielkość cząstek biomasy – wielość cząstek biomasy ograniczona koniecznością zapewnienia fluidyzacji złoża – większa powierzchnia kontaktu fazy gazowej i stałej – wyższa zawartość pierwiastka węgla w popiele – stosunkowo duża zawartość pyłów unoszonych w gazie
Strumieniowe		<ul style="list-style-type: none"> – nieodpowiednie dla biomasy, bo wymagają znacznego rozdrobnienia paliwa i skomplikowanego układu przygotowania i podawania biomasy – wysokie temperatury procesu zapewniające dużą czystość gazu (następuje rozkład termiczny substancji smolistych) – krótki czas przebywania cząstki wsadu w reaktorze (ok. 1 s) – odpowiednie dla dużej skali (powyżej 10 ton wsadu/h)

W ostatnim czasie poszukuje się rozwiązań, które mogłyby poprawić właściwości palne otrzymanego gazu ze zgazowania. Przykładem takich zabiegów mogą być: proces plazmowy [362], wykorzystanie nowych czynników zgazowujących, jak np. wody w stanie nadkrytycznym [351], wykorzystanie katalizatorów [487] czy też stosowanie wstępnie podgrzanego czynnika zgazowującego.

Termin „woda w stanie nadkrytycznym” (z ang. *supercritical water*, SCW) odnosi się do wody o wartościach temperatury i ciśnienia wyższych niż jej parametry krytyczne (temperatura krytyczna 374,2°C i ciśnienie krytyczne 22,115 MPa). Pomysł realizacji procesu zgazowania z wykorzystaniem wody w stanie nadkrytycznym ewoluuje wraz z rozwojem tzw. gospodarki wodorowej (z ang. *hydrogen economy*), czyli zwiększenia wykorzystania wodoru jako nośnika energii. Zastosowanie wody w stanie nadkrytycznym jako czynnika zgazowującego pozwala na uniknięcie konieczności wstępnego suszenia biomasy przed procesem zgazowania oraz otrzymanie gazu z wysokim udziałem wodoru. W pracy [170] dokonano przeglądu stanu wiedzy dotyczącej zgazowania biomasy przy użyciu wody w stanie nadkrytycznym jako czynnika zgazowującego. Autorzy wskazali, że proces ten może być realizowany w szerokim zakresie zmian temperatur: od 375°C do 700°C [512], i ciśnienia: od 22,1 do 50 MPa [109]. Stosowane są też różnorodne gatunki biomasy i odpadów, w szczególności o wysokiej zawartości wody. Autorzy podkreślili główne zalety tego procesu, jakimi są możliwość stosowania mokrej biomasy oraz uzysk gazu o wysokim udziale wodoru. Wskazali jednak na dwie podstawowe wady, jakimi są ryzyko występowania korozji, a co za tym idzie – konieczność stosowania do budowy reaktorów specjalnych materiałów oraz warstw ochronnych odpornych na korozję, np. TiO₂ [443].

Zgazowanie plazmowe jest wielostopniowym procesem rozpoczynającym się od przygotowania surowca, tj. sortowania, rozdrabniania i suszenia. Po oddzieleniu wartościowych składników następuje właściwe zgazowanie materiału pod wpływem ciepła wytwarzanego przez palniki plazmowe w specjalnym reaktorze [340]. Podczas zgazowania węglowodory ulegają rozkładowi na substancje lotne. Bardzo ciekawą propozycją jest zastosowanie plazmy niskotemperaturowej [485]. W technologii tej możliwe jest wydzielenie i odzyskiwanie metali oraz powstaje zupełnie obojętny produkt stały, nadający się do różnorakiego wykorzystania. Podstawową wadą procesu zgazowania plazmowego jest wysoki koszt wytworzenia plazmy.

Celem zgazowania katalitycznego jest ograniczanie powstawania smół w trakcie zgazowania [345]. Do najczęściej stosowanych katalizatorów zaliczyć można: dolomity, krzemiany z grupy oliwinów, glin, sole metali alkalicznych oraz nikiel

[267]. Związki te bezpośrednio wpływają na skład gazu ze zgazowania. Żelazo promuje wytwarzanie wodoru, nikiel zaś – reakcje metanizacji [349]. Katalizatory niklowe oraz glinowe charakteryzują się niedogodnością związaną z utratą aktywności na skutek tworzenia koksiku w reaktorze. Według niektórych autorów zastosowanie kombinacji katalizatorów niklowo-dolomitowych oraz nikiel-oliwin daje szansę na zniwelowanie tej niedogodności [410].

Użycie wstępnie podgrzanego powietrza jako czynnika zgazowującego (z ang. *High Temperature Air Gasification, HTAG*) pozwala na otrzymanie gazu palnego o wyższej wartości opałowej w porównaniu z konwencjonalnym procesem zgazowania. Wykorzystanie podgrzanego czynnika zgazowującego prowadzi do zmniejszenia ilości powstających smół, podwyższenia udziału molowego wodoru w gazie ze zgazowania oraz zwiększenia elastyczności paliwowej procesu [190]. Jest to w głównej mierze spowodowane przez fakt, że wzrost temperatury powietrza zgazowującego sprzyja reakcjom termokrakowania objawiającym się tym, iż udział węglowodorów o wysokiej wartości opałowej w gazie ze zgazowania wzrasta.

4.3.3. Piroliza

Piroliza jest to proces degradacji termicznej prowadzony bez dostępu tlenu [386]. W wyniku prowadzenia procesu pirolizy biomasy powstają trzy główne grupy produktów [199]:

1. stała pozostałość (koksik, karbonizat, biowęgiel) – złożona w przeważającej części z pierwiastka węgla (od 53% do 96% wag. [10]). Pozostałą, mniejszą część, stanowi substancja mineralna;
2. frakcja ciekła (bioolej, olej pirolityczny) – mieszanina złożona z części organicznej (olei pirolitycznych) oraz wody. Frakcja ciekła po procesie pirolizy zawiera duże ilości wody oraz bardzo liczną grupę składników organicznych jak kwasy, alkohole, ketony, furany, fenole, eter, estry, cukry, aldehydy, alkeny, a także związki azotu i tlenki [276];
3. frakcja gazowa (gaz pirolityczny) – jest mieszaniną ditlenku węgla, tlenku węgla, wodoru i węglowodorów, głównie metanu, etanu, etylenu, propanu [424].

Skład oraz ilość otrzymywanych produktów w procesie pirolizy biomasy zależą od składu paliwa, jego właściwości fizyczno-chemicznych, a także od temperatury procesu i szybkości ogrzewania. Niska temperatura procesu pirolizy (przy niewielkiej szybkości ogrzewania – <50 K/min) powoduje zwiększenie ilości wytwarzanego karbonizatu [81]. Co więcej, w pracy [515] stwierdzono, że wskazać można optymalną wartość szybkości nagrzewania równą 5 K/min, przy której produkcja karbonizatu jest

największa. Wzrost temperatury reakcji przy równoczesnej dużej szybkości nagrzewania (ok. 1000 K/s) powoduje zwiększenie uzysku gazu pirolitycznego [502]. Zmniejszenie szybkości nagrzewania (10-200 K/s) sprawia, że w produktach procesu pirolizy dominuje faza ciekła. Przy uwzględnieniu tego proces pirolizy dzieli się na: wolny, szybki i błyskawiczny. W tabeli 4.21 przedstawiono cechy charakterystyczne poszczególnych rodzajów pirolizy biomasy [503].

Temperatura oraz szybkość nagrzewania wpływają także na skład produktów pirolizy. Zanzi ze współpracownikami w pracy [504] zaobserwowali wzrost udziału węgla oraz spadek ilości tlenu i wodoru w karbonizacie wraz ze zwiększeniem temperatury procesu. Poza tym stwierdzono, że wzrost temperatury skutkuje większą zawartością kwasów w ciekłych produktach pirolizy [337]. Z kolei w [431] zauważono, że wzrost temperatury prowadzenia pirolizy z 800°C do 1000°C spowodował spadek udziału węglowodorów w gazie pirolitycznym z 13% do 4% obj. i zwiększenie udziału wodoru z 34% do 44% obj.

Wolna piroliza charakteryzuje się niewielkimi szybkościami nagrzewania i najdłuższym czasem prowadzenia procesu. Prowadzenie jej skutkuje stosunkowo równomiernym rozkładem produktów. Dłuższy czas reakcji sprzyja tworzeniu się karbonizatu oraz reakcjom wtórnym, np. pękania lub reformingu smoły. Szybka piroliza ma podobny zakres temperatur jak wolna piroliza, jednak cechuje się większą wydajnością cieczy (do 75%), co przyczynia się do wysokiej produkcji biopaliwa. Udział wagowy ciał stałych jest mniejszy o 10% niż w przypadku wolnej pirolizy. Głównym powodem tego zjawiska jest krótszy czas prowadzenia procesu. W pirolizie błyskawicznej stosowane są wysokie temperatury dochodzące do 900°C, intensywne szybkości nagrzewania wynoszące ok. 1000 K·s⁻¹ oraz najkrótsze czasy prowadzenia reakcji – wynoszące mniej niż 1 s [503].

Ważną kwestią poruszaną przez badaczy z całego świata jest wpływ wstępnej obróbki paliwa na efektywność procesu pirolizy biomasy. Stosowane są metody fizyczne, chemiczne, termiczne i biologiczne. W tabeli 4.22 zestawiono wady i zalety tych metod.

Tabela 4.21

Klasyfikacja i cechy charakterystyczne procesu pirolizy [48]

Typ pirolizy	Szybkość nagrzewania	Czas trwania procesu	Temperatura, °C	Uzysk produktów, % wag.		
				Stałych	Ciekłych	Gazowych
Wolna	<50 K/min	5-30 min	400-600	<35	<30	<40
Szybka	10-200 K/s	<5 s	400-600	<25	<75	<20
Błyskawiczna	Ok. 1000 K/s	<0,1 s	600-900	<20	<20	<70

Tabela 4.22

Wady i zalety wybranych metod wstępnej obróbki biomasy poddawanej procesowi pirolizy

Metoda		Zalety	Wady
Fizyczna	Mielenie	– zmniejszenie rozmiaru cząstek oraz zwiększenie powierzchni właściwej i rozmiaru porów	– duża energochłonność
	Zagęszczanie	– zmniejszenie kosztów transportu przez zwiększenie gęstości energii – zmniejszenie tendencji do pylenia	– wysoki koszt
Chemiczna	Kwasowa	– możliwość realizacji procesu w temperaturze otoczenia – niski udział substancji toksycznych po obróbce	– wysoki koszt kwasów powoduje konieczność stosowania metod ich odzysku – ryzyko korozji
	Alkaliczna	– możliwość zerwania wiązań ligniny	– wysoki koszt – możliwość zastosowania tylko w małej skali

Termiczna	Toryfikacja	<ul style="list-style-type: none"> – bardzo dobra dekompozycja hemicelulozy i częściowa ligniny oraz celulozy – wysoki udział pierwiastka węgla – zwiększenie podatności na przemiał – mniejsze zużycie energii podczas mielenia – odporność toryfikatu na procesy mikrobiologiczne – możliwość składowania 	– drobne cząstki toryfikatu mają dużą skłonność do pylenia – problemy transportowe
	Metoda wybuchu parowego	<ul style="list-style-type: none"> – niski koszt – możliwość zerwania wiązań ligniny 	– powstają toksyczne produkty
	Suszenie	<ul style="list-style-type: none"> – wzrost uzysku fazy gazowej 	– duża energochłonność
Biologiczna		<ul style="list-style-type: none"> – niska energochłonność – możliwość zerwania wiązań ligniny – częściowa hydroliza hemicelulozy 	<ul style="list-style-type: none"> – proces długotrwały – niska efektywność do zastosowań komercyjnych

W pracach z zakresu procesu pirolizy biomasy poruszano także wpływ gazu nośnego na jej efektywność. Piroliza zachodzi w atmosferze gazu inertnego, którym mogą być azot, wodór, tlenek i ditlenek węgla, metan lub para wodna. Zhang ze współpracownikami w pracy [505] badali proces pirolizy biomasy w różnych atmosferach: azotu, ditlenku węgla, tlenku węgla, metanu oraz wodoru. Badania pokazały, że istnieje ścisły związek między uzyskiem i składem poszczególnych frakcji a gazem nośnym użytym w procesie. Atmosfera ditlenku węgla spowodowała mniejszy uzysk stałej pozostałości w porównaniu z innymi gazami. Poza tym odnotowano mniejszy udział ditlenku węgla niż w przypadku stosowania azotu jako gazu nośnego. Dodatkowo atmosfera ditlenku węgla skutkowałą największym stężeniem kwasu octowego w produktach ciekłych.

Wiele prac w tematyce pirolizy biomasy dotyczy wpływu właściwości biomasy (chemicznych i fizycznych) na uzysk produktów procesowych. Bridgwater ze współpracownikami w [47] stwierdzili, że większa zawartość celulozy promuje powstawanie poprocesowych frakcji ciekłych, z kolei duża zawartość ligniny hamuje tę produkcję. Wysoka zawartość wilgoci w biomacie powoduje znaczne obniżenie uzysku gazu pirolitycznego [95].

W [169] badano wpływ rozmiaru cząstek biomasy na uzysk produktów pirolizy. Zauważono, że małe cząstki promują kraking związków pośrednich w reakcji pirolizy, powodując w efekcie większą produkcję wodoru i tlenku węgla, a mniejszą – ditlenku węgla. Z kolei Lu i współpracownicy w pracy [251] stwierdzili, że kształt sferyczny cząstek biomasy powoduje mniejszy uzysk gazu w porównaniu z procesem, w którym pirolizie poddawane są cząsteczki o kształcie płaskim lub cylindrycznym. Vigouroux w pracy [431] orzekł ponadto, że wzrost rozmiaru cząstek biomasy z poziomu 0,6 mm do poziomu 0,9 mm skutkuje zwiększeniem udziału węglowodorów w gazie o 5% obj. (z wartości 13% obj. do 18% obj.) oraz spadkiem udziału wodoru z poziomu 31% obj. do poziomu 20% obj.

Na efektywność procesu pirolizy wpływa także rodzaj reaktora [183]. Wraz z rozwojem technologii pirolizy wiele konstrukcji reaktorów zostało ocenionych pod kątem optymalizacji produkcji fazy ciekłej. W tabeli 4.23 porównano cechy charakterystyczne wybranych rodzajów reaktorów.

Duża część badań dotyczy stosowania katalizatorów w procesie pirolizy w celu podwyższenia jakości produkowanej fazy ciekłej, głównie przez usunięcie tlenu, tak by potencjalnie mogły stanowić alternatywę dla ciekłych paliw kopalnych. W tym celu stosowane są tlenki metali: Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , K_2O , MgO , CaO , La_2O_3 , CaO , MgO [513].

Przeгляд reaktorów do szybkiej pirolizy

Typ reaktora	Stan technologii	Uzysk frakcji ciekłej, % wag.	Złożoność instalacji	Rozmiar reaktora	Możliwość skalowania	Jakość gazu	Zalety	Wady
Pęcherzykowy reaktor fluidalny	Komercyjny	75	średnia	średni	łatwa	niska	– wysoki uzysk frakcji ciekłej	– wąski zakres rozmiarów cząstek biomasy – ryzyko defluidyzacji i obrastania powierzchni reaktora
Cyrkulacyjny reaktor fluidalny	Komercyjny	75	duża	średni	łatwa	niska	– wysoki uzysk frakcji ciekłej – równomierne wymieszanie cząstek	– ryzyko erozji
Reaktor z obrotowym stożkiem	Demonstracja	70	duża	mały	średnia	wysoka	– brak konieczności stosowania gazu inertnego	– wysoka energochłonność

cd. tabeli 4.23

Reaktor ablacyjny	Badania laboratoryjne	75	duża	mały	trudna	wysoka	– możliwość stosowania dużych cząstek paliwa – brak konieczności stosowania gazu	– wysoki koszt skalowania
Reaktor śrubowy lub ślimakowy	Skala pilotowa	60	średnia	mały	średnia	wysoka	– łatwość skalowania – elastyczność stosowania różnych rozmiarów cząstek paliwa	– wysoka zawartość wody we frakcji ciekłej
Reaktor próżniowy	Demonstracja	60	duża	mały	trudna	średnia	– duża czystość frakcji ciekłej	– wysoki koszt

4.3.4. Upłynnianie

Hydrotermiczne upłynnianie (z ang. *hydrothermal liquification, HTL*) to proces przekształcania mokrych lub wysuszonych surowców lignocelulozowych do produktów ciekłych, które po waloryzacji mogą być wykorzystane jako paliwa ciekłe. Proces upłynniania zachodzi w obecności wody w temperaturze od 180°C do 450°C, ciśnieniu od 70 do 350 barów i czasie przebywania od 5 do 60 minut [319]. W wyniku prowadzenia procesu uzyskuje się również wodę poprocesową, fazę stałą, tzw. hydrochar, oraz niewielkie ilości gazu poprocesowego [33]. Bioolej składa się ze związków aromatycznych, aldehydów, ketonów, alkoholi, kwasów karboksylowych, węglowodorów [490]. Woda poprocesowa zawiera głównie alkohole, aromaty i kwasy karboksylowe [36]. W tabeli 4.24 przedstawiono skład elementarny oraz podstawowe właściwości biooleju uzyskiwanego w wyniku upłynniania biomasy [57, 266]. Otrzymywany bioolej jest ciemno zabarwioną substancją o dużej lepkości.

Tabela 4.24

Właściwości fizyczno-chemiczne biooleju otrzymywanego z hydrotermicznego upłynniania biomasy

Wielkość	Wartość
c, % wag.	48,54-80,21
h, % wag.	4,80-9,42
n, % wag.	0,00-7,03
o, % wag.	9,95-45,92
H/C	0,98-1,64
H/O	3,23-6,52
O/C	0,09-0,71
N/C	0,003-0,013
Ciepło spalania, MJ/kg	15,85-38,87

Skład biooleju zależy od warunków prowadzenia procesu, między innymi temperatury, ciśnienia, szybkości nagrzewania i czasu przebywania. Jak wspomniano wyżej, proces upłynniania hydrotermicznego prowadzi się w temperaturze od 180°C do 400°C [151]. Jednakże w pracy [57] pokazano, że maksymalny udział biooleju wynoszący 34,9% uzyskano w zakresie temperatur 280-300°C. Wnioski takie potwierdza większość autorów [139]. Prowadzenie procesu hydrotermicznego upłynniania w warunkach podwyższonego ciśnienia powoduje, że zmiana ciśnienia z wartości 7 MPa do wartości 12 MPa [174] oraz z wartości 25 MPa do wartości

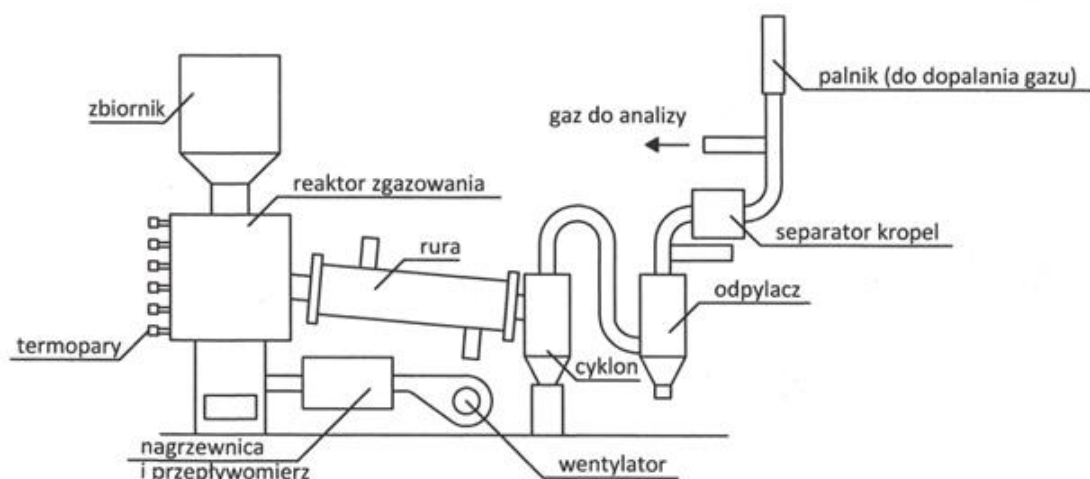
30 MPa [58] nie wpływa znacząco na wzrost udziału produkowanego biooleju. Duży wpływ ma także obecność katalizatorów. Do najczęściej stosowanych katalizatorów zaliczyć można: związki potasu (KOH, K_2CO_3), związki niklu ($NiSO_4$, Ni_2P), związki sodu (NaOH, Na_2CO_3) oraz związki cynku i żelaza ($ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$). Główną zaletą katalizatorów jest możliwość zwiększenia udziału produkowanego biooleju. Dimitriadis i Bezergianni w pracy [105] udokumentowali, że zastosowanie katalizatora żelazowego podczas procesu upłynniania alg pozwala na wzrost udziału produkowanego biooleju z wartości 21,88% do 36,34%, a zastosowanie związków sodu – do 31,91%.

5. WYBRANE PRZYKŁADY BADAŃ WŁASNYCH TERMICZNEGO PRZETWARZANIA BIOMASY ODPADOWEJ UWZGLĘDNIAJĄCYCH ZAŁOŻENIA GOZ

W tej części pracy zaprezentowano wyniki badań, przedstawiając możliwości wykorzystania produktów z procesu zgazowania oraz pirolizy różnych rodzajów biomasy odpadowej jako użytecznych surowców, spełniając tym samym założenia gospodarki o obiegu zamkniętym.

5.1. Wykorzystanie biomasy odpadowej do produkcji paliwa gazowego w procesie zgazowania

Proces zgazowania biomasy odpadowej przeprowadzono z wykorzystaniem instalacji badawczej z reaktorem ze złożem stałym. Na rysunku 5.1 przedstawiono schemat instalacji.




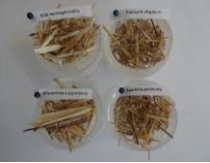

Rys. 5.1. Schemat stanowiska badawczego
Fig. 5.1. Scheme of the experimental installation






Głównym elementem instalacji jest reaktor o średnicy wewnętrznej $\phi_w=150$ mm i całkowitej wysokości wynoszącej $H=250$ mm. Maksymalna waga wsadu $m_{pal}=5$ kg. Paliwo dostarczane jest do reaktora z góry, podczas gdy czynnik zgazowujący od dołu. Reaktor zgazowania został zaprojektowany jako przeciwprądowy, pracujący w warunkach niewielkiego nadciśnienia wytwarzanego przez wentylator nadmuchowy powietrza. Temperatura w reaktorze jest mierzona dzięki umieszczonym sześciu termoparom typu N ulokowanym na całej wysokości reaktora (w równych odstępach). Punkty pomiarowe umieszczono na wysokości 10 mm (T_1), 60 mm (T_2), 110 mm (T_3), 160 mm (T_4), 210 mm (T_5) i 260 mm (T_6) powyżej dna reaktora. Dodatkowo mierzona była temperatura gazu ze zgazowania T_{gaz} na wyjściu z instalacji. Strumień masowy czynnika zgazowującego \dot{m}_{czzgaz} był mierzony za pomocą przepływomierza. Gaz ze zgazowania jest transportowany rurą gazową poprzez cyklon, odpylacz oraz separator kropel. Udział molowy poszczególnych składników: tlenku węgla (z_{CO}), wodoru (z_{H_2}), metanu (z_{CH_4}) i ditlenku węgla (z_{CO_2}), w gazie jest mierzony w systemie „on-line” za pomocą analizatorów.

W tabeli 5.1 przedstawiono zestawienie warunków prowadzenia procesu zgazowania.

Tabela 5.1

Warunki prowadzenia badań procesu zgazowania

Paliwo/biomasa odpadowa	Forma	Czynnik zgazowujący	Stosunek nadmiaru powietrza λ
Osad ściekowy	Cięte „makaroniki” 		
Biomasa roślin energetycznych po fitoremediacji: <i>Miscanthus x giganteus</i> (MxG) <i>Sida hermaphrodita</i> (SH) <i>Panicum virgatum</i> (PV) <i>Spartina pectinate</i> (SP)	Pocięta  Pelety MxG z dodatkiem haloizytu 	Powietrze atmosferyczne ($z_{O_2}=0,21$; $z_{N_2}=0,79$)	0,12; 0,14; 0,16 0,18; 0,23; 0,27

<p>Głony</p>	<p>Pelety</p> 	<p>Powietrze atmosferyczne ($z_{O_2}=0,21$; $z_{N_2}=0,79$)</p>	<p>0,18</p>
<p>Pomiot kurzy oraz mieszanki ze słomą i drewnem</p>	<p>Stan roboczy</p>  <p>Pelety</p>  <p>Pelety słoma+pomiot</p>  <p>Pelety drewno+pomiot</p> 		

5.1.1. Zgazowanie osadów ściekowych

Do badań wykorzystano wysuszony osad ściekowy pochodzący z polskiej oczyszczalni ścieków pracującej w systemie mechaniczno-biologiczno-chemicznym z symultanicznym strącaniem fosforu. Jest to system oczyszczania ścieków, który dominuje w Polsce. Badany osad miał formę nieregularnie ciętych „makaroników”. W tabeli 5.2 zamieszczono wyniki analizy technicznej i elementarnej badanego paliwa. Rezultaty tych badań przedstawiono w pracach [464, 467].

Tabela 5.2

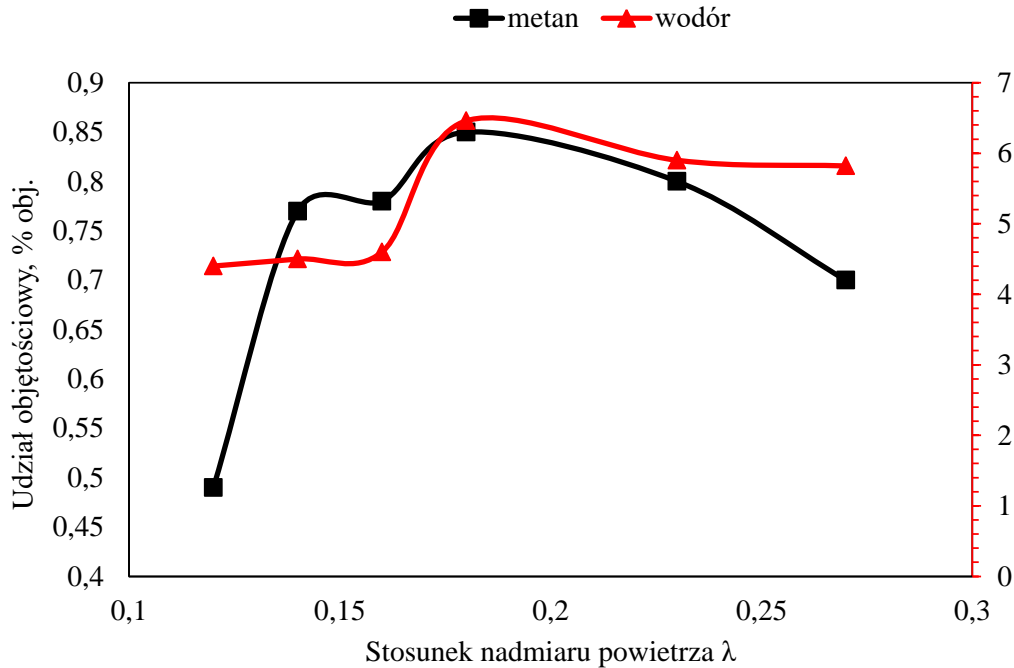
Analiza techniczna i elementarna osadu ściekowego

Parametr	Osad ściekowy
<i>Analiza techniczna, % s.m.</i>	
Wilgoć W	5,30
Zawartość części lotnych V	49,00
Popiół A	44,20
<i>Analiza elementarna, % s.m.</i>	
c	27,72
h	3,81
n	3,59
o (jako różnica)	18,837
s	1,81
f	0,003
cl	0,03
ca	16,02
k	0,77
mg	1,37
na	0,73
p	6,19
<i>Kaloryczność</i>	
Ciepło spalania, MJ/kg s.m.	11,71
Wartość opałowa, MJ/kg s.m.	10,75
<i>Skład substancji nieorganicznej, % s.m.</i>	
Krzemionka jako SiO ₂	27,70
Żelazo jako Fe ₂ O ₃	15,80

Glin jako Al_2O_3	5,98
Mangan jako Mn_3O_4	0,17
Tytan jako TiO_2	1,00
Wapń jako CaO	15,20
Magnez jako MgO	3,49
Siarka jako SO_3	4,64
Fosfor jako P_2O_5	20,80
Sód jako Na_2O	0,75
Potas jako K_2O	1,61
Bar jako BaO	0,12
Stront jako SrO	0,05
Węglany jako CO_2	1,51
Chlorki jako Cl	0,16

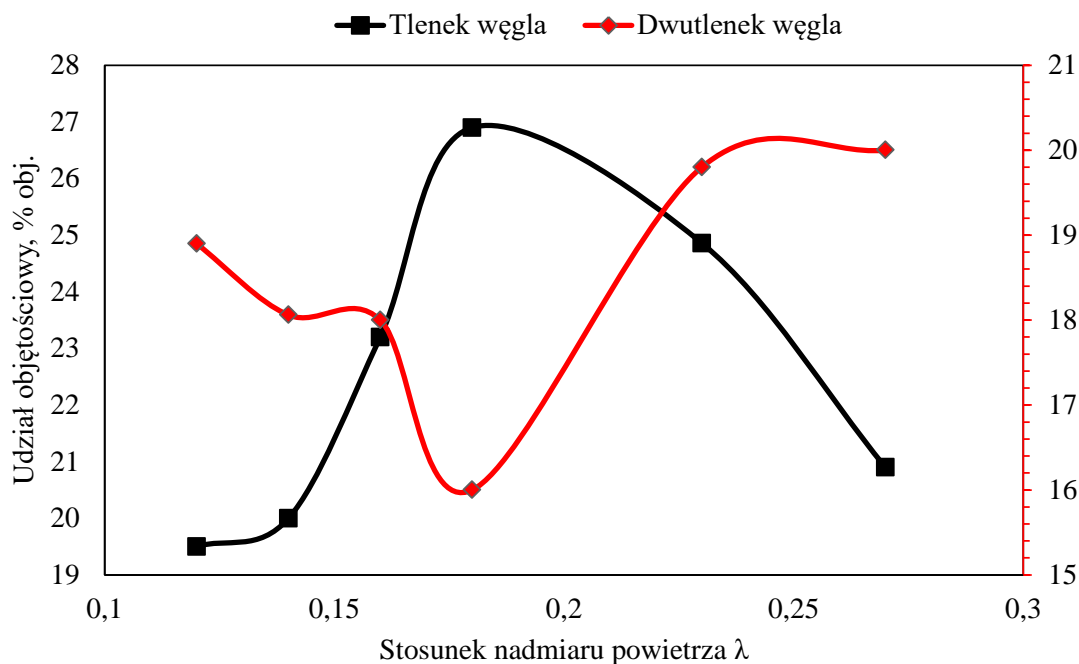
5.1.1.1. Wpływ ilości czynnika zgazowującego na skład i wartość opałową uzyskanego gazu z procesu zgazowania

Na rysunku 5.2 przedstawiano udział metanu (linia czarna) i wodoru (linia czerwona) w gazie ze zgazowania osadów ściekowych w funkcji stosunku nadmiaru powietrza. Analizując dane przedstawione na wykresie, widać, że dla obu rozpatrywanych przebiegów istnieje wartość stosunku nadmiaru powietrza $\lambda=0,18$, przy której udział obu składników w gazie jest największy. Wpływa to bezpośrednio na wartość opałową (por. rys. 5.4), która również przyjmuje wartość maksymalną dla tej wielkości λ .



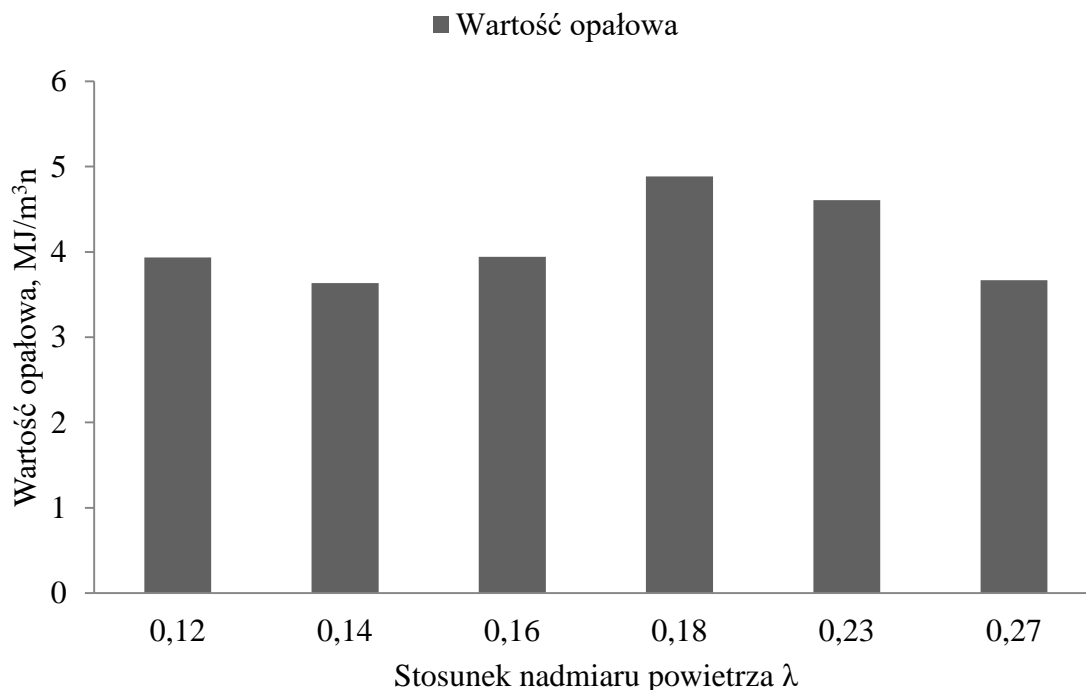
Rys. 5.2. Udział objętościowy metanu i wodoru w funkcji stosunku nadmiaru powietrza
 Fig. 5.2. Volume fraction of the methane and hydrogen as a function of the air excess ratio

Podobną zależność widać na rysunku 5.3, gdzie pokazano wpływ stosunku nadmiaru powietrza λ na zawartość tlenku węgla i ditlenku węgla. Udział objętościowy tlenku węgla przyjmuje wartość maksymalną przy $\lambda=0,18$. Jest to spowodowane faktem, że reakcje, które zachodzą w reaktorze jako efekt dodawania czynnika zgazowującego, mogą być charakteryzowane jako reakcje czynnika zgazowującego z pierwiastkiem węglem pochodzącym z paliwa oraz reakcje czynnika zgazowującego z tlenkiem węgla w fazie gazowej. Reakcja czynnika zgazowującego (powietrze atmosferyczne) i węgla paliwowego jest endotermiczna i prowadzi w głównej mierze do powstawania CO, podczas gdy reakcja powietrza zgazowującego i CO jest silnie egzotermiczna i prowadzi głównie do CO₂. Kiedy czynnik zgazowujący doprowadza się do reaktora, reakcja endotermiczna (węgiel paliwowy i czynnik zgazowujący) zachodzi jako pierwsza, a CO jest punktem wyjścia do kolejnych reakcji. W efekcie obserwuje się gwałtowny wzrost ilości CO w początkowej fazie doprowadzania czynnika do reaktora.



Rys. 5.3. Udział objętościowy tlenku węgla i ditlenku węgla w funkcji stosunku nadmiaru powietrza
 Fig. 5.3. Volume fraction of the carbon dioxide and carbon monoxide as a function of the air excess ratio

Wartość opałowa gazu z powietrznego zgazowania osadów ściekowych jest znacznie niższa od powszechnie wykorzystywanych paliw gazowych (tzw. paliw konwencjonalnych). Wartość opałowa gazu ziemnego wysokometanowego typu E (dawniej oznaczanego jako GZ-50) wynosi bowiem $31 \text{ MJ/m}^3_{\text{n}}$. Z kolei wartość opałowa gazu zaazotowanego typu Ls (dawniej oznaczanego jako GS-35) to $24 \text{ MJ/m}^3_{\text{n}}$. Wartość opałowa gazu z powietrznego zgazowania osadów ściekowych jest również niższa od wartości opałowej paliw gazowych niekonwencjonalnych, jak np. gaz syntezowy, będący mieszaniną wodoru i tlenku węgla otrzymaną wskutek zgazowania substancji organicznej parą wodną. Wartość opałowa takiego gazu to ok. $16,7 \text{ MJ/m}^3_{\text{n}}$. Również gaz koksowniczy ma wartość opałową wyższą, wynoszącą ok. $12 \text{ MJ/m}^3_{\text{n}}$. Jednakże porównując wartość opałową otrzymanego gazu ze zgazowania np. z właściwościami gazu wielkopieczowego, należy stwierdzić, że są to wartości porównywalne. Powszechnie projektuje się bowiem palniki na tzw. gazy ubogie (z ang. *Lean gas burners*) w zakresie wartości opałowej od $2,8$ do $3,6 \text{ MJ/m}^3_{\text{n}}$. Przykładem mogą być palniki produkowane przez firmę Saacke, zamontowane w hucie ArcelorMittal w Bremen.



Rys. 5.4. Wartość opałowa gazu ze zgazowania osadów ściekowych w funkcji stosunku nadmiaru powietrza

Fig. 5.4. The lower heating value of the gasification gas as a function of the air excess ratio

5.1.2. Zgazowanie roślin energetycznych po procesie fitoremediacji

Kolejna seria badań dotyczyła procesu zgazowania roślin energetycznych po fitoremediacji. 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 punktu widzenia roślin energetycznych stają się tereny zdegradowane, przemysłowe, zanieczyszczone np. metalami ciężkimi (chrom, ołów, cynk, kadm). Rośliny energetyczne charakteryzują się wysoką odpornością na czynniki zewnętrzne oraz zdolnościami akumulacji metali ciężkich z gleby. Niezwykle istotnym aspektem jest zapewnienie bezpiecznej konwersji zebranych plonów w użyteczne rodzaje energii – np. energię elektryczną i ciepło. Dobrze rokującą metodą jest proces zgazowania ze względu na możliwą akumulację związków toksycznych w produktach stałych, co umożliwia dalszą, bezpieczną utylizację przy zachowaniu zdolności produkcyjnych paliwa gazowego. Proces zgazowania roślin energetycznych prowadzono we współpracy z Instytutem Ekologii Terenów Uprzemysłowionych (IETU). Wyniki tych badań przedstawiono w pracach [472, 473, 474]. W ramach badań prowadzono ocenę procesu zgazowania czterech rodzajów roślin energetycznych: Miskanta olbrzymiego

(łac. *Miscanthus x giganteus*), Ślazuca pensylwańskiego (łac. *Sida hermaphrodita*), Prosa różgowatego (łac. *Panicum virgatum*) i Spartyny grzebieniastej (łac. *Spartina pectinata*), zebranych z plantacji prowadzonych przez IETU na gruntach ornych znajdujących się na obszarze intensywnej działalności przemysłowej (miasto Bytom, Górny Śląsk). Wybór powyższych roślin został dokonany na podstawie prawie piętnastoletnich badań gatunków typowych roślin energetycznych. Badania te dowiodły, że niektóre z gatunków roślin, np. Miskant olbrzymi (*Miscanthus x giganteus*), wykazują zdolności do akumulowania metali ciężkich z gleby. Inne, takie jak Spartyna preriowa (*Spartina pectinata*), cechuje wysoka odporność na niekorzystne warunki glebowe spowodowane zanieczyszczeniem chemicznym przy jednoczesnej zadowalającej ilości wytworzonej biomasy. W tabeli 5.3 przedstawiono wyniki analizy technicznej i elementarnej badanych roślin energetycznych. Wyniki te opublikowano w pracy [469].

Tabela 5.3

Analiza techniczna i elementarna roślin energetycznych po procesie fitoremediacji

Parametr	<i>Miscanthus x giganteus</i>	<i>Sida hermaphrodita</i>	<i>Panicum virgatum</i>	<i>Spartina pectinata</i>
<i>Analiza techniczna, % s.m.</i>				
Wilgoć	7,6	9,0	8,5	8,0
Zawartość części lotnych	6,12	6,58	5,53	5,74
Popiół	1,36	2,60	3,23	3,24
<i>Analiza elementarna, % s.m.</i>				
c	46,60	44,80	45,00	45,80
h	7,16	7,40	6,90	7,28
n	0,16	0,37	0,55	0,26
o (jako różnica)	44,688	46,021	46,086	45,193
s	1,35	1,40	1,43	1,45
cl	0,042	0,009	0,034	0,017
<i>Kaloryczność</i>				
Wartość opałowa, MJ/kg s.m.	19,45	19,00	18,35	19,29

Wykorzystywane paliwa z uwagi na specyfikę uprawy charakteryzowały się wysoką zawartością metali ciężkich oraz dużym obciążeniem ładunkiem zanieczyszczeń organicznych (tabela 5.4). Wyniki tych badań przedstawiono w pracy [471].

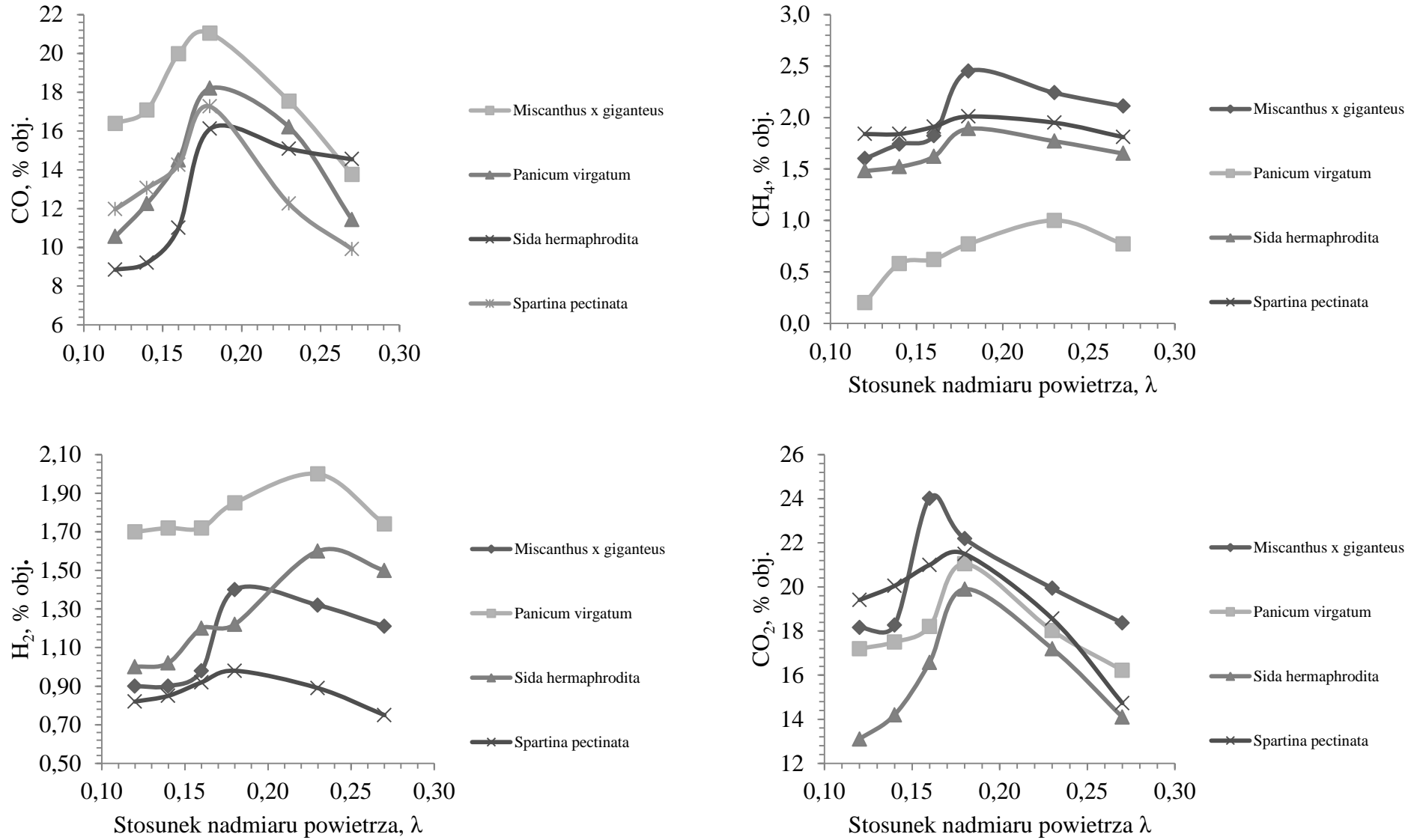
Tabela 5.4

Zawartość metali ciężkich oraz całkowita zawartość węgla organicznego w roślinach energetycznych po procesie fitoremediacji

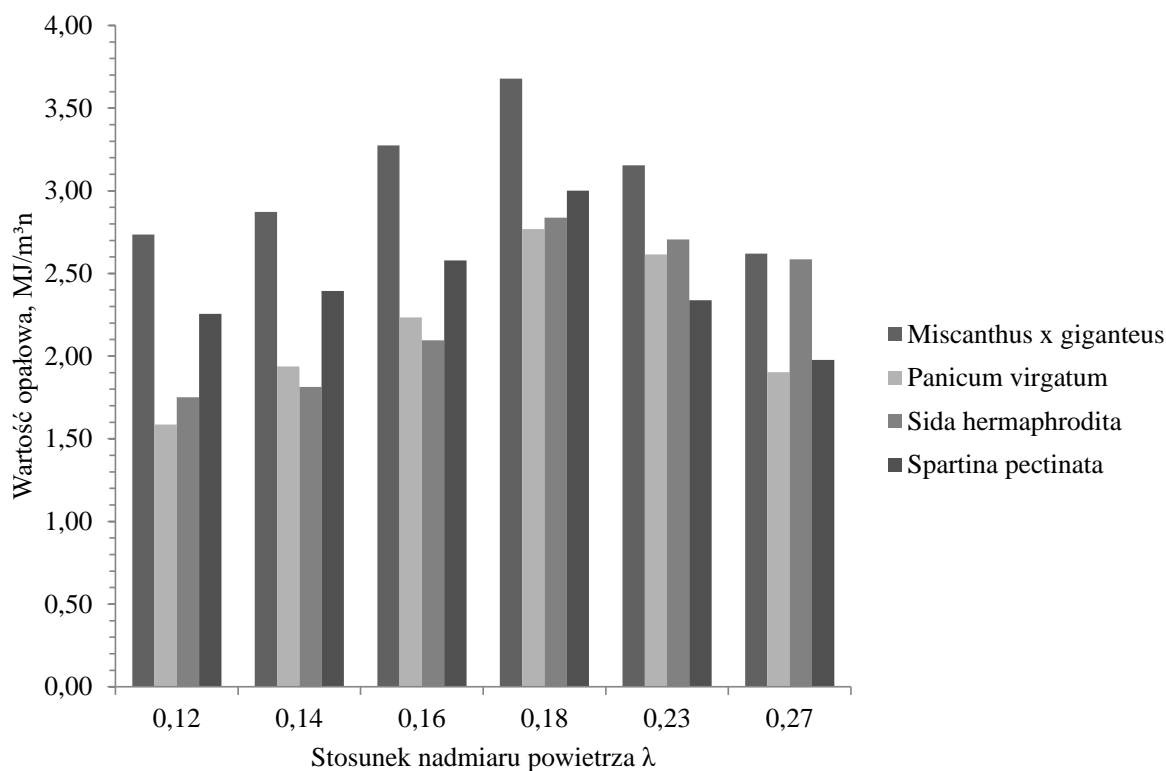
Składnik, mg/kg	<i>Miscanthus x giganteus</i>	<i>Sida hermaphrodita</i>	<i>Panicum virgatum</i>	<i>Spartina pectinata</i>
Pb	35,00	56,84	88,96	92,66
Cd	1,55	5,20	1,34	1,25
Zn	83,28	146,50	122,40	147,70
TOC	6 752,4	3 929,3	13 336,6	7 227,0

5.1.2.1. Wpływ ilości czynnika zgazowującego na skład i wartość opałową uzyskanego gazu z procesu zgazowania

Na rysunku 5.5 przedstawiono zależność udziałów objętościowych poszczególnych składników w gazie ze zgazowania roślin energetycznych z procesu fitoremediacji w funkcji stosunku nadmiaru powietrza. Analizując przedstawione dane, należy jednoznacznie stwierdzić, że podobnie jak w przypadku zgazowania osadów ściekowych istnieje optymalna wartość stosunku nadmiaru powietrza λ , przy której udziały składników w gazie ze zgazowania osadów ściekowych mają swoje ekstremum. Widać ponadto, że najwyższy udział molowy składników palnych, a w szczególności tlenku węgla i metanu, występuje w przypadku zgazowania *Miscanta olbrzymiego*. Jest to w głównej mierze spowodowane faktem, że paliwo to charakteryzuje się najwyższym udziałem pierwiastka węgla i najniższym udziałem azotu, siarki i tlenu spośród wszystkich analizowanych paliw (por. tabela 5.3). Wyniki te mają bezpośrednie przełożenie na wartość opałową otrzymanego gazu – rysunek 5.6.



Rys. 5.5. Udział składników w gazie ze zgasowania roślin energetycznych po procesie fitoremediacji w funkcji stosunku nadmiaru powietrza
 Fig. 5.5. The fraction of the gas components in the energy crops after phytoremediation process gasification gas as a function of the air excess ratio



Rys. 5.6. Wartość opałowa gazu ze zgazowania roślin energetycznych po procesie fitoremediacji w funkcji stosunku nadmiaru powietrza

Fig. 5.6. The lower heating value of the energy crops after phytoremediation process gasification gas as a function of the air excess ratio

5.1.2.2. Wpływ dodatku katalizatora na proces zgazowania

Akumulacja zanieczyszczeń, które wcześniej zostaną usunięte z gleby w procesie fitoremediacji, jest obszarem dużego zainteresowania. Usuwanie metali ciężkich zwykle opiera się na adsorpcji ze względu na możliwe częściowe lub całkowite zregenerowanie sorbentu i jego ponowne wykorzystanie. Postuluje się, że potencjał zastosowania opisanych procesów dla terenów zdegradowanych można zwiększyć przez stosowanie dodatków do procesu zgazowania. Działanie to ma na celu poprawę zdolności akumulacyjnych zanieczyszczeń w stałych produktach zgazowania. Omawiane badania polegały na zastosowaniu dodatku do paliwa 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 m²/g). Wykazuje także dużą odporność na działanie wysokich temperatur, co umożliwia wykorzystanie w termicznych procesach przekształcania paliw. Według [268] dostępne zasoby haloizytu pozwoliłyby na długoletnie stosowanie tego materiału w przemyśle energetycznym.

Do badań wykorzystano Miskanta olbrzymiego (*Miscanthus x giganteus*, MxG) w trzech postaciach: zrębków, peletów oraz peletów z wbudowanym katalizatorem w ilości 10% masy pochodzącym z kopalni Dunino o średnim składzie (wagowo): Al₂O₃ – 26%, SiO₂ – 32%, Fe₂O₃ – 22%, TiO₂ – 4% [289]. Zawartość metali ciężkich w Miskancie olbrzymim wynosiła 31,98 mg/kg Pb oraz 1,458 mg/kg Cd. Skład analizowanych próbek przedstawiono w tabeli 5.5.

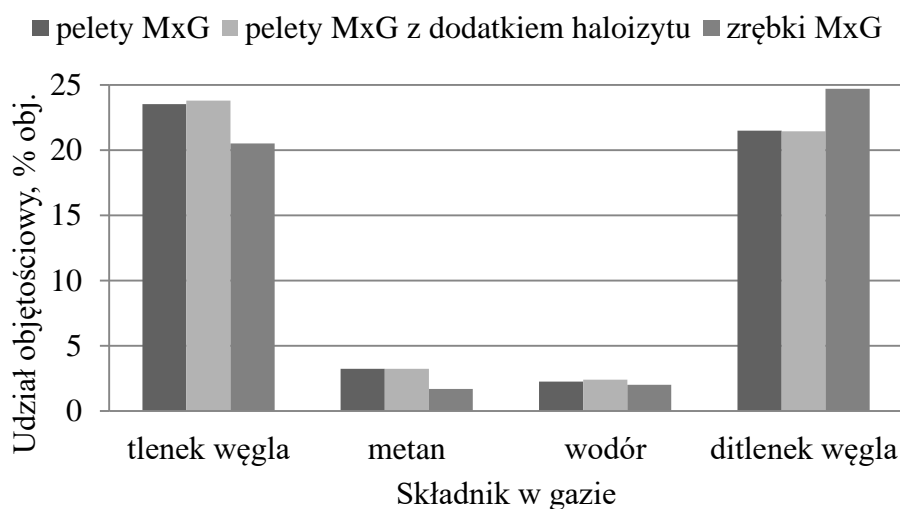
Tabela 5.5

Analiza techniczna i elementarna zrębek i peletów z *Miscanthus x giganteus* oraz peletów *Miscanthus x giganteus* z dodatkiem haloizytu

Parametr	Zrębki <i>Miscanthus x giganteus</i>	Pelety <i>Miscanthus x giganteus</i>	Pelety <i>Miscanthus x giganteus z haloizytem</i>
<i>Analiza techniczna, % s.m.</i>			
Wilgoć	9,00	19,00	9,50
Zawartość części lotnych	83,34	81,80	79,24
Popiół	3,10	7,80	11,30
<i>Analiza elementarna, % s.m.</i>			
c	44,59	39,91	45,95
h	6,00	7,03	6,61
n	0,67	0,72	0,78
o (jako różnica)	48,685	52,277	46,583
s	0,043	0,048	0,048
cl	0,012	0,015	0,018
<i>Kaloryczność</i>			
Ciepło spalania, MJ/kg s.m.	19,907	19,896	19,888

Na rysunku 5.7 pokazano wpływ formy paliwa oraz dodatku katalizatora na skład gazu ze zgazowania roślin energetycznych po procesie fitoremediacji. Analizując dane pokazane na wykresie, widać, że peletyzacja paliwa powoduje wzrost ilości składników palnych w gazie, 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. Katalizatory w efektywny sposób mogą ograniczać powstawanie smół w trakcie

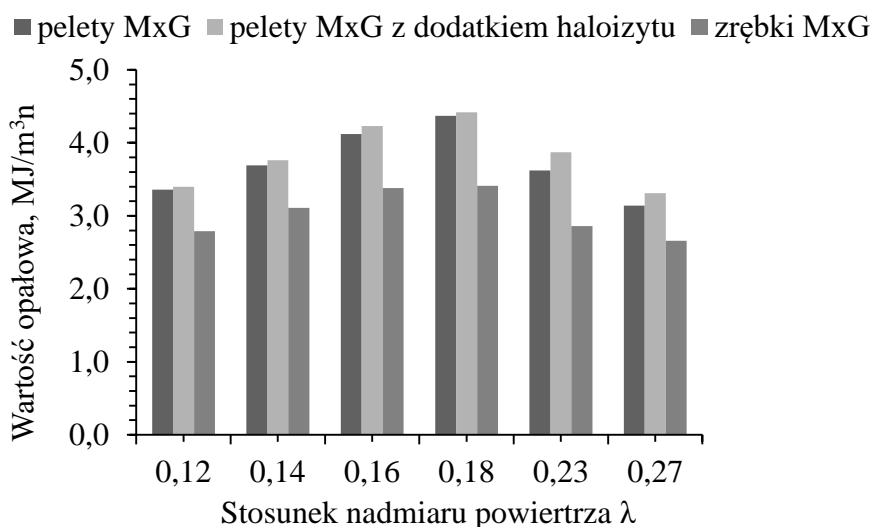
zgazowania. Analizując wpływ dodatku katalizatora na skład gazu ze zgazowania, można stwierdzić, że haloizyt podnosi zdolność do wydajnego konwertowania związków smołowych w produkty gazowe zawierające H_2 , CO i CH_4 . Haloizyt często ma domieszki chromu, magnezu, niklu oraz miedzi. Obecność żelaza promuje wytwarzanie wodoru w procesie zgazowania, nikiel zaś wspiera zachodzenie reakcji: $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ [26].



Rys. 5.7. Wpływ dodatku katalizatora na skład gazu ze zgazowania roślin energetycznych po procesie fitoremediacji

Fig. 5.7. The influence of the catalyst addition on the energy crops after phytoremediation process gasification gas

Rysunek 5.8 przedstawia wartość opałową gazów ze zgazowania poszczególnych form paliwa dla różnych wartości stosunku nadmiaru powietrza (λ). Można zauważyć, że optymalna wartość λ dla Miskanta olbrzymiego w analizowanym zakresie tego parametru wynosi 0,18. Uzyskanie optymalnej wartości 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 otrzymano najwyższe wartości opałowe gazu, odpowiednio: $W_{d_pelety}=4,37 \text{ MJ/m}^3_n$, $W_{d_pelety+haloizyt}=4,42 \text{ MJ/m}^3_n$ oraz $W_{d_zrębki}=3,41 \text{ MJ/m}^3_n$. Uzyskane wyniki znajdują potwierdzenie we wcześniejszych badaniach [418]. Podobnie jak w przypadku analizy składu gazu, peletyzacja paliwa powoduje wzrost wartości opałowej produkowanego gazu. Najwyższą wartość opałową gazu uzyskano dla próbki z domieszką haloizytu, co pozwala stwierdzić, że dodatek katalizatora potęguje ten pozytywny efekt.



Rys. 5.8. Wartość opałowa gazu ze zgazowania roślin energetycznych po procesie fitoremediacji w funkcji stosunku nadmiaru powietrza

Fig. 5.8. The lower heating value of the energy crops after phytoremediation process gasification gas as a function of the air excess ratio

Analiza przedstawionych wyników wskazuje, że haloizyt korzystnie wpływa na proces zgazowania roślin energetycznych. Ten pozytywny efekt można także zauważyć, analizując zawartość ołowiu w stałych produktach po zgazowaniu przygotowanych paliw. Wyniki tych analiz pokazano w tabeli 5.6.

Tabela 5.6

Zawartość ołowiu w badanych paliwach

Próbka	Pb, mg/kg s.m.
Pelety MxG z dodatkiem haloizytu	54,40
Zrębki MxG	41,62

Najwyższą zawartością ołowiu w popiele charakteryzowała się próbka Miskanta speletowanego wraz z haloizytem – 54,40 mg/kg, a najniższą próbka paliwa speletowanego bez addytywu – 27,84 mg/kg. Widać zatem, że haloizyt spotęgował efekt migracji ołowiu do popiołu. Jest to pożądane zjawisko, gdyż z fazy stałej w dużo łatwiejszy sposób niż w przypadku fazy gazowej można wydzielić koncentrat tego metalu, stosując różne technologie, jak prostą selekcję, wzbogacanie, metodę energotechnologiczną czy też technologię głębokiej przeróbki.

5.1.3. Zgazowanie glonów

W myśl zasad gospodarki o obiegu zamkniętym rozwiązania, które mogą stać się najistotniejszym kołem zamachowym rozwoju biogospodarki w Polsce, to także działania w zupełnie nowych sektorach. Przykładem potencjału jeszcze w niewystarczający sposób wykorzystanego w naszej gospodarce są np. glony morskie. Mając to na uwadze, zaplanowano wykorzystanie glonów w procesie zgazowania. Do badań użyto glony należące do gromady brunatnic *Laminaria Hyperborea* (Listownica północna).

Glony pochodziły ze Szkocji, z Easdale Sound. Jest to wąski kanał oddzielający wyspę Easdale od wyspy Sail. W tabeli 5.7 przedstawiono wyniki analizy technicznej i elementarnej badanych glonów.

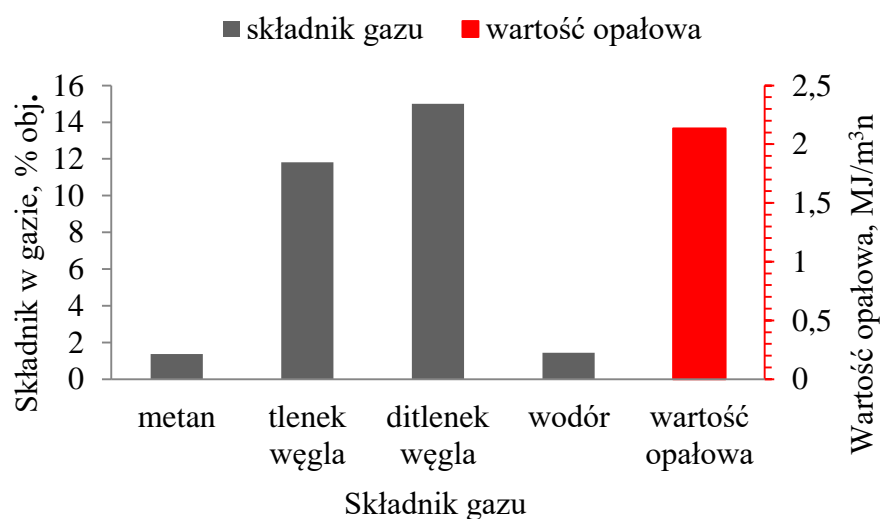
Tabela 5.7

Analiza techniczna i elementarna glonów

Parametr	<i>Laminaria Hyperborea</i>
<i>Analiza techniczna, % s.m.</i>	
Wilgoć	5,00
Zawartość części lotnych	47,00
Popiół	24,70
<i>Analiza elementarna, % s.m.</i>	
c	31,83
h	4,825
n	2,58
o (jako różnica)	58,885
s	1,65
f	0,012
cl	0,218
<i>Kaloryczność</i>	
Wartość opałowa, MJ/kg s.m.	11,80
<i>Skład substancji nieorganicznej</i>	
Krzemionka jako SiO ₂	1,44
Żelazo jako Fe ₂ O ₃	1,63
Glin jako Al ₂ O ₃	0,74

Mangan jako Mn_3O_4	0,03
Tytan jako TiO_2	0,01
Wapń jako CaO	10,79
Magnez jako MgO	10,89
Siarka jako SO_3	22,42
Fosfor jako P_2O_5	8,50
Sód jako Na_2O	17,32
Potas jako K_2O	13,37

Mając na względzie wcześniejsze doświadczenie eksperymentalne pozyskane w trakcie prowadzonych badań dotyczących zgazowania osadów ściekowych oraz roślin energetycznych, dalsze badania prowadzono dla optymalnej wartości stosunku nadmiaru powietrza $\lambda=0,18$. Na rysunku 5.9 pokazano skład oraz wartość opałową gazu ze zgazowania glonów.



Rys. 5.9. Wartość opałowa oraz skład gazu ze zgazowania glonów
Fig. 5.9. The lower heating value and composition of the algae gasification gas

Analizując przedstawione rezultaty badań, można jednoznacznie stwierdzić, że zarówno skład gazu, jak i wartość opałowa otrzymanego gazu są porównywalne do wartości, jakie otrzymano we wcześniejszych kampaniach pomiarowych z innymi przykładami biomasy odpadowej. Można zatem stwierdzić, że glony stanowią potencjalne źródło biomasy, którą można wykorzystać w procesie zgazowania. Rezultaty tych prac zostały przedstawione w [463]. Wyniki mają szczególne znaczenie w kontekście przepisów zawartych w dokumencie Unii Europejskiej zatytułowanym

„Błękitny Rozwój” (z ang. *Blue Growth*), który identyfikuje strategie na rzecz konkretnych basenów morskich mające na celu zapewnienie odpowiednich środków na rzecz promowania zrównoważonego wzrostu. Dla warunków Polski, w części poświęconej Morzu Bałtyckiemu, uznaje się akwakulturę za jeden z najbardziej obiecujących sektorów lokalnych gospodarek pod względem wzrostu i potencjału zatrudnienia. Szczególne znaczenie mają systemy połączone z produkcją energii odnawialnej w myśl założeń gospodarki obiegu zamkniętego, do czego mogą być wykorzystane między innymi glony. Oprócz specjalnych upraw podkreśla się znaczenie glonów nitkowatych, których wzrost spowodowała eutrofizacja. Oszacowano biomasę glonów zalegających na plaży w Polsce od kilkuset do ponad 61 tysięcy ton suchej masy. Potencjalnie mogą być one przetworzone na bioenergię [149].

5.1.4. Zgazowanie odpadów z produkcji drobiarskiej oraz ich mieszanek ze słomą i z drewnem

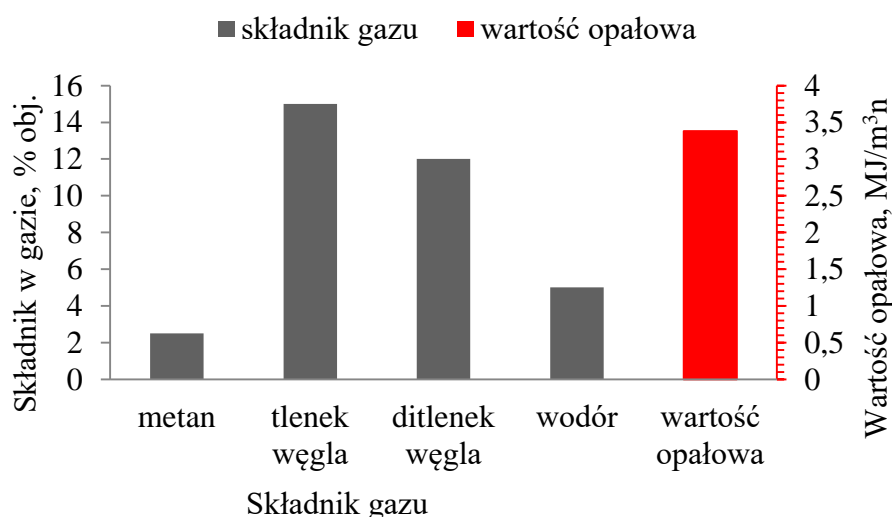
Kolejnym przykładem biomasy odpadowej, którą wykorzystano w procesie zgazowania, były odpady z hodowli drobiu. Polska jest nie tylko liderem w produkcji, lecz także w eksporcie drobiu w Europie. Intensyfikacja produkcji drobiarskiej z jednej strony zapewnia wyższą opłacalność, a z drugiej wiąże się z większą ilością produktów odpadowych, takich jak pomiot, obornik, odpady poubojowe, martwe ptaki, oraz z emisją gazów do środowiska, np. amoniaku. Gospodarka odpadowa w fermach drobiu i ubojniach sporadycznie jest zgodna z obowiązującymi regulacjami prawnymi. Związane jest to z dużymi kosztami utylizacji odpadów, które ze względu na skład chemiczny i potencjalne zagrożenie sanitarne są uciążliwe dla środowiska i niebezpieczne dla zdrowia człowieka. Stanowiło to bezpośredni powód, aby określić możliwość wykorzystania tej grupy biomasy odpadowej w procesie zgazowania. W trakcie badań przeprowadzono dwie kampanie pomiarowe.

W pierwszej analizowano proces zgazowania pomiotu kurzego bezpośrednio pozyskanego z fermy oraz dla specjalnie przygotowanych mieszanek pomiotu kurzego ze słomą. Wyniki analizy technicznej i elementarnej tych paliw przedstawiono w tabeli 5.8.

Analiza techniczna i elementarna pomiotu kurzego i słomy

Parametr	<i>Pomiot kurzy</i>	<i>Słoma</i>
<i>Analiza techniczna, % s.m.</i>		
Wilgoć	8,44	9,06
Zawartość części lotnych	66,68	76,20
Popiół	25,33	5,40
<i>Analiza elementarna, % s.m.</i>		
c	38,40	47,21
h	4,70	5,99
n	5,30	0,80
o	25,80	40,48
s	0,47	0,12
<i>Kaloryczność</i>		
Ciepło spalania, MJ/kg s.m.	15,215	19,656

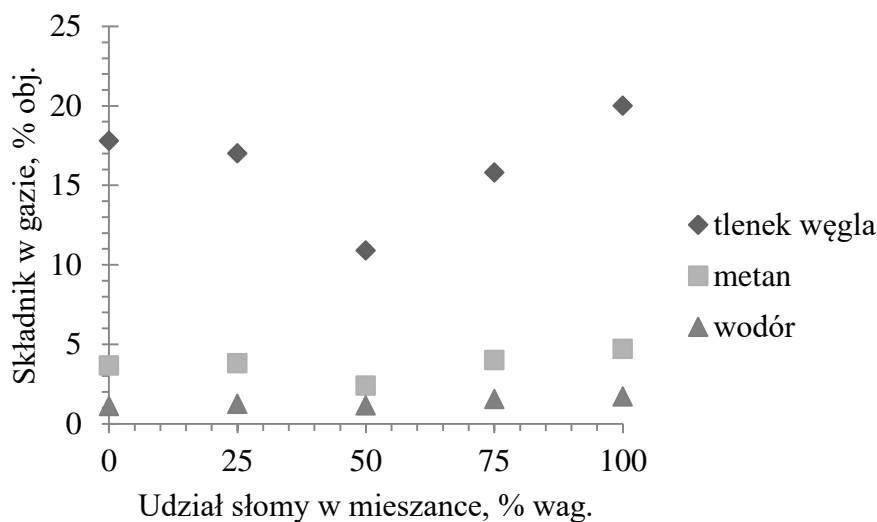
Z uwagi na to, że uzyskana wartość opałowu gazu ze zgazowania pomiotu kurzego wyniosła tylko ok. 2,1 MJ/m³_n (rys. 5.10), postanowiono przygotować mieszanki paliwa podstawowego ze słomą. Wybrano słomę, gdyż w pomiole kurzym znajdowały się już pewne ilości tej biomasy przez ściółkowanie stosowane przy hodowli drobiu.



Rys. 5.10. Wartość opałowu oraz skład gazu ze zgazowania pomiotu kurzego

Fig. 5.10. The lower heating value and composition of the chicken manure gasification gas

Na rysunku 5.11 przedstawiono wpływ udziału słomy w mieszance paliwowej na skład gazu ze zgazowania. Wyniki pokazały, że nie ma silnego związku między zwiększonym udziałem słomy w mieszance a wzrostem udziałów palnych składników w gazie. Z tego względu przeprowadzono drugą kampanię pomiarową, obejmującą swym zakresem zgazowanie pomiotu kurzego oraz mieszanek pomiotu z drewnem.



Rys. 5.11. Wpływ udziału słomy w mieszance paliwowej na skład gazu ze zgazowania

Fig. 5.11. The influence of the straw share in the fuel mixture on the composition of the gasification gas

W tabeli 5.9 zamieszczono wyniki analizy technicznej i elementarnej pomiotu kurzego i drewna, a na rysunku 5.12 przedstawiono wpływ udziału drewna w peletach na skład gazu ze zgazowania.

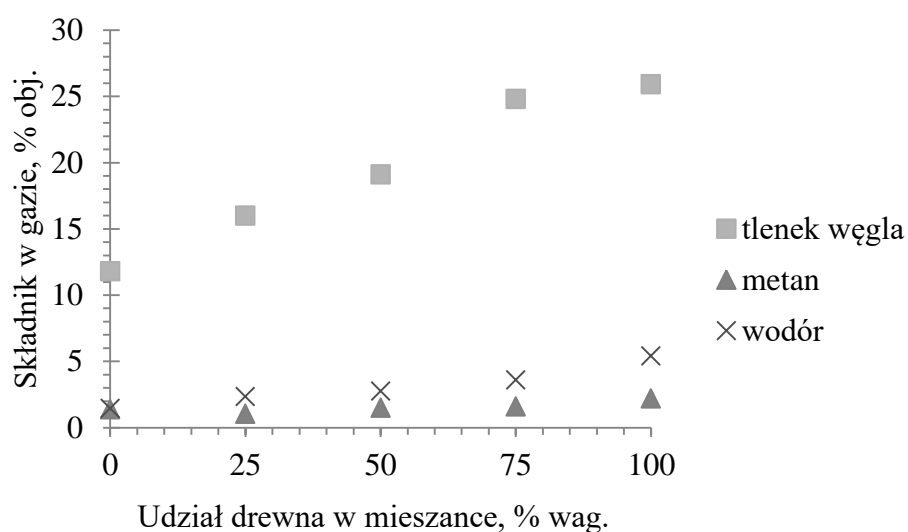
Tabela 5.9

Analiza techniczna i elementarna pomiotu kurzego i drewna

Parametr	<i>Pomiot kurzy</i>	<i>Drewno</i>
<i>Analiza techniczna, % s.m.</i>		
Wilgoć	11,94	5,74
Zawartość części lotnych	67,50	87,10
Popiół	15,60	0,22
<i>Analiza elementarna, % s.m.</i>		
c	39,67	53,98
h	4,72	7,37
n	5,49	0,16
o (jako różnica)	34,12	38,22

s	0,40	0,05
<i>Kaloryczność</i>		
Wartość opałowa, MJ/kg s.m.	12,744	20,528

Analizując dane przedstawione na tym rysunku, widać, że dodatek drewna do pomiotu kurzego pozwala w czasie realizacji procesu zgazowania osiągnąć wzrost ilości składników palnych w gazie. Jest to w głównej mierze spowodowane znacznie niższą zawartością hemicelulozy w drewnie w porównaniu ze słomą. Stwierdzono bowiem, że udział masowy hemicelulozy w drewnie wynosi 11,8, a w słomie 31,6% [392]. Jak wspomniano wcześniej, hemiceluloza jest odporna na rozkład termiczny. Nie bez znaczenia pozostaje również fakt, że drewno charakteryzuje się wyższą zawartością celulozy. Udział masowy celulozy w drewnie wynosi 54,8, a w słomie – 49,7% [393]. Wiązania glukozy w celulozie nie są bardzo trwałe i charakteryzują się dużą tendencją do rozrywania w warunkach wysokiej temperatury. Dlatego struktura celulozy gwałtownie ulega degradacji, powodując większą skłonność do reakcji chemicznych.



Rys. 5.12. Wpływ udziału drewna w mieszance paliowej na skład gazu ze zgazowania

Fig. 5.12. The influence of the wood share in the fuel mixture on the composition of the gasification gas

Podsumowując, należy stwierdzić, że specyficzny skład drewna promuje powstawanie składników palnych w gazie ze zgazowania. Wyniki tych badań przedstawiono w pracy [411].

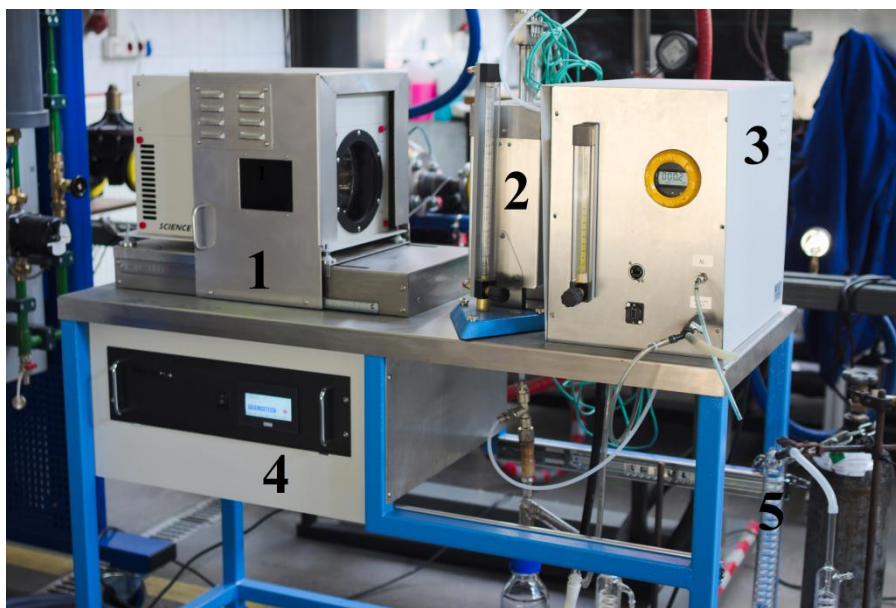
5.2. Wykorzystanie biomasy odpadowej do produkcji paliwa gazowego w procesie pirolizy solarnej

Kolejnym rozpatrywanym procesem była piroliza napędzana światłem słonecznym. Wśród termochemicznej konwersji biomasy proces ten zasługuje na szczególną uwagę, głównie w krajach rozwijających się, ze względu na:

- (1) aspekt zeroemisyjny uzyskany dzięki zasilaniu światłem słonecznym, a nie ciepłem pochodzącym ze spalania paliw (najczęściej kopalnych),
- (2) niskie koszty technologiczne, osiągnane w głównej mierze dzięki zasilaniu darmowym światłem słonecznym.

W wyniku pirolizy dowolnego surowca zawierającego węgiel otrzymuje się zawsze trzy grupy produktów użytecznych, tj. kondensowalne smoły zwane bioolejem, suchy gaz pirolityczny i stałą pozostałość – biowęgiel.

W ramach przeprowadzonych badań własnych zaprojektowano i zbudowano stanowisko badawcze, w którym głównym elementem jest reaktor pirolizy wraz ze źródłem światła. Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 5.13. Reaktor składa się z izolowanego bloku miedzianego o wymiarach 160×69×18 mm (długość, szerokość, wysokość) z czterema wywierconymi kanałami, wystawionego na skoncentrowane promieniowanie wytwarzane przez lampę ksenonową o mocy $P_{\max}=1,6$ kW. Wlot reaktora jest połączony pod ciśnieniem z butlą z gazem obojętnym przez zawór redukcyjny. Na wylocie reaktora zbierane są gazy, które przechodzą do skraplacza, będącego zespołem pięciu kwarcowych spiralnych chłodnic, chłodzonych wodą o temperaturze 3°C dostarczaną przez kriostat. Następnie suchy, schłodzony gaz jest kierowany do analizatorów gazu w celu określenia udziałów objętościowych głównych składników w gazie pirolitycznym.



Rys. 5.13. Schemat stanowiska badawczego: 1 – źródło światła słonecznego, 2 – reaktor pirolizy, 3 – układ sterowania wraz z urządzeniami pomiarowymi, 4 – zasilacz, 5 – układ odbioru fazy ciekłej

Fig. 5.12. Scheme of the installation: 1 – sunny light source, 2 – pyrolysis reactor, 3 – control system with measuring devices, 4 – power supply, 5 – system for receiving the liquid fraction

W tabeli 5.10 przedstawiono warunki prowadzenia badań procesu pirolizy solarnej, a w tabeli 5.11 wyniki analizy technicznej, elementarnej oraz chemicznej badanych paliw.

Tabela 5.10

Warunki prowadzenia badań procesu pirolizy solarnej

Paliwo/biomasa odpadowa	Forma	Masa paliwa	Strumień gazu inertnego	Moc źródła światła słonecznego
Osad ściekowy	Pelety	20 g	80 dm ³ /h	0,90 · P _{max}
Drewno				0,95 · P _{max}
Słoma				P _{max} (P _{max} =1,6 kW)

Do badań wykorzystano trzy rodzaje biomasy odpadowej – osady ściekowe, słomę oraz drewno. Paliwa miały formę regularnych peletów o średnicy zewnętrznej 6 mm i długości 10 mm. Złóże peletów o masie 20 g, przez które przepuszczano ze stałym strumieniem objętościowym azot, umieszczane było w reaktorze. Złóże to wystawiano na działanie skoncentrowanego źródła światła słonecznego o stałej mocy.

Analizując dane przedstawione w tabeli 5.11, można zaznaczyć wyraźną różnicę we właściwościach osadów ściekowych w porównaniu z pozostałymi dwoma

paliwami. Osad ściekowy charakteryzował się wyższą zawartością wilgoci i substancji mineralnej oraz dużo niższą zawartością części lotnych oraz tzw. węgla związanego. Mniejsza zawartość pierwiastka węgla przekłada się również na niższą wartość opałową tego paliwa.

W zakresie składu chemicznego osad ściekowy również znacząco różni się od słomy i węgla. Należy także zwrócić uwagę na różnicę w zawartości celulozy i ligniny pomiędzy drewnem i słomą. Wszystkie te cechy paliwowe w bezpośredni sposób wpływają na proces pirolizy analizowanych substancji.

Tabela 5.11

Analiza techniczna i elementarna drewna, słomy i osadów ściekowych wykorzystywanych podczas pirolizy solarnej

Parametr	<i>Drewno</i>	<i>Słoma</i>	<i>Osad ściekowy</i>
<i>Analiza techniczna, % s.m.</i>			
Wilgoć	9,00	7,80	16,60
Zawartość części lotnych	83,30	75,10	60,60
Popiół	0,75	6,69	33,44
Węgiel związany (fixed carbon)	15,95	18,21	5,96
<i>Analiza elementarna, % s.m.</i>		47,02	35,93
c	49,61	5,72	4,99
h	5,94	0,59	5,57
n	0,06	46,59	51,49
o (jako różnica)	44,37	0,08	0,02
s	0,02		
<i>Kaloryczność</i>			
Wartość opałowa, MJ/kg s.m.	18,19	16,81	13,02
<i>Skład chemiczny, % s.m.</i>			
Celuloza	54,80	49,70	2,10
Lignina	11,80	31,60	4,10
Hemiceluloza	27,90	6,00	1,50

W tabeli 5.12 przedstawiono wyniki badań procesu pirolizy solarnej analizowanych paliw. Pokazano uzysk poszczególnych frakcji – stałej, ciekłej i gazowej, skład gazu pirolitycznego oraz jego ciepło spalania. Wyniki zestawiono w funkcji mocy źródła światła – 90%, 95% i 100% mocy maksymalnej.

Analizując przedstawione wyniki, można jednoznacznie stwierdzić, że w każdym z rozpatrywanych przypadków najmniejszy jest uzysk frakcji gazowej, który waha się od 8,59% w przypadku pirolizy drewna dla mocy maksymalnej P_{\max} do 11,65% dla słomy przy 95-procentowej wartości P_{\max} . Wyniki pokazują jednocześnie, że w każdej z prób uzysk frakcji ciekłej jest największy i wynosi od 49,96% dla osadu ściekowego przy 90-procentowej wartości P_{\max} do 70,20% dla drewna przy P_{\max} . Proces pirolizy solarnej prowadzi zatem do efektywnej produkcji substancji ciekłej, która po odpowiedniej obróbce może stanowić źródło substytutu biooleju. Dane zestawione w tabeli pokazują ponadto, że struktura odbieranych produktów w przypadku pirolizy osadów ściekowych różni się w zasadniczy sposób od pozostałych dwóch paliw. Widać wyraźnie najmniejszy uzysk frakcji ciekłej i zdecydowanie wyższy uzysk frakcji stałej. Jest to w głównej mierze spowodowane składem chemicznym osadu ściekowego, który charakteryzuje się niską zawartością celulozy, ligniny i hemicelulozy w porównaniu z drewnem i słomą. Uzysk frakcji gazowej jest na podobnym poziomie niezależnie od zastosowanego paliwa.

Z kolei analizując skład gazu, należy zwrócić szczególną uwagę na zawartość wodoru, która w największym stopniu wpływa na ciepło spalania produkowanego gazu pirolitycznego. Udział ten jest najniższy dla procesu pirolizy słomy i waha się od 47,53% do 49,30%. Ciepło spalania gazu pirolitycznego ze słomy waha się w granicach od 12,06 do 12,61 MJ/kg. Jest to w głównej mierze spowodowane dużą zawartością ligniny w słomie, która jest odpowiedzialna głównie za to, że reakcje przebiegają w kierunku tworzenia stałej pozostałości, a nie składników gazowych, w tym wodoru [89].

Tabela 5.12

Wyniki badań procesu pirolizy solarnej

Próbka	Uzysk produktów			Skład gazu, % obj.					HHV, MJ/kg
	Frakcja stała	Frakcja ciekła	Frakcja gazowa	CO	CO ₂	O ₂	CH ₄	H ₂	
Drewno									
0,90·P _{max}	21,91	68,36	9,73	16,16±1,35	23,57±1,25	2,24±0,64	10,46±1,69	47,58±1,16	13,94
0,95·P _{max}	21,66	69,14	9,20	16,16±1,19	20,17±1,17	1,47±0,53	10,87±1,65	51,33±1,33	16,08
P _{max}	21,21	70,20	8,59	16,27±1,11	19,63±0,93	0,88±0,55	10,46±1,62	52,77±1,31	16,56
Słoma									
0,90·P _{max}	27,45	63,78	8,77	14,55±1,15	27,29±2,57	2,01±0,50	7,84±1,59	48,31±1,17	12,16
0,95·P _{max}	26,66	61,69	11,65	14,76±1,11	28,46±2,15	1,01±0,47	8,23±1,74	47,53±1,28	12,06
P _{max}	27,08	61,43	11,49	14,63±1,06	27,60±2,03	0,41±0,47	8,06±1,73	49,30±1,08	12,61
Osady ściekowe									
0,90·P _{max}	39,54	49,96	10,50	11,86±2,90	22,65±1,85	2,22±1,03	6,12±2,32	57,15±1,23	14,43
0,95·P _{max}	38,53	52,32	9,15	16,01±2,72	21,33±1,14	2,39±1,37	5,52±1,89	54,75±1,18	13,98
P _{max}	38,29	52,77	8,94	16,42±3,00	21,31±1,25	1,81±1,51	5,85±2,09	54,61±1,30	14,21

5.3. Możliwości wykorzystania gazu ze zgazowania biomasy odpadowej

5.3.1. Gaz ze zgazowania jako paliwo dodatkowe obniżające stężenia substancji szkodliwych

Gaz pozyskiwany z termicznej obróbki biomasy, w tym z procesu zgazowania, może być wykorzystany jako gaz palny do produkcji innych form energii. Zgazowanie może przyczynić się również do redukcji tlenków azotu powstałych wskutek spalania paliwa podstawowego przez użycie gazu ze zgazowania jako paliwa reburningowego (zwanego także dodatkowym). Reburning to jeden z pierwotnych sposobów ograniczania emisji tlenków azotu. Dzięki realizacji tego procesu w miejscu, w którym zostało doprowadzone dodatkowe paliwo, powstaje strefa redukcyjna. W strefie tej paliwo reburningowe ulega rozkładowi, którego produktami są rodniki węglowodorowe CH_i . Rodniki te przyczyniają się do redukcji tlenków azotu (powstałych wskutek spalania paliwa podstawowego) do azotu atmosferycznego [211]. Odpowiednim paliwem reburningowym jest paliwo, które zawiera dużo części lotnych oraz jest bardzo reaktywne. Do takich paliw zaliczyć można między innymi gaz ziemny i koksowniczy, lekki i ciężki olej opałowy, węgiel brunatny oraz biomasę (w tym osady ściekowe) [7].

W ramach analizy tego zgadnienia zrealizowano 3 grupy badań zmierzające do:

1. teoretycznego określenia potencjału reburningowego gazu ze zgazowania biomasy odpadowej,
2. eksperymentalnej weryfikacji szacowanego potencjału z wykorzystaniem kotła węglowego małej mocy,
3. określenia możliwości stosowania reburningu w kotle energetycznym dużej mocy z wykorzystaniem numerycznej mechaniki płynów CFD.

5.3.1.1. Badania teoretyczne określania potencjału reburningowego gazu ze zgazowania biomasy odpadowej

W celu określenia możliwości wykorzystania gazu ze zgazowania biomasy odpadowej przeprowadzono badania teoretyczne z użyciem komercyjnego pakietu Chemkin, w którym realizowane jest założenie stanu równowagi w reakcji paliwa z utleniaczem, opartej na minimalizacji energii swobodnej. Zastosowano mechanizm utleniania GRI-Mech 2.11, który zawiera 49 indywiduów chemicznych z dodatkowym uwzględnieniem 277 reakcji elementarnych. Jest to mechanizm rekomendowany do stosowania w przypadku analizy procesu reburningu [42]. Założono, że gaz ze zgazowania biomasy odpadowej jest doprowadzany do komory spalania kotła węglowego małej mocy. Podstawowe założenia przyjęte do obliczeń zamieszczono w tabeli 5.13. Wynikają one z wcześniej przeprowadzonych analiz Autora przedstawionych w pracy [450].

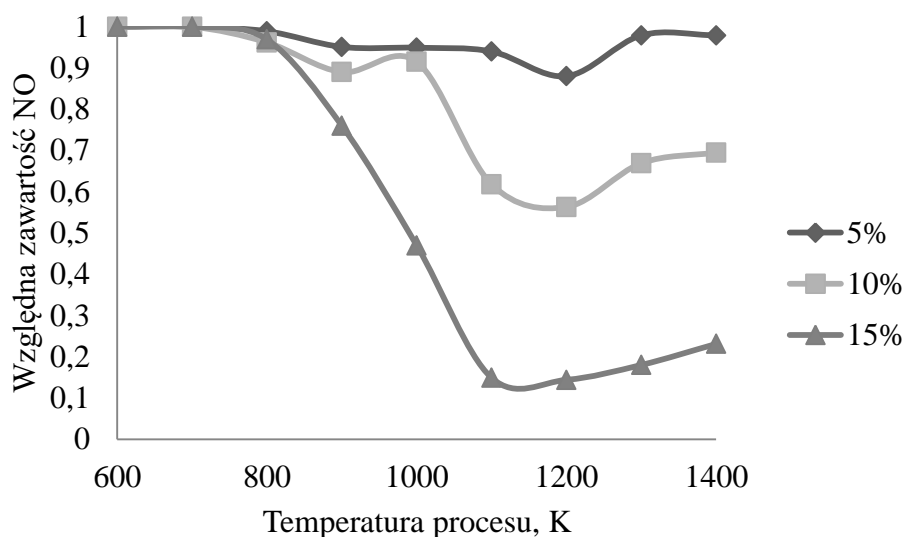
Tabela 5.13

Założenia przyjęte do określania potencjału reburningowego gazu ze zgazowania [453, 454, 456-458]

Zakres analizowanej temperatury T, K (p=1 bar)	600-1400
Zakres analizowanego stosunku nadmiaru powietrza λ	1,0-2,0 (w zakresie co 0,1)
Czas przebywania w strefie spalania τ , s	0-0,4
Udział paliwa dodatkowego w całkowitym strumieniu spalin, % obj.	5, 10, 15
Skład paliwa dodatkowego (gaz ze zgazowania biomasy odpadowej), % obj.	H ₂ =0,11 CO=0,24 CH ₄ =0,02 N ₂ =0,46 O ₂ =0,04 CO ₂ =0,09 H ₂ O=0,04
Skład spalanego węgla kamiennego, % wag.	c=0,65 h=0,048 s=0,004 o=0,128 n=0,017 W=0,1 A=0,053

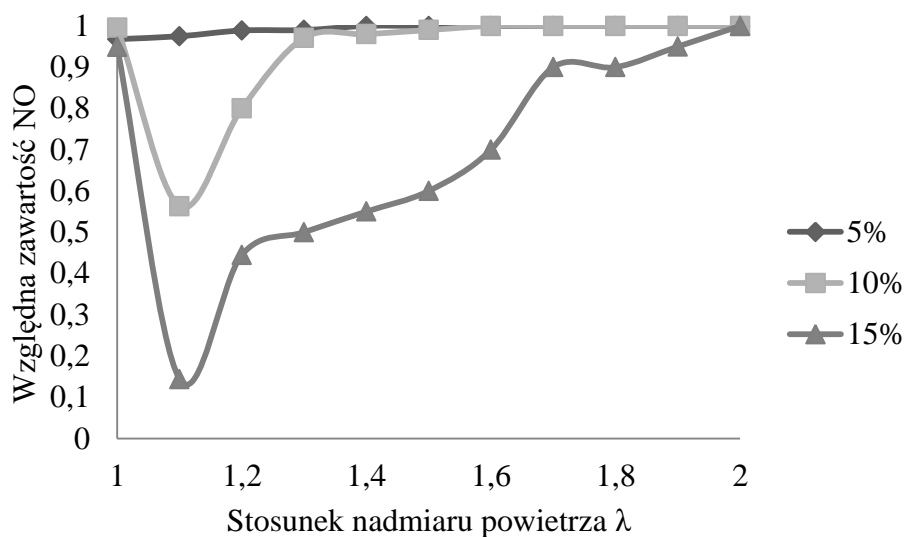
Początkowe stężenie NO w spalinach, ppm	300					
Skład spalin dla założonych wartości λ , % wag.	$\lambda=1,0$	$\lambda=1,1$	$\lambda=1,2$	$\lambda=1,3$	$\lambda=1,4$	
N ₂	0,8074	0,8058	0,8044	0,8033	0,8023	
O ₂	0,0000	0,0193	0,0355	0,0491	0,0607	
CO ₂	0,1919	0,1741	0,1594	0,1469	0,1363	
H ₂ O	0,0792	0,0718	0,0657	0,0606	0,0562	
SO ₂	0,00055	0,0005	0,00046	0,00042	0,00039	
	$\lambda=1,5$	$\lambda=1,6$	$\lambda=1,7$	$\lambda=1,8$	$\lambda=1,9$	$\lambda=2,0$
N ₂	0,8015	0,8007	0,8001	0,7995	0,799	0,7985
O ₂	0,07082	0,07962	0,08738	0,09426	0,1004	0,1059
CO ₂	0,1271	0,119	0,1119	0,1056	0,1	0,09497
H ₂ O	0,05241	0,04909	0,04617	0,04357	0,04125	0,03917
SO ₂	0,0003661	0,0003429	0,0003225	0,0003044	0,0002882	0,0002736

Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 5.14 i 5.15. Wykresy obrazują względną zawartość tlenków azotu w spalinach w funkcji temperatury spalin i w funkcji stosunku nadmiaru powietrza w trakcie prowadzenia procesu reburningu dla różnych udziałów paliwa dodatkowego.



Rys. 5.14. Względna zawartość tlenków azotu w spalinach w funkcji temperatury spalin dla różnych udziałów paliwa reburningowego

Fig. 5.14. Relative content of nitrogen oxides in the exhaust gas as a function of exhaust gas temperature for different shares of the reburning fuel



Rys. 5.15. Względna zawartość tlenków azotu w spalinach w funkcji stosunku nadmiaru powietrza dla różnych udziałów paliwa reburningowego

Fig. 5.15. Relative content of nitrogen oxides in the exhaust gas as a function of air ratio for different shares of the reburning fuel

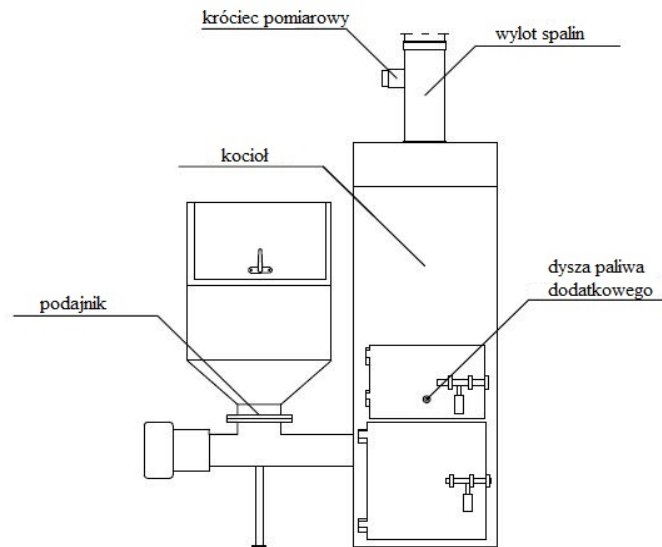
Analizując przedstawione wyniki rozważań teoretycznych, należy jednoznacznie stwierdzić, że istnieje optymalna wartość temperatury spalin oraz stosunku nadmiaru powietrza, przy której względna zawartość tlenków azotu w komorze spalania osiąga wartość najmniejszą. W ramach przeprowadzonych badań stwierdzono, że temperatura ta wynosi 1100 K przy stosunku nadmiaru powietrza $\lambda=1,1$. Jednocześnie można zauważyć, że dla udziału objętościowego paliwa reburningowego w całkowitej ilości spalin wynoszącego 5% względna ilość tlenków azotu w całym zakresie analizowanych parametrów pozostaje stała. Należy zatem przyjąć, że jest to niewystarczająca ilość paliwa dodatkowego, aby osiągnąć pozytywny efekt ekologiczny. Wzrost tej ilości do 10% i 15% powoduje znaczny spadek ilości tlenków azotu w komorze spalania. W celu potwierdzenia tych obserwacji teoretycznych w kolejnym etapie prowadzono badania eksperymentalne procesu reburningu w kotle węglowym małej mocy.

5.3.1.2. Badania eksperymentalne określenia możliwości obniżenia stężenia tlenków azotu oraz innych substancji szkodliwych w kotle węglowym małej mocy

Na rysunku 5.16 przedstawiono schemat stanowiska badawczego wykorzystywanego w badaniach eksperymentalnych. Stanowisko badawcze stanowił kocioł węglowy retortowy z automatycznym podajnikiem paliwa firmy Urzoń o mocy 25 kW. W celu umożliwienia przeprowadzenia badań współspalania węgla z gazem ze zgazowania biomasy odpadowej wprowadzono pewne modyfikacje w kotle – zamontowano dyszę doprowadzającą gaz oraz wymieniono drzwiczki kotła na inne – z otworem do wyprowadzenia końcówki dyszy poza kocioł. Pobór próbek spalin odbywał się w króćcu pomiarowym. Wyniki badań przedstawiono w pracy [463].

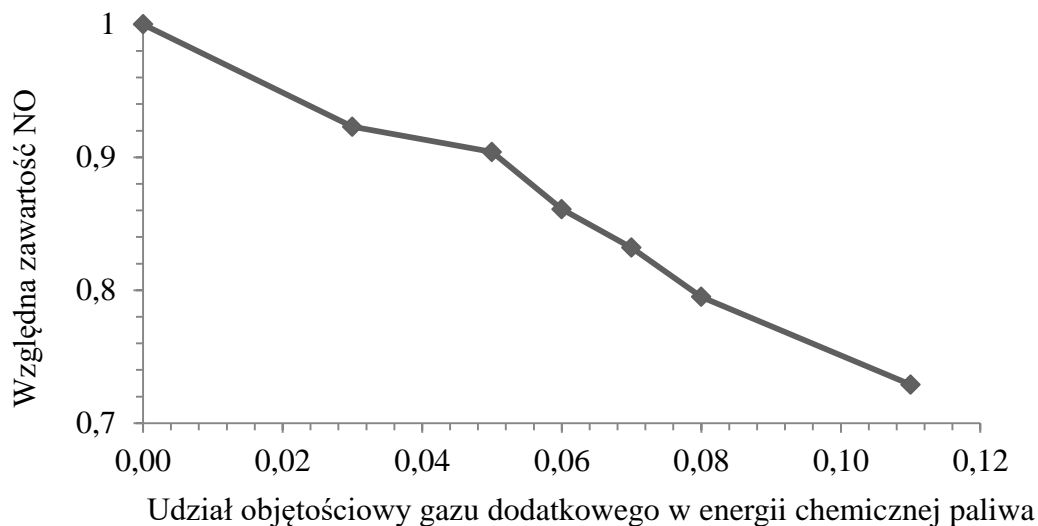
Gaz ze zgazowania w ilości wynoszącej od 3% do 11% całkowitej energii chemicznej paliwa jest wprowadzany bezpośrednio w strefę płomienia, wywołuje strefę bogatą w paliwo (strefa reburningu). Dzięki temu zabiegowi w miejscu, w którym zostało doprowadzone dodatkowe paliwo, powstaje strefa redukcyjna. W strefie tej paliwo reburningowe ulega rozkładowi, którego produktami są rodniki węglowodorowe CH_i . Rodniki te przyczyniają się do redukcji tlenków azotu (powstałych wskutek spalania paliwa podstawowego) do azotu atmosferycznego.

Paliwem dodatkowym jest gaz ze zgazowania osadów ściekowych, a paliwem podstawowym węgiel kamienny. Podstawowe właściwości obu paliw przedstawiono w tabeli 5.13. Są to te same paliwa, których wykorzystanie założone zostało we wcześniejszym etapie prowadzenia badań.



Rys. 5.16. Kocioł węglowy wykorzystywany do badań procesu reburningu
 Fig. 5.16. Coal boiler used for reburning research

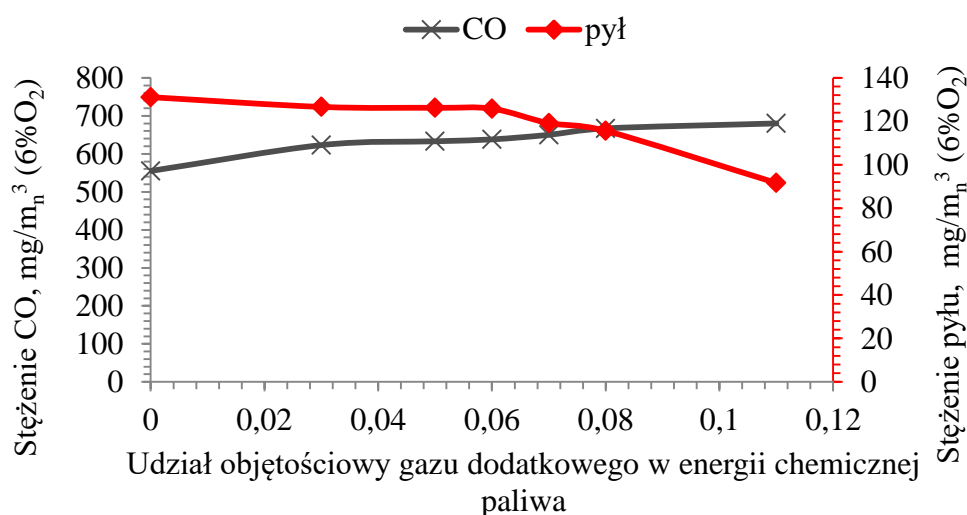
Na rysunku 5.17 pokazano zależność względnej zawartości tlenków azotu w spalinach w funkcji udziału objętościowego gazu dodatkowego doprowadzanego do kotła. Analizując dane przedstawione na wykresie, można stwierdzić, że wzrost udziału gazu dodatkowego powoduje spadek stężenia tlenków azotu o ok. 30%. Tendencja ta stanowi potwierdzenie przeprowadzonych wcześniej rozważań teoretycznych.



Rys. 5.17. Względna zawartość tlenków azotu w spalinach w funkcji udziału objętościowego gazu dodatkowego

Fig. 5.17. Relative content of nitrogen oxides in the exhaust gas as a function of the volume fraction of additional fuel

W trakcie prowadzonych badań eksperymentalnych oprócz analizy stężeń tlenków azotu oceniano także wpływ paliwa dodatkowego na stężenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, pyłu i tlenku węgla. Wyniki zaprezentowano w pracy [468]. Na rysunku 5.18 pokazano zmianę rzeczywistego stężenia WWA (oraz NO_x) w funkcji wzrostu ilości paliwa dodatkowego wprowadzanego do komory spalania. Analizując dane przedstawione na rysunku, można zauważyć, że podczas przeprowadzonej kampanii pomiarowej w wyniku współspalania gazu ze zgazowania osiągnięto obniżenie stężenia tlenków azotu od wartości $348,6 \text{ mg/m}^3_n$ do wartości końcowej 254 mg/m^3_n . Z kolei stężenie wysokopierścieniowych węglowodorów aromatycznych obniżyło się od wartości $100,86 \text{ mg/m}^3_n$ do wartości $22,30 \text{ mg/m}^3_n$, przy czym należy zwrócić uwagę na fakt, że już nieznaczna ilość paliwa dodatkowego powoduje istotne obniżenie tych szkodliwych substancji. Można zatem stwierdzić, że dodatek paliwa reburningowego (dodatkowego) wpływa pozytywnie na obniżenie nie tylko tlenków azotu, lecz także innych substancji, w tym WWA.

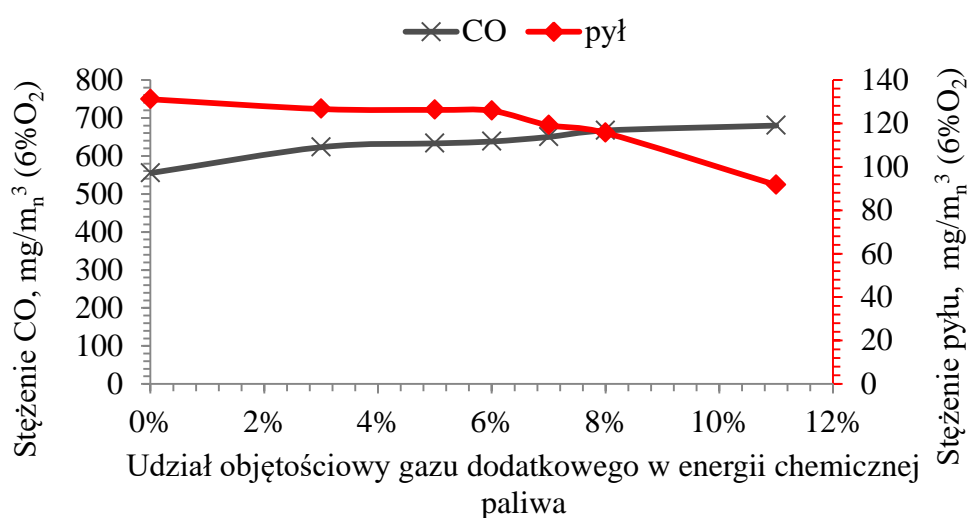


Rys. 5.18. Stężenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz tlenków azotu (NO_x) w funkcji udziału objętościowego gazu dodatkowego

Fig. 5.18. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrogen oxides (NO_x) as a function of the volume fraction of additional fuel

Na rysunku 5.19 przedstawiono wyniki zawartości pyłu oraz tlenku węgla w funkcji ilości paliwa dodatkowego wprowadzanego do komory spalania. Analizując przedstawione wyniki, należy stwierdzić, że zmiana stężenia pyłu od wartości $131,1 \text{ mg/m}^3_n$ do $91,6 \text{ mg/m}^3_n$ koresponduje z rozpatrywaną na rysunku 5.18 zmianą stężenia tlenków azotu. W obu przypadkach wraz ze wzrostem ilości paliwa dodatkowego obserwuje się stały, sukcesywny spadek mierzonych stężeń substancji szkodliwych. Nie występują w tym przypadku żadne gwałtowne zmiany mierzonych wartości. Z zupełnie inną sytuacją ma się do czynienia w przypadku stężenia tlenku

węgla. W tym przypadku występuje wzrost wartości stężenia tego szkodliwego związku. Jest to bezpośredni efekt doprowadzenia paliwa dodatkowego. Po pierwsze, gaz ze zgazowania osadów ściekowych w dużej mierze składa się z CO, a po drugie, zwiększenie strumienia paliwa przy stałym strumieniu powietrza powoduje wzrost ilości produktów niecałkowitego i niepełnego spalania. Ten negatywny aspekt wzrostu stężenia tlenku węgla należy wziąć pod uwagę, realizując w bezpieczny sposób proces współspalania gazu ze zgazowania w kotle węglowym małej mocy.



Rys. 5.19. Stężenie pyłu oraz tlenku węgla (CO) w funkcji udziału objętościowego gazu dodatkowego
 Fig. 5.19. Concentration of dust and carbon monoxide (CO) as a function of the volume fraction of additional fuel

5.3.1.3. *Badania numeryczne określania możliwości obniżenia stężenia tlenków azotu w węglowym kotle energetycznym dużej mocy*

Kolejnym etapem badań z tego zakresu były badania numeryczne procesu reburningu w kotle węglowym dużej mocy. Do badań wykorzystano kocioł pyłowy OP 650. Założenia wstępne zostały przedyskutowane w pracy [5]. Założono, że w kotle spalany jest węgiel kamienny. Przyjęto ponadto, że w kotle realizowany będzie proces reburningu dzięki doprowadzeniu do komory spalania kotła gazu ze zgazowania biomasy odpadowej. Udziały molowe poszczególnych składników w gazie wynosiły: $z_{CO}=0,27$, $z_{CO_2}=0,22$, $z_{H_2}=0,03$, $z_{CH_4}=0,006$, $z_{N_2}=0,49$. Gaz ze zgazowania doprowadzany w dwóch konfiguracjach:

1. scenariusz P – poprzez kanał powietrza pierwotnego zlokalizowany w czwartym rzędzie palników,

2. scenariusz O – poprzez tzw. dysze OFA (z ang. *Over Fire Air*) zlokalizowane w centrum przedniej i tylnej ściany kotła.

Ponadto przyjęto, że udział objętościowy paliwa dodatkowego w energii chemicznej paliwa podstawowego wynosił 10% oraz 20% (scenariusze P10 i P20 oraz O10 i O20).

Wyniki analizy technicznej i elementarnej przedstawiono w tabeli 5.14, a zestawienie analizowanych scenariuszy – w tabeli 5.15.

Tabela 5.14

Właściwości węgla kamiennego wykorzystywanego w badaniach

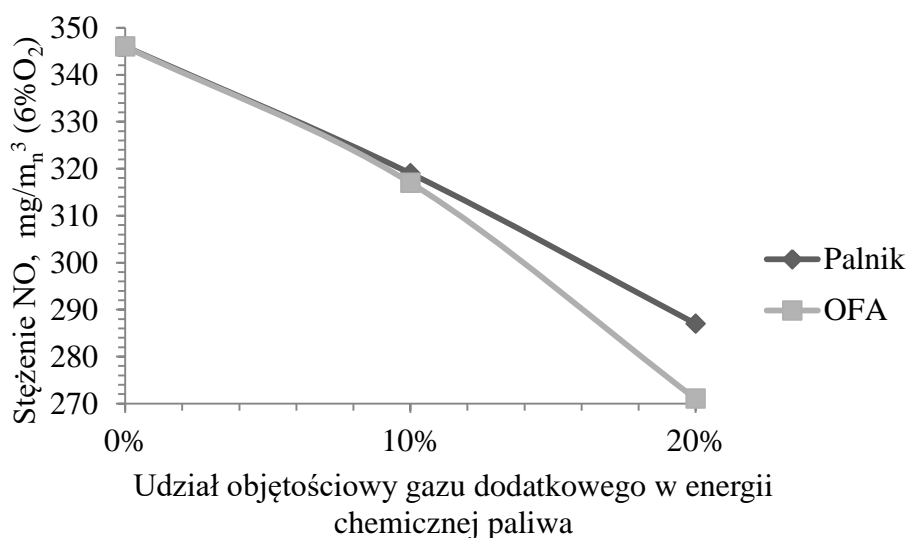
Parametr	Węgiel brunatny
<i>Analiza techniczna,</i>	
<i>% s.m.</i>	
Wilgoć	8,4
Zawartość części lotnych	46,6
Popiół	4,1
<i>Analiza elementarna,</i>	
<i>% s.m.</i>	
c	67,40
h	4,24
n	0,86
o (jako różnica)	27,20
s	0,30
<i>Kaloryczność</i>	
Wartość opałowa, MJ/kg s.m.	22,93

Tabela 5.15

Warunki prowadzenia obliczeń procesu reburningu w dużym kotle energetycznym

Przypadek	Ulokowanie dysz paliwa dodatkowego	Udział objętościowy paliwa dodatkowego w energii chemicznej paliwa podstawowego, % obj.	Strumień spalanego węgla, kg/s	Strumień utleniacza, kg/s	Strumień paliwa dodatkowego, kg/s
Podstawowy (bez reburningu)	-	0	26,5	259,8	0,0
P10	Palnik	10	23,8	253,7	18,9
O10	OFA	10	23,8	253,7	18,9
P20	Palnik	20	21,2	247,6	37,7
O20	OFA	20	21,2	247,6	37,7

Wyniki badań przedstawiono na rysunku 5.20, który obrazuje zmianę stężenia tlenków azotu NO w funkcji udziału objętościowego gazu dodatkowego doprowadzanego do komory spalania kotła energetycznego dużej mocy dla obu scenariuszy – O (OFA) i P (Palnik). Analizując przedstawione rezultaty, można stwierdzić, że wzrost udziału objętościowego paliwa dodatkowego powoduje spadek stężenia NO. Widać ponadto, że dodawanie paliwa poprzez tzw. dysze OFA (z ang. *Over Fire Air*) zlokalizowane w centrum przedniej i tylnej ściany kotła jest bardziej efektywne – spadek zawartości NO jest większy. Należy podkreślić zatem, że wprowadzenie paliwa dodatkowego (gaz ze zgazowania) pozwala w efektywny sposób ograniczać stężenie tlenków azotu nie tylko w kotłach węglowych małej mocy, lecz także w energetyce zawodowej. Wyniki badań zaprezentowano w pracy [5].



Rys. 5.20. Stężenie tlenków azotu (NO) w funkcji udziału objętościowego gazu dodatkowego dla różnych scenariuszy obliczeniowych

Fig. 5.20. Concentration of nitrogen oxides (NO) as a function of the additional gas volume fraction for various calculation scenarios

5.3.2. Wykorzystanie gazu ze zgazowania jako paliwa w układach kogeneracyjnych

Kolejnym tematem badań z tego zakresu była ocena ekonomiczno-techniczna możliwości wykorzystania gazu ze zgazowania biomasy odpadowej pochodzącej z procesu fitoremediacji do produkcji ciepła i energii elektrycznej w układach kogeneracyjnych małej mocy (CHP – z ang. *Combined Heat and Power*). Otrzymane wyniki pokazały, jakie parametry zasadniczo wpływają na decyzje inwestycyjne i pozwalają minimalizować czynniki ryzyka związane z produkcją ciepła (i energii elektrycznej) na podstawie lokalnie dostępnych surowców w myśl założeń gospodarki o obiegu zamkniętym.

Założono, że powstający w układzie gaz ze zgazowania biomasy odpadowej jest kierowany do:

1. Przypadek A: kotła gazowego o mocy cieplnej 87,1 kW (produkcja ciepła).
2. Przypadek B: układu CHP przy wykorzystaniu silnika z zapłonem iskrowym (ZI) o mocy cieplnej 87,1 i elektrycznej 50,0 kW (produkcja ciepła i energii elektrycznej).
3. Przypadek C: układu CHP przy wykorzystaniu silnika z zapłonem samoczynnym (ZS) o mocy cieplnej 87,1 i elektrycznej 50,0 kW (produkcja ciepła i energii elektrycznej) – tzw. układ dwupaliwowy z niewielką dawką paliwa ciekłego w celu inicjowania zapłonu.

Do obliczeń przyjęto założenia przedstawione w tabeli 5.16.

Tabela 5.16

Zestaw założeń zmiennych przyjętych w analizie (stan na 31.12.2015 r.) [473]

Parametr	Cena
Średni koszt roboczogodziny, €/h	2,40
Cena energii elektrycznej, €/kWh	0,15
Kwota dofinansowania do energii zielonej, €/kWh	0,153
Cena ciepła, €/kWh	0,0386
Cena biomasy, €/Mg	60,0
Cena ON, €/dm ³	0,956

Założono również, że procesowi zgazowania poddawany jest Miskant olbrzymi (łac. *Miscanthus x giganteus*). Na podstawie wcześniejszych badań (por. rys. 5.8) przyjęto, że wartość opałowa wykorzystywanego gazu ze zgazowania wynosi 4,37 MJ/m³_n. Przeprowadzono analizę ekonomiczną funkcjonowania instalacji zgazowania biomasy odpadowej zanieczyszczonej metalami ciężkimi w połączeniu z kotłem gazowym w celu produkcji ciepła oraz z układem CHP przy wykorzystaniu silnika ZI bądź ZS w celu produkcji ciepła i energii elektrycznej na rynku energetycznym Polski. W tabeli 5.17 zestawiono uzyskane wyniki dla poszczególnych przypadków. Wyniki tych badań opublikowano w pracy [474].

Tabela 5.17

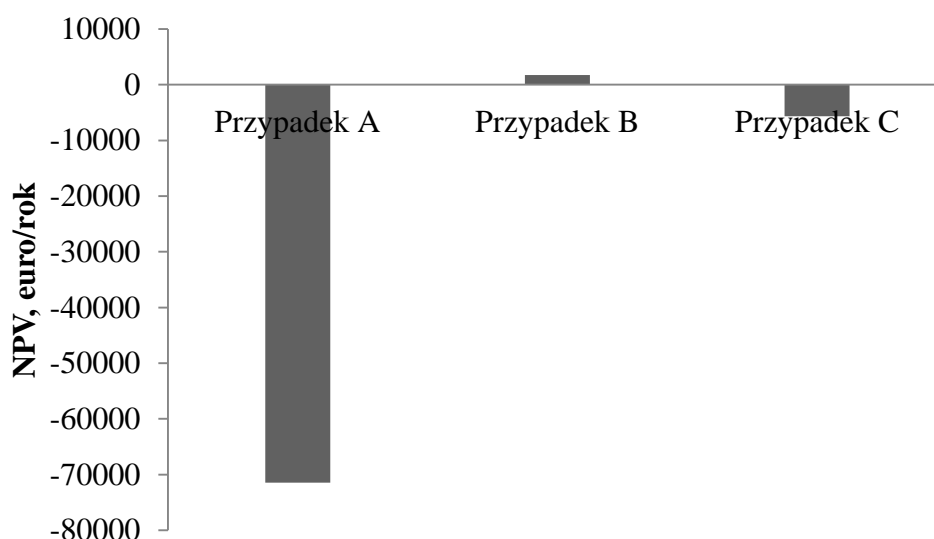
Zestawienie uzyskanych wyników

	Przypadek A	Przypadek B	Przypadek C
Moc cieplna (elektryczna), kW	87,1 (0,00)	87,1 (50,0)	87,1 (50,0)
Zużycie biomasy w celu produkcji ciepła, kg/h	104,5	205,0	174,2
Zużycie biomasy w celu produkcji energii elektrycznej, kg/h	0,0		
Czas pracy instalacji, h/rok	7680,0		
Całkowite zużycie biomasy, t/rok	802,7	1574,3	1338,1
Całkowite zużycie paliwa dodatkowego, dm ³ /rok	0,0	0,0	9949,8
Wymagany obszar uprawy biomasy, ha	32,1	63,0	53,5
Całkowite koszty inwestycyjne w pierwszym roku, €	353 626,0	355 217,0	355 217,0
Trwałość inw., rok	15,0		
Całkowite koszty (w tym obsługi, paliwa), €/rok	97 242,4	143 672,8	139 016,6
Produkcja ciepła, kWh/rok	668 928,0		
Produkcja energii elektrycznej, kWh/rok	0,00	383 964,7	
Uniknięte koszty zakupu ciepła, €	25 820,6		
Zyski ze sprzedaży energii elektrycznej, €	0,00	57 594,7	
Zyski z subwencji do OZE, €	0,00	58 746,6	49 934,6
Całkowity zysk, €	25 820,6	142 161,9	133 349,9
NPV, €/rok	-71 421,8	1755,1	-5666,6

W każdym z przypadków przyjęto, że instalacja pracuje 7680 godzin w ciągu roku. Na podstawie danych na temat plonowości upraw [38] ustalono wielkość terenu potrzebnego do obsiewu, tak aby zapewnić zakładaną moc cieplną (i elektryczną). Całkowite koszty inwestycyjne oszacowano na podstawie rozeznania rynkowego. Pozostałe wartości wynikają pośrednio z właściwości biomasy przedstawionych wcześniej w tabeli 5.5, a także z uwarunkowań formalnoprawnych w Polsce. Analizując uzyskane wyniki, można stwierdzić, że praca układu w celu produkcji ciepła (bez energii elektrycznej) nie jest opłacalna. Produkcja energii elektrycznej na podstawie układu CHP z silnikiem ZI powoduje, że inwestycja staje się opłacalna. W przypadku układu CHP z silnikiem ZS należałoby rozważyć możliwość zwiększenia mocy elektrycznej produkowanej w układzie. Wyniki takich prac przedstawiono w [419], gdzie analizowano możliwość wykorzystania gazu ze zgazowania biomasy odpadowej w układzie kogeneracyjnym o mocy 1 i 5 MW. Analiza termodynamiczna takich układów dała odpowiedź, że wzrost mocy systemu kogeneracyjnego prowadzi do zwiększenia sprawności produkcji energii elektrycznej.

Analizując wyniki zamieszczone tabeli w 5.17, zwrócić należy także uwagę na fakt, że w przypadku produkcji energii elektrycznej w układzie na podstawie silnika ZS zysk jest niższy w porównaniu z układem z silnikiem ZI z powodu uwzględnienia części produkcji energii ze spalania paliwa dodatkowego (ON).

Na rysunku 5.21 zestawiono wyniki NPV dla poszczególnych przypadków. Wyniki pokazują, że pozytywny efekt ekonomiczny może w tym układzie przynieść jedynie przypadek B.



Rys. 5.21. Wartość NPV analizowanych przypadków
 Fig. 5.21. NPV values of analysed cases

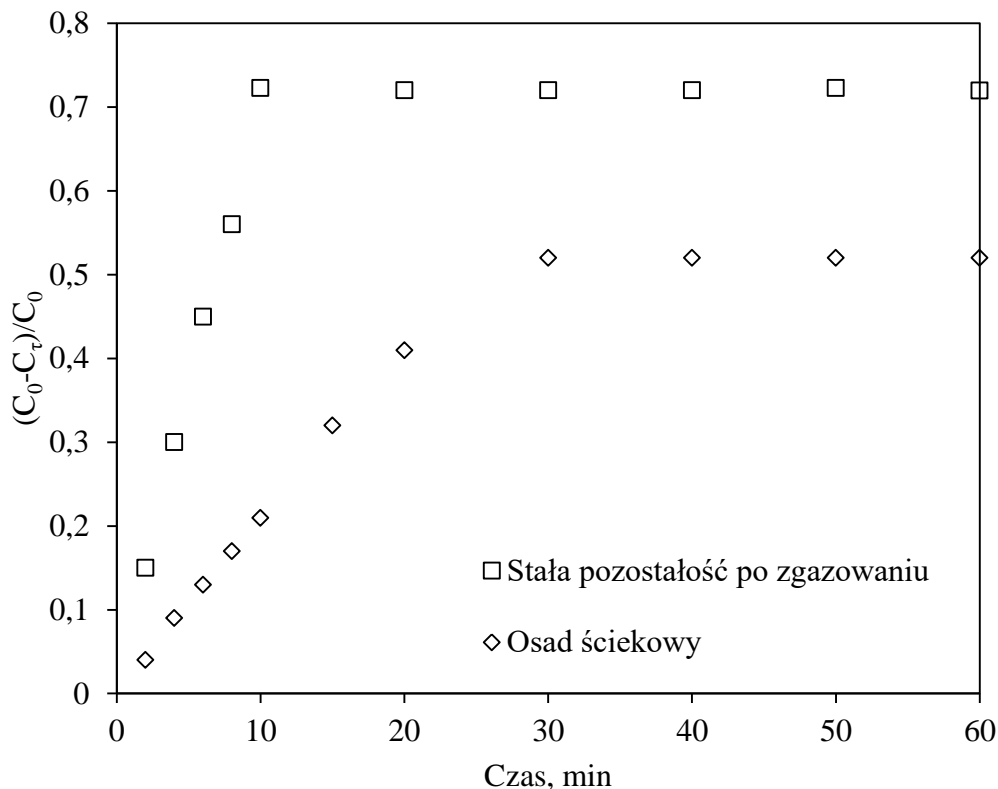
5.4. Wykorzystanie procesu zgazowania biomasy odpadowej do produkcji niekonwencjonalnych sorbentów

Jednym z możliwych kierunków wykorzystania odpadów poprocesowych jest użycie ich jako wartościowego materiału w innych procesach. W ramach przeprowadzonych badań określono zdolność sorpcyjną wysuszonych osadów ściekowych oraz stałych produktów z ich zgazowania do usuwania fenolu z roztworów wodnych. W ramach badań statyki procesu określono podatność na adsorpcję i czas osiągnięcia stanu równowagi fenolu na badanych materiałach sorpcyjnych. Analizowano również wpływ początkowego stężenia fenolu na jego adsorpcję. Do matematycznego opisu adsorpcji wykorzystano równania Langmuira oraz Freundlicha.

Geneza badań związana jest z faktem, że adsorpcja jest najczęściej wykorzystywanym procesem stosowanym do usuwania małowartościowych substancji organicznych. W literaturze przedmiotowej [403] problematyka adsorpcji fenolu i jego pochodnych na węglach aktywnych jest bardzo często rozważana w związku z powszechnym zastosowaniem tej metody do eliminacji związków toksycznych. Coraz częściej do procesów adsorpcji poszukuje się efektywnych, nisko kosztownych adsorbentów pochodzenia naturalnego, a także materiałów odpadowych, których stosowanie pozwala spełnić założenia idei realizacji procesów w obiegu zamkniętym [107, 108].

W ramach przeprowadzonych badań adsorbentem był fenol, a materiałem sorpcyjnym – wysuszony osad ściekowy i odpad stały po ich zgazowaniu. Wyniki badań zostały wyrażone jako q_t , czyli stosunek masy zaadsorbowanego fenolu do masy jednostkowej adsorbenta w wybranym czasie procesu, oraz jako q_{eq} , czyli taki sam stosunek mas, ale w stanie równowagi adsorpcyjnej. Przyjęto jednocześnie za C_t stężenie fenolu w roztworze w rozpatrywanym czasie oraz za C_{eq} stężenie równowagowe. Dane równowagowe analizowano, stosując model izotermi Langmuira i Freundlicha.

Na rysunku 5.22 przedstawiono efektywność sorpcji fenolu na osadzie ściekowym i stałej pozostałości po jego zgazowaniu w funkcji czasu trwania procesu. Stwierdzono, że efektywność sorpcji fenolu była większa w przypadku stałej pozostałości po zgazowaniu niż dla osadu ściekowego. Dla przykładu po 10 minutach kontaktu w przypadku stałej pozostałości po zgazowaniu zaadsorbowało się ok. 72% fenolu, a na osadzie ściekowym jedynie 21%.

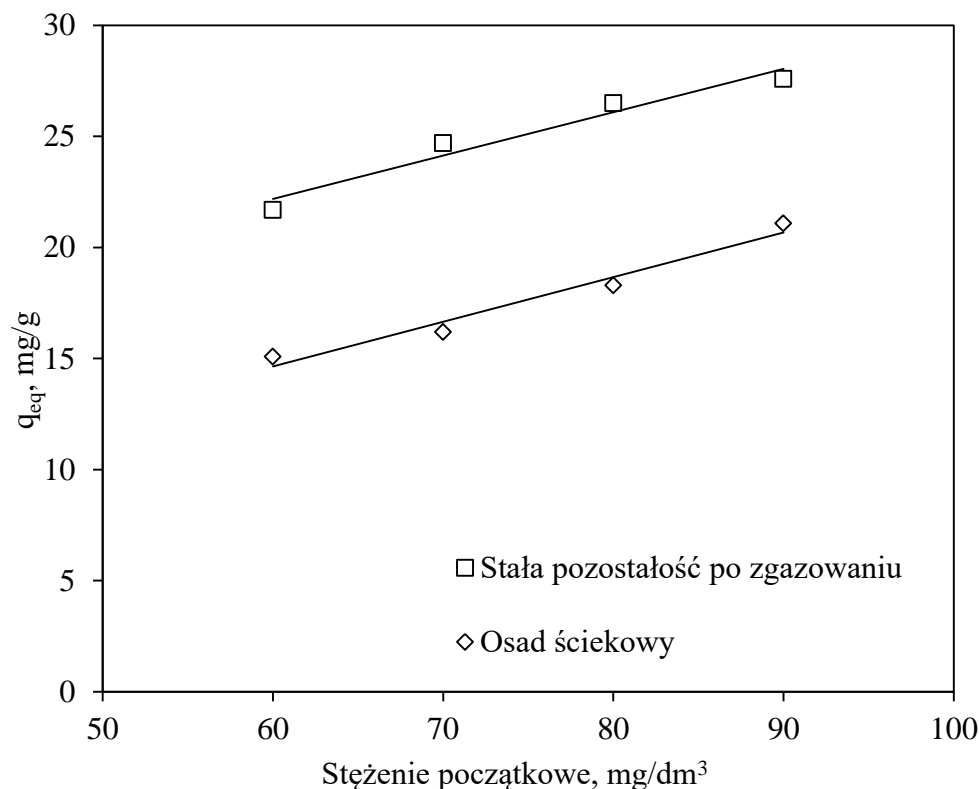


Rys. 5.22. Efektywność sorpcji fenolu na osadzie ściekowym i stałej pozostałości po jego zgazowaniu w funkcji czasu trwania procesu

Fig. 5.22. Effectiveness of phenol sorption on sewage sludge and solid residues after its gasification as a function of the process duration

Istotnym parametrem, który należy brać pod uwagę przy ocenie sorbentu, jest czas osiągnięcia stanu równowagi. Czas ustalenia równowagi również zależał od zastosowanego materiału sorpcyjnego. Parametr ten wynosił 10 minut dla stałej pozostałości po zgazowaniu i 30 minut dla osadu ściekowego. Dalsze zwiększanie czasu kontaktu do 60 minut nie miało wpływu na efektywność sorpcji fenolu w obu badanych przypadkach. Proces sorpcji zachodził wyraźnie wolniej na wysuszonym osadzie ściekowym niż na stałej pozostałości po jego zgazowaniu. Jest to najprawdopodobniej związane z różnicą w wartościach powierzchni właściwej pomiędzy badanymi materiałami sorpcyjnymi. Sobek i Werle [393] stwierdzili bowiem, że powierzchnia właściwa wysuszonego osadu ściekowego wynosi $0,55 \text{ m}^2/\text{g}$, a dla stałej pozostałości po jego termicznej obróbce – $40,84 \text{ m}^2/\text{g}$.

W ramach przeprowadzonych prac badano także wpływ początkowego stężenia fenolu na efektywność jego sorpcji na badanych materiałach sorpcyjnych. Analizując wyniki pokazane na rysunku 5.23, można stwierdzić, że wraz ze zwiększeniem stężenia początkowego fenolu równocześnie wzrastała jego pojemność sorpcyjna. Zjawisko to zaobserwowano zarówno w przypadku procesu sorpcji fenolu na wysuszonym osadzie ściekowym, jak i na stałej pozostałości po jego termicznej obróbce.



Rys. 5.23. Wpływ początkowego stężenia fenolu na efektywność jego sorpcji na badanych materiałach sorpcyjnych

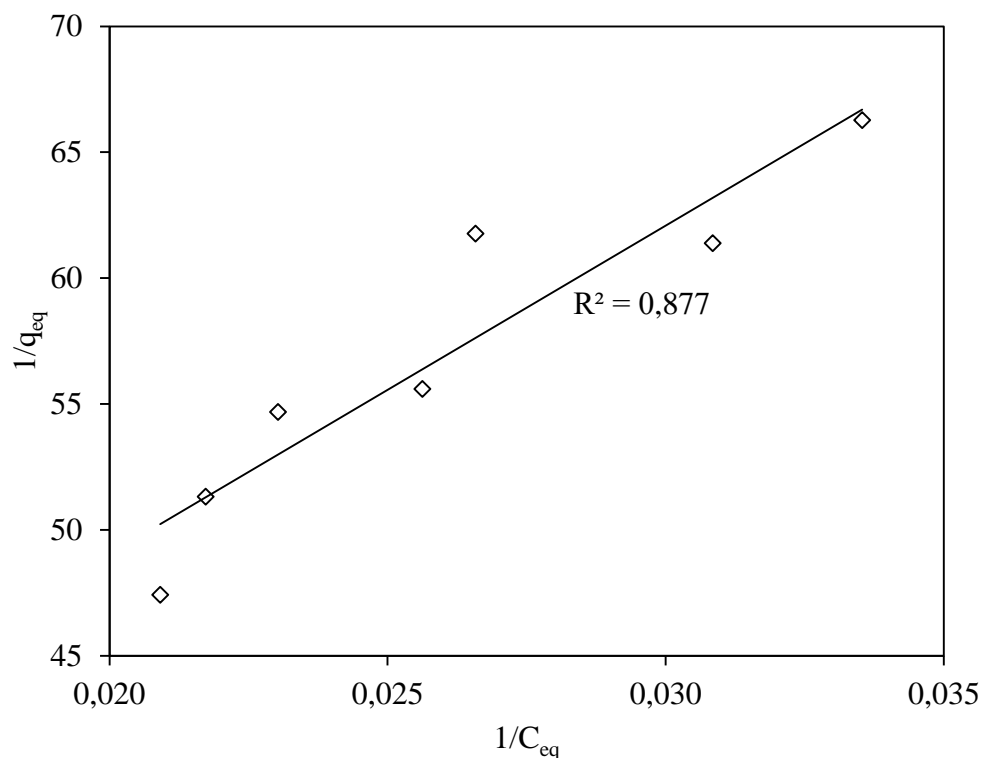
Fig. 5.23. Influence of the initial concentration of phenol on the efficiency of its sorption on the tested sorption materials

Dla wyników badań doświadczalnych procesu sorpcji wyznaczono izotermy Langmuira i Freundlicha (rys. 5.24 – rys. 5.27). Wyznaczono wartości stałych współczynników dla obu izoterm. Wyniki zestawiono w tabeli 5.18. Wartość K_f w izotermie Freundlicha związana jest z pojemnością sorpcyjną, natomiast wartość stałej n zależy od siły sorpcji. Wyższe wartości K_f uzyskane w przypadku stałej pozostałości po zgazowaniu świadczą o silnym wiązaniu adsorbentu z sorbentem. W przypadku izoterm Langmuira wartość q_{max} odpowiada maksymalnej możliwej pojemności sorpcyjnej, jaka może zaistnieć przy wzrastającym stężeniu równowagowym. Największą wartość iloczynu ($q_{max} \cdot K$) uzyskano dla stałej pozostałości po zgazowaniu. Potwierdza to dużą efektywność tego materiału w procesie sorpcji z roztworu.

Parametry wyznaczonych izoterm procesu sorpcji na osadzie ściekowym oraz stałej pozostałości po zgazowaniu

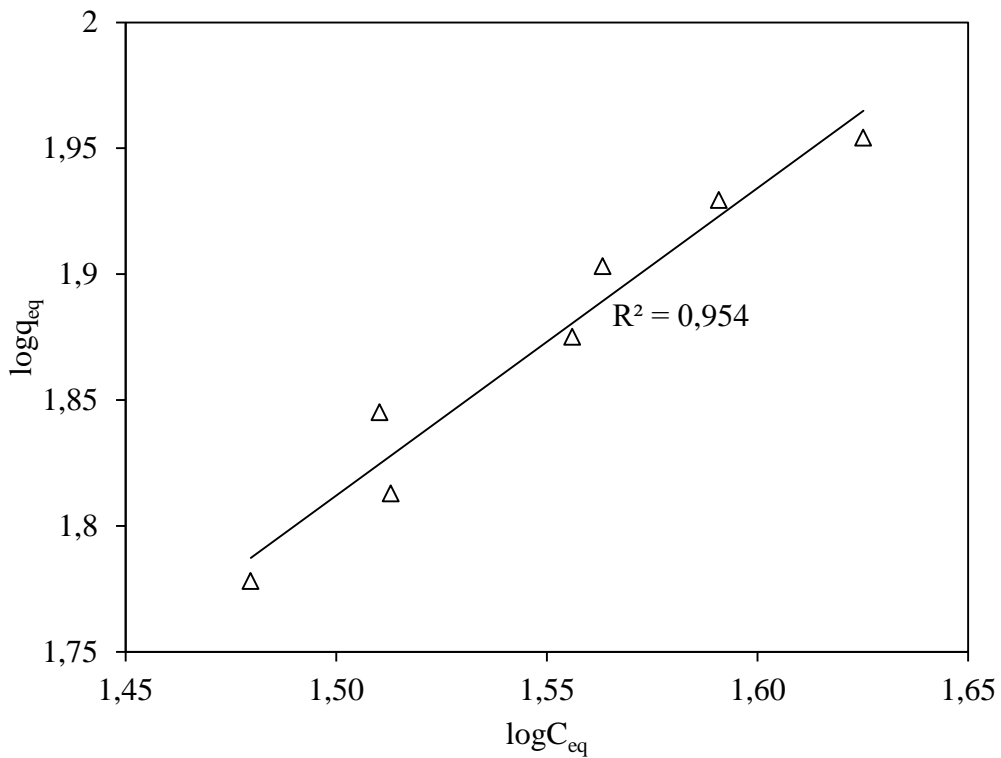
Materiał badawczy	Parametry izotermy Langmuira			Parametry izotermy Freundlicha		
	q_{\max} (mg/g)	K (mg/dm ³)	R^2	K_f (mg/g)	$1/N$	R^2
Osad ściekowy	0,047	0,015	0,877	14,568	0,859	0,954
Stała pozostałość po zgazowaniu	0,038	0,086	0,959	42,218	0,615	0,970

Analizując wykresy przedstawione na rysunkach 5.24 – 5.27, należy stwierdzić, że uzyskano dobrą jakość dopasowania równowagowych wyników badań eksperymentalnych sorpcji fenolu na stałej pozostałości po zgazowaniu osadów ściekowych oraz dla wysuszonych osadów ściekowych w przypadku przebiegu izotermy Freundlicha i Langmuira. Wyznaczone współczynniki determinacji wynoszą 0,877-0,970.

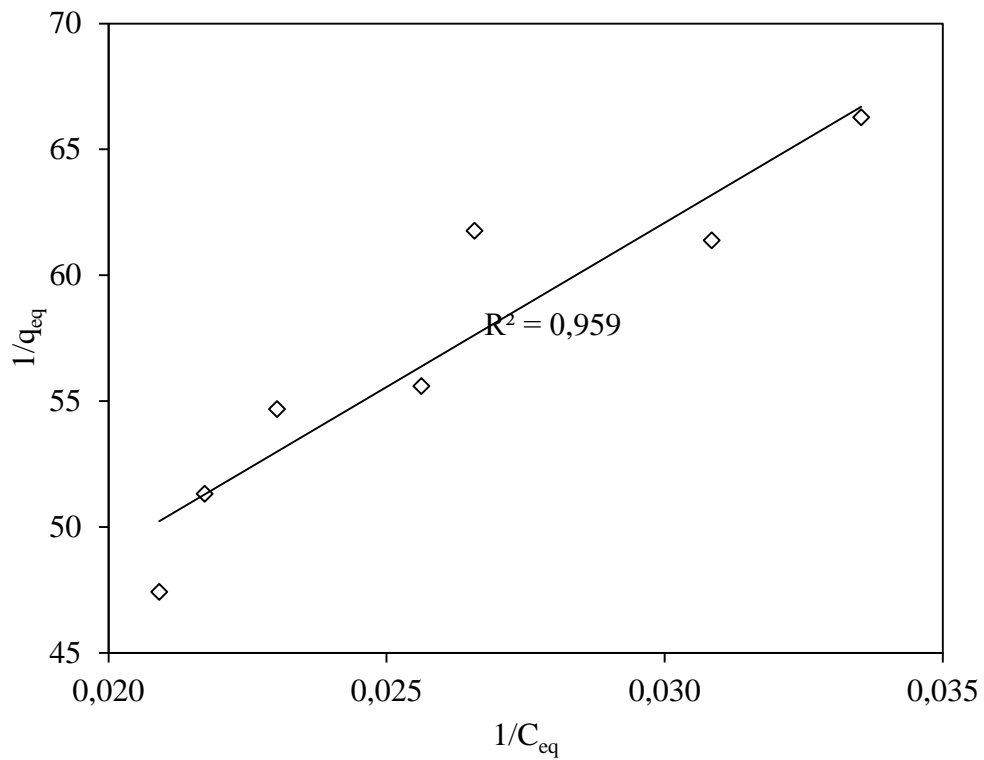


Rys. 5.24. Izoterma Langmuira dla osadu ściekowego

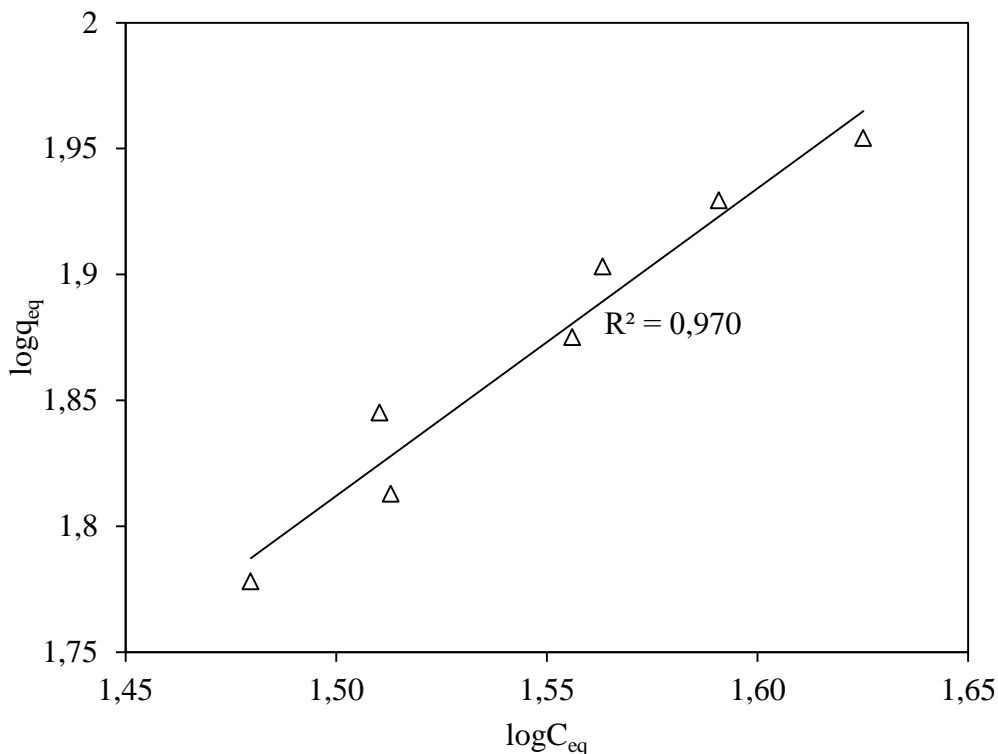
Fig. 5.24. Langmuir isotherm for sewage sludge



Rys. 5.25. Izoterma Freundlicha dla osadu ściekowego
 Fig. 5.25. Freundlich isotherm for sewage sludge



Rys. 5.26. Izoterma Langmuira dla stałej pozostałości po zgazowaniu osadów ściekowych
 Fig. 5.26. Langmuir isotherm for solid residue after gasification of sewage sludge



Rys. 5.27. Izoterma Freundlicha dla stałej pozostałości po zgazowaniu osadów ściekowych
 Fig. 5.27. Freundlich isotherm for solid residue after gasification of sewage sludge

Przedstawione wyniki badań pokazały przydatność stałej pozostałości poprocesowej powstałej w trakcie zgazowania osadów ściekowych. Wyniki te prezentowane były w pracach [107, 108].

5.5. Wykorzystanie procesu zgazowania biomasy odpadowej do produkcji substancji o właściwościach nawozowych

W ramach przeprowadzonych badań określono możliwość stosowania stałej pozostałości odpadowej jako potencjalnego źródła fosforu [143]. Do badań wykorzystano 3 próbki stałej pozostałości po zgazowaniu biomasy odpadowej (osadów ściekowych). Proces zgazowania był prowadzony dla różnych wartości stosunku nadmiaru powietrza (λ). Poszczególne oznaczenia próbek od A do C odpowiadają wartościom λ 0,12 (A), 0,16 (C), 0,23 (D) (por. tabela 5.1). W pierwszym kroku określono skład chemiczny stałej pozostałości po zgazowaniu. Zastosowano metodę atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 5.19. Badana pozostałość po zgazowaniu zawierała duże ilości krzemionki (51-67%), wapnia (9,64-10,25%), fosforu (8,68-8,88%) i żelaza (9,69-10,01%). Inne przydatne z punktu widzenia nawozowego składniki – potas (0,649-0,773%) i magnez (1,81-1,93%) – są na stabilnym poziomie i porównywalne z innymi materiałami tego samego pochodzenia [524]. Z uwagi na podobne wartości otrzymane dla poszczególnych próbek A, B i C w ramach oznaczanych wielkości do dalszych badań przyjęto próbę uśrednioną.

Określono potencjał stałej pozostałości po zgazowaniu jako źródła fosforu. W tym celu porównano parametry technologiczne tego materiału z osadami ściekowymi oraz ze skałami fosforowymi, będącymi głównym naturalnym źródłem tego składnika. Wyniki tej analizy przedstawiono w tabeli 5.20. Parametrem technologicznym surowców stosowanych w przemyśle fosforowym jest udział masowy fosforu, wapnia, żelaza, glinu, magnezu i krzemionki [133]. Wysoka zawartość żelaza, glinu i magnezu jest niekorzystna z uwagi na tendencję tworzenia związków nierozpuszczalnych w trakcie procesu technologicznego produkcji fosforu, powoduje nieodwracalne straty produkcyjne. Analizując dane przedstawione w tabeli 5.2, widać, że stała pozostałość po zgazowaniu charakteryzuje się niższym stężeniem fosforu w porównaniu z handlową rudą fosforanową oraz w porównaniu z popiołami ze spalania osadów ściekowych (wartość uśredniona) [142]. Wysoka zawartość SiO_2 w stałej pozostałości po zgazowaniu działa jako niereaktywny balast i powoduje trudności podczas procesów ekstrakcji. Ta wysoka zawartość SiO_2 może być spowodowana pochodzeniem osadów ściekowych oraz czasem ich odbioru. Na przykład w okresie zimowo-wiosennym, kiedy jako środek przeciwpółlądowy stosowany jest piasek do dróg i chodników, ta zawartość może być wyższa. Zawartość aluminium i żelaza w stałej pozostałości po zgazowaniu, a także w popiołach ze spalania osadów ściekowych silnie zależy od zastosowanej technologii oczyszczania ścieków. Stężenia obu pierwiastków są wyższe niż w skałach fosforanowych.

W ramach przeprowadzonych badań określono także zawartość metali ciężkich w stałej pozostałości po zgazowaniu, porównując je z tymi samymi substancjami jak we wcześniejszym etapie badań. Wyniki pokazano w tabeli 5.21. Analizując te dane, należy jednoznacznie stwierdzić, że stała pozostałość po zgazowaniu, a także popiół pozyskany ze spalania osadów ściekowych charakteryzują się znacznie wyższą zawartością większości z analizowanych składników. W związku z tym należy szczególną uwagę zwrócić na Cd, As, Hg i Pb, których zawartość w produktach jest regulowana przepisami prawa. Należy także uwzględnić fakt, że w przypadku Fe, Cu i Zn trzeba mówić o zaletach obecności tych mikroelementów w produktach odpadowych o potencjalnym zastosowaniu nawozowym. Podsumowując, można stwierdzić, że stała pozostałość po zgazowaniu jest cennym źródłem fosforu, ale jej właściwości chemiczne i parametry technologiczne różnią się od naturalnej rudy fosforanowej. Mając to na względzie, należy taki materiał traktować jako dodatek do standardowych surowców lub – przed samodzielnym wykorzystaniem – dokonać analizy składu i usunięcia substancji szkodliwych.

Tabela 5.19

Skład chemiczny stałej pozostałości po zgazowaniu

Próbka	P	Fe	Mg	Ca	K	Al	Cu	Na	Cr	Mn	SiO ₂	As	Cd	Hg	Zn	Pb
	%											mg/kg				
A	8,71 ± 0,37	9,69 ± 0,83	1,81 ± 0,09	9,64 ± 0,59	0,773 ± 0,025	1,09 ± 0,021	0,0913 ± 0,007	0,449 ± 0,009	0,0223 ± 0,0022	0,121 ± 0,004	51,0 ± 4,1	6,58 ± 0,13	18,2 ± 0,4	0,0765 ± 0,003	2686 ± 13,43	206 ± 18,5
B	8,68 ± 0,36	9,71 ± 0,82	1,83 ± 0,08	10,25 ± 0,58	0,688 ± 0,022	1,10 ± 0,023	0,0950 ± 0,008	0,335 ± 0,008	0,0310 ± 0,0025	0,108 ± 0,003	67,1 ± 5,4	2,97 ± 0,06	16,5 ± 0,3	0,0989 ± 0,004	2988 ± 14,94	197 ± 17,7
C	8,88 ± 0,38	10,1 ± 0,85	1,93 ± 0,10	10,20 ± 0,57	0,649 ± 0,024	1,00 ± 0,025	0,0934 ± 0,007	0,337 ± 0,007	0,0238 ± 0,0031	0,117 ± 0,005	58,0 ± 4,5	3,78 ± 0,08	10,3 ± 0,2	0,0726 ± 0,003	2588 ± 12,94	141 ± 11,2
Średnia	8,76	9,83	1,85	10,03	0,703	1,06	0,0933	0,373	0,0257	0,112	58,7	4,44	15,0	0,0827	2754	181

Tabela 5.20

Parametry technologiczne stałej pozostałości po zgazowaniu, popiołu ze spalania osadów ściekowych oraz skał fosforowych

Materiał	% wt.							
	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Stała pozostałość po zgazowaniu	20,06±0,89	14,04±0,87	58,70±4,66	14,14±1,21	2,00±0,04	3,00±0,15	0,50±0,01	0,85±0,03
Popiół ze spalania osadów ściekowych (wartość uśredniona dla Polski)	22,47±5,97	17,51±3,73	39,28±9,03	9,87±4,03	7,97±5,58	3,74±1,63	0,47±0,18	1,09±0,47
Skały fosforowe								
Chiny	33,8	44,6	9,88	1,7	0,98	0,21	-	-
Egipt	28,5	45,5	8,3	0,9	0,2	0,15	1,0	-
Maroko	34,0	52,0	2,4	0,15	0,2	0,2	1,2	0,8
Togo	35,5	50,5	5,0	1,6	1,1	0,12	0,2	0,04

Tabela 5.21

Zawartość metali ciężkich i innych zanieczyszczeń nieorganicznych w stałej pozostałości po zgazowaniu, skale fosforowej i popiele ze spalania osadów ściekowych

Materiał	As [ppm]	Cd [ppm]	Pb [ppm]	Hg [ppb]	Cr [ppm]	Zn [ppm]	Na [ppm]	Co [ppm]	Cu [ppm]
Skala fosforowa (Maroko)	1,3	15,1	30,1	855	200	172	5362	0,48	22
Stała pozostałość po zgazowaniu	4,4	15,0	181	82,7	257	3260	3730	17,37	932
Popiół ze spalania osadów ściekowych (wartość uśredniona dla Polski)	7,0	3,0	56,8	53,1	359	2736	3280	14,3	672

Proces ekstrakcji fosforu ze stałej pozostałości po zgazowaniu prowadzono w zamkniętym reaktorze z ciągłym pomiarem pH i kontrolą temperatury przez 2 godziny. Środkiem ługującym był kwas fosforowy lub azotowy o stężeniu 2,7 M. Stosunek masowy fazy stałej do fazy ciekłej wynosił 0,32 w przypadku ekstrakcji kwasem fosforowym, natomiast w przypadku ekstrakcji kwasem azotowym 0,39 [144, 145]. Stała pozostałość wraz ze środkami ługującymi została zmieszana w reaktorze z jednakową prędkością i poddana ciągłej rejestracji pH i temperatury oraz okresowemu oznaczaniu fosforu.

Określono, że otrzymane odcieki, które dodatkowo zawierają cenne mikroelementy niezbędne do prawidłowego wzrostu roślin, takie jak Fe, Cr, Mo, Mn lub Cu, mogłyby być potencjalnie wykorzystane w procesie produkcji nawozów.

W ramach przeprowadzonych prac porównano właściwości fizyczne i chemiczne odcieków dla różnych warunków prowadzenia ekstrakcji. Określono stopień ekstrakcji fosforu, który waha się w granicach od 73% do 82%. Wyniki pokazano w tabeli 5.22. Analizując dane, należy stwierdzić znaczącą różnicę między otrzymanym stężeniem fosforu w odcieku dla obu warunków prowadzenia ekstrakcji. W przypadku ekstrakcji kwasem fosforowym, gdzie jony fosforanowe zostały dodatkowo wprowadzone, stężenie osiąga ostateczną wartość 357 g/dm³. Jest to bardzo korzystne z punktu widzenia wartości nawozowej. W przypadku ekstrakcji kwasem azotowym wartość ta

jest niższa i wynosi 90,4 g/dm³. Warto odnotowania jest również to, że zawartość mikroelementów Fe, Cu, Zn i Mn wyrażona w miligramach na kilogram w odcieku przekracza minimalne wartości wymagane w nawozach stałych, które zostały wskazane w regulacjach prawnych [116], co predysponuje taki surowiec do wykorzystania w celach nawozowych. Co więcej, odciek spełnia w większości wymagania określone w przepisach prawnych definiujących wymagania, jakimi powinna się charakteryzować substancja przeznaczona do produkcji nawozów płynnych. Wyniki pokazano w tabeli 5.23. Odciek uzyskany po ekstrakcji fosforu kwasem fosforowym może być rozważany jako surowiec do produkcji jednoskładnikowych nawozów płynnych z uwagi na wystarczającą zawartość fosforu. Z kolei odcieki otrzymane po ekstrakcji kwasem azotowym wymagają suplementacji azotem. Analizowane odcieki mogą być zatem brane pod uwagę jako substytut do produkcji nawozów płynnych. Wyniki tych badań zaprezentowano w pracy [143].

Tabela 5.22

Właściwości fizyczne i chemiczne odcieków w różnych warunkach prowadzenia ekstrakcji

Czynnik ekstrakcyjny HNO ₃	
Stopień ekstrakcji fosforu, %	81,52
Wartość końcowa pH	0,7
PO ₄ ³⁻ , g/dm ³	90,4
Fe, g/dm ³	9,7
Ca, g/dm ³	43,1
K, g/dm ³	1,36
Mg, g/dm ³	6,2
Ni, mg/dm ³	37,0
Cu, mg/dm ³	24,0
Cr, mg/dm ³	45,0
Cd, mg/dm ³	6,0
Zn, mg/dm ³	633,00
As, mg/dm ³	<0,1
Pb, mg/dm ³	3,7
Hg, mg/dm ³	0,012
Czynnik ekstrakcyjny H ₃ PO ₄	
Stopień ekstrakcji fosforu, %	73,47

cd. tabeli 5.22

Wartość końcowa pH	1,24
PO ₄ ³⁻ , g/dm ³	357,0
Fe, g/dm ³	7,6
Ca, g/dm ³	30,4
K, g/dm ³	1,13
Mg, g/dm ³	5,4
Ni, mg/dm ³	34,0
Cu, mg/dm ³	5,0
Cr, mg/dm ³	33,0
Cd, mg/dm ³	8,0
Zn, mg/dm ³	630,0
As, mg/dm ³	<0,10
Pb, mg/dm ³	14,4
Hg, mg/dm ³	<0,001

Tabela 5.23

Zawartość mikroelementów w odciekach w kontekście minimalnej zawartości
definiowanej przepisami prawnymi

Czynnik ekstrakcyjny	N, % wag.	P ₂ O ₅ , % wag.	N+ P ₂ O ₅ , % wag.	Ca, % wag.
HNO ₃	3,1	5,54	8,64	3,53
H ₃ PO ₄	0	21,0	21,0	2,93
Wymagania wg (EC) No. 2003/2003				
MWZwN	3	5	18	1,4

MWZwN – minimalna wymagana wartość w nawozie

6. PODSUMOWANIE

Substancje pochodzenia roślinnego i zwierzęcego ulegające biodegradacji z uwagi na ich właściwości fizykochemiczne predysponują je do tworzenia bioproduktów oraz biomateriałów i przekształcenia w bezpośredni sposób w biopaliwa, tworząc lokalne łańcuchy wartości w energetyce na różnych szczeblach zarówno w układzie rozproszonym, jak i w energetyce systemowej. Nie tylko właściwości fizykochemiczne tej grupy surowców determinują sposób ich wykorzystania, co zostało w sposób kompleksowy zebrane i zestawione w niniejszej pracy. Istotne jest również to, że szacowany potencjał tych surowców w UE pozwoli na wypełnienie celów płynących z *Porozumienia paryskiego*.

W niniejszej monografii przeanalizowano możliwości wykorzystania lokalnie dostępnych źródeł biomasy odpadowej w termochemicznych procesach zgazowania oraz pirolizy napędzanej światłem słonecznym z uwzględnieniem potencjalnego użytecznego wykorzystania produktów i odpadów procesowych. Zaproponowana koncepcja może stanowić podstawę do rozwoju lokalnych systemów produkcji finalnych postaci energii, realizujących model gospodarki cyrkularnej opartej na lokalnie dostępnych surowcach.

Literatura dotycząca zastosowania biomasy jest obszerna i wiąże się z wieloma różnymi obszarami tematycznymi. W zakresie metod termochemicznych prace w pierwszej kolejności dotyczą spalania i współspalania biomasy. Autorzy największą uwagę skupiają tu na ograniczaniu emisji substancji szkodliwych z tych procesów, podkreślając rolę współspalania jako metody pozwalającej na częściowe zniwelowanie negatywnych cech procesu monospalania. Wiadomo jednak, że procesy współspalania nie są zgodne z ideą gospodarowania cyrkularnego. W ramach procesu zgazowania duża część prac dotyczy optymalizacji polegającej na stosowaniu katalizatorów w celu uzyskania gazu o wyższej zawartości wodoru oraz stosowania niewykorzystywanych dotąd czynników zgazowujących, jak woda w stanie nadkrytycznym. Jeśli chodzi o prace opisujące proces pirolizy, dominują te zmierzające do określenia optymalnej, z punktu widzenia odbiorcy, struktury pozyskania poszczególnych frakcji produktów.

Nowy i mało rozpoznany obszar tematyczny odnosi się do kompleksowej analizy zgazowania i pirolizy jako elementów gospodarki cyrkularnej.

Procesy te z jednej strony zapewniają możliwość użytkowania biomasy odpadowej nieprzydatnej w innych technologiach albo biomasy, której potencjał jest wykorzystywany w niewystarczającym stopniu. W ramach pracy potwierdzono między innymi, że rośliny energetyczne wykorzystywane do fitoremediacji gruntów zanieczyszczonych metalami ciężkimi oraz odpady z hodowli drobiu stanowią cenny surowiec do zgazowania. Proces ten, prowadzony w atmosferze redukcyjnej, pozwala na migrację zanieczyszczeń nieorganicznych z paliwa do fazy stałej po zgazowaniu. Udowodniono także, że istnieją takie związki, jak haloizyt, przyspieszające ten efekt. Wyniki badań pokazały również, że glony stanowią źródło bioenergii o dużym potencjale. Z drugiej strony procesy te pozwalają na uzyskanie użytecznego produktu gazowego, który może stanowić substytut powszechnie stosowanych gazowych paliw niskokalorycznych. Dla przykładu gaz ze zgazowania osadów ściekowych ma właściwości porównywalne z gazami ubogimi w wartości opałowe od 2,8 do 3,6 MJ/m³_n, dla których powszechnie projektuje się palniki przemysłowe. Stwierdzono ponadto, że możliwe jest podwyższanie kaloryczności gazu między innymi dzięki zabiegowi peletyzowania oraz tworzenie mieszanek biomasy odpadowej z biomasą konwencjonalną. W ramach przeprowadzonych badań zaproponowano ponadto wykorzystanie produkowanego gazu jako paliwa dodatkowego ograniczającego szkodliwość ekologiczną spalania stałych paliw kopalnych. Wskazano także na możliwość użytkowania tego typu gazu w rozproszonych układach kogeneracyjnych.

Najważniejszą jednak cechą tych technologii jest możliwość wykorzystania stałych produktów odpadowych jako użytecznych surowców. Produkty te mogą stanowić źródło surowców krytycznych, w tym o właściwościach nawozowych, oraz materiałów niekonwencjonalnych stosowanych do innych zadań, takich jak oczyszczanie roztworów wodnych. Dodatkowo w przypadku zaproponowanej pirolizy zastosowano darmowe źródło ciepła, co podkreśla zalety tego procesu w kontekście założeń gospodarki obiegu zamkniętego. Wizja gospodarki o obiegu zamkniętym budzi coraz większe zainteresowanie zarówno rządów, jak i liderów biznesu, którzy postrzegają ją jako atrakcyjną alternatywę dla obecnego, linearnego modelu gospodarki. Ze względu na ogromny potencjał do wprowadzenia zmian, szczególnie na terenach wiejskich i słabo zurbanizowanych, Polska ma szansę, aby być liderem w zakresie wdrażania w życie koncepcji zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym. Niewątpliwie jest także to, że koncepcja GOZ coraz szerzej będzie implementowana w systemy prawne UE i stanie się rzeczywistością prawną na poziomie państw, gmin i przedsiębiorstw.

BIBLIOGRAFIA

1. Abouelenien F., Fujiwara W., Namba Y., Kosseva M.R., Mishio N., Nakashimada Y.: Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia removal by biogas recycle. "Bioresource Technology", 101, 2010.
2. Abouelenien F., Namba Y., Kosseva M.R., Mishio N., Nakashimada Y.: Enhancement of methane production from co-digestion of chicken manure with agricultural wastes. "Bioresource Technology", 159, 2014.
3. Abuelnuor A.A.A., Wahid M.A., Hosseini S.E., Saat A., Saqr K.M., Sait H.H., Osman M.: Characteristics of biomass in flameless combustion: a review. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 33, 2014.
4. Acharjee T.C., Coronella C.J., Vasquez V.R.: Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass. "Bioresource Technology", 102, 2011.
5. Adamczyk W.P., Werle S., Ryfa A.: Application of the computational method for predicting NO_x reduction within large scale coal-fired boiler. "Applied Thermal Engineering", 73, 2014.
6. Adams M.W.W., Stiefel E.I.: Biological hydrogen production: not so elementary. "Science", 282, 1998.
7. Adouane B., de Jong W., van Buijtenen J.P., Witteveen G.: Fuel-NO_x emissions reduction during the combustion of LCV gas in an air staged Winnox-TUD combustor. "Applied Thermal Engineering". No. 30, 2010.
8. Agbor V.B., Cicek N., Sparling R., Berlin A., Levin D.B.: Biomass pretreatment: fundamentals toward application. "Biotechnology Advances", 29, 2011.
9. Agbor E., Zhang X., Kumar A.: A review of biomass co-firing in North America. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 40, 2014.
10. Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim J.E.M Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S.S., Ok Y.S.: Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. "Chemosphere", 99, 2014.

11. Ahmed I., Gupta A.K.: Characteristics of cardboard and paper gasification with CO₂. "Applied Energy", 86, 2009.
12. Ahring B.K., Biswas R., Ahamed A., Teller P.J., Klietz L., Potthast A., Horn S.J., Nilsen P.J., Gronauer A., Passoth V., Bauer A.: The effect of a combined biological and thermos-mechanical pretreatment of wheat straw on energy yields in coupled ethanol and methane generation. "Bioresource Technology", 192, 2015.
13. Al-Mansour F., Zuwała J.: An evaluation of biomass co-firing in Europe, "Biomass and Bioenergy", 34, 2010.
14. Alavi-Borazjani S.A., Capela I., Tarelho L.A.C.: Valorization of biomass ash in biogas technology: opportunities and challenges. "Energy Reports", 6, 2020.
15. Alobaid F., Busch J.-P., Stroh A., Ströhle, Epple B.: Experimental measurements for torrefied biomass co-combustion in a 1 MW pulverized coal-fired furnace. "Journal of the Energy Institute", 93, 2020.
16. Angelidaki I., Ahring B.K.: Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: effect of ammonia. "Applied Microbiology and Biotechnology", 38, 1993.
17. Anukam A., Mamphweli S., Reddy P., Okoh O., Meyer E.: An Investigation into the Impact of Reaction Temperature on Various Parameters during Torrefaction of Sugarcane Bagasse Relevant to Gasification. "Journal of Chemistry", 2015, 2015.
18. Aonghusa C.N., Gray N.F.: Laundry detergents as a source of heavy metals in Irish domestic wastewater. "Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering", 37, 2002.
19. Appels L., Baeyens J., Degève J., Dewil R.: Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Progress in Energy and Combustion Science 34, 2008.
20. Aravind P.V., de Jong W.: Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for Solid Oxide Fuel Cells. "Progress in Energy and Combustion Science", 38, 2012.
21. Argun H., Kargi F.: Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: an overview. "International Journal of Hydrogen Energy", 36, 2011.
22. Arias B., Pevida C., Rubiera F., Pis J.J.: Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion. "Fuel", 87, 2008.
23. Arslan E.I., Unlu A., Topal M.: Determination of the effect of aeration rate on composting of vegetable-fruit wastes. "Clean - Soil, Air, Water", 39, 2011.
24. Ask M., Olofsson K., Di Felice T., Ruohonen L., Penttilä M., Lidén G., Olsson L.: Challenges in enzymatic hydrolysis and fermentation of pretreated *Arundo donax*

- revealed by a comparison between SHF and SSF. "Process Biochemistry", 47, 2012.
25. Avcioglu S.G., Ozgur E., Eroglu I., Yucel M., Gunduz U.: Biohydrogen production in an outdoor panel photobioreactor on dark fermentation effluent of molasses. "International Journal of Hydrogen Energy", 36, 2011.
 26. Aznar M., San Anselmo M., Manyà J.J., Murillo M.B.: Experimental Study Examining the Evolution of Nitrogen Compounds during the Gasification of Dried Sewage Sludge. "Energy Fuels", 23, 2009.
 27. Bajwa D.S., Peterson T., Sharma N., Shojaeiarani J., Bajwa S.G.: A review of densified solid biomass for energy production. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 96, 2018.
 28. Banja M., Jegard M., Monforti-Ferrario F., Dallemand J.-F., Taylor N., Motola V., Sikkema R.: Renewable energy in the EU: an overview of support schemes and measures. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/83d9ab2f647d-11e8-ab9c-01aa75ed71al/language-en> (dostęp 24.03.2020 r.), 2017.
 29. Banja M., Sikkema R., Jegard M., Motola V., Dallemand J.-F.: Biomass for Energy in the EU – the support framework. "Energy Policy", 131, 2019.
 30. Basu P.: Biomass gasification and pyrolysis. Practical design and theory. Elsevier, 2010.
 31. Beckman D., Elliot D.C., Gevert B., Hornell C., Omtman A., Solantausta Y., Talenheimo V.: Techno-economic assessment of selected biomass liquefaction process. Report No. 697, VTT Espoo, 1990.
 32. Behera S., Arora R. Nandhagopal N., Kumar S.: Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. „Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 36, 2014.
 33. Beims R.F., Hu Y., Shui H., Xu C.: Hydrothermal liquefaction of biomass to fuels and value-added chemicals: product applications and challenges to develop large-scale operations. "Biomass and Bioenergy", 135, 2020.
 34. Bernal M.P., Albuquerque J.A., Moral R.: Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. „Bioresource Technology", 100, 2009.
 35. Białecka B., Pyka I.: Rtęć w polskim węglu kamiennym do celów energetycznych i w produktach jego przeróbki. Główny Instytut Górnictwa. Praca zbiorowa. https://www.gig.eu/sites/default/files/attachments/publikacje/monografia_19_05_2016.pdf (dostęp 16 marca 2020 r.), 2016.

36. Biller P., Madsen R.B., Klemmer M., Becker J., Iversen B.B., Glasius M.: Effect of hydrothermal liquefaction aqueous phase recycling on bio-crude yields and composition. "Bioresource and Technology", 220, 2016.
37. Bioeconomy: Brief on biomass for energy in the European Union. https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC109354/biomass_4_energy_brief_online_1.pdf (dostęp 24.03.2020 r.), 2016.
38. Bisorca D., Werle S., Pahopol A., Pogrzeba M., Krzyżak J., Ratman-Kłosińska I., Burnete D.: Cost benefits analysis of HMC biomass gasification as local energy carrier. Proceedings of XXII International Symposium on Combustion Processes, Hucisko 2015.
39. Borowski G.: Przetwarzanie popiołu ze spalania osadów ściekowych na materiał budowlany. „Inżynieria ekologiczna”, 25, 2011.
40. Boruszko D.: Research on the influence of anaerobic stabilization of various dairy sewage sludge on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs with the use of effective microorganisms. „Environmental Research”, 155, 2017.
41. Bouallagui H., Rachdi B., Gannoun H., Hamdi M.: Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors. "Biodegradation", 20, 2009.
42. Bowman C.T., Hanson R.K., Davidson D.F., Gardiner Jr. W.C., Lissianski V., Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
43. Böhler L., Görtler G., Krail J., Kozek M.: Carbon monoxide emission model for small-scale biomass combustion wooden pellets. "Applied Energy", 124, 2019.
44. Brachi P., Chirone R., Miccio F., Miccio M., Picarelli A., Ruoppolo G.: Fluidized bed co-gasification of biomass and polymeric wastes for a flexible end use of the syngas. Focus on bio-methanol. "Fuel", 128, 2014.
45. Brandt A., Gräsvik J., Hallett J.P., Welton T.: Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquid. "Green Chemistry", 15, 2013.
46. Braun R.: Biogas – Methangärung organischer Abfallstoffe. Springer Verlag Wien, New York 1982.
47. Bridgwater A.V., Meier D., Radlein D.: An overview of fast pyrolysis of biomass. "Organic Geochemistry", 30, 1999.
48. Bridgwater A.V.: Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. "Biomass and Bioenergy", 38, 2012.
49. Bryers R.W.: Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. "Progress in Energy and Combustion Sciences", 22, 1996.

50. Buliński Z., Orlande H.R.B., Krysiński T., Werle S., Ziłókowski Ł.: Coupled POD-Bayesian estimation of the parameters of mathematical model of the packed-bed drying of cherry stones. "Energy", 181, 2019.
51. Buliński Z., Krysiński T., Werle S., Ziłókowski Ł., Orlande H.R.B.: The coupled POD-MCMC estimation of parameters of the non-equilibrium model of the fixed-bed reactor based on the real data. Proceedings of the 32nd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 2019.
52. Cabera M., Rosales J., Ayuso J., Estaire J., Agrela F.: Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. "Construction and Building Materials", 181, 2018.
53. Cai J., He Y., Yu X., Banks S.W., Yang Y., Zhang X., Yu Y., Liu R., Bridgwater A.V.: Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 76, 2017.
54. Caillat S., Vakkilainen E.: Large-scale biomass combustion plant: An overview. Woodhead Publishing Limited, 2013.
55. Callaghan F.J., Wase D.A.J., Thayanithy K., Forster C.F.: Co-digestion of waste organic solids: batch studies. "Bioresource Technology", 67, 1999.
56. Cantrell K.B., Martin II J.H., Ro K.S.: Application of thermogravimetric analysis for the proximate analysis of livestock wastes. "Journal of ASTM International", 7, 2010.
57. Cao L., Zhang C., Hao S., Luo G., Zhang S., Chen J.: Effect of glycerol as co solvent on yields of bio-oil from rice straw through hydrothermal liquefaction. "Bioresource Technology", 220, 2016.
58. Cao L., Zhang C., Chen H., Tsang D.C.W, Luo G., Zhang S., Chen J.: Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art review and future prospects. "Bioresource Technology", 245, 2017.
59. Cao W., Marti-Rossello T., Li J., Lue L.: Prediction of potassium compounds released from biomass during combustion. "Applied Energy", 250, 2019.
60. Caposciutti G., Barontini F., Antonelli M., Galletti C., Tognotti L., Desideri U.: Biomass early stage combustion in a small size boiler: experimental and numerical analysis. "Energy Procedia", 148, 2018.
61. Caposciutti G., Barontini F., Galletti C., Antonelli M., Tognotti L., Desideri U.: Woodchip size effect on combustion temperatures and volatiles in a small-scale fixed bed biomass boiler. "Renewable Energy", 151, 2020.

62. Carrasco B., Cuz N., Terrados J., Corpas F.A., Perez L.: An evaluation of bottom ash from plant biomass as a replacement for cement in building blocks. "Fuel", 118, 2014.
63. Carvalho D.M., Queiroz J.H., Colodette J.L.: Assessment of alkaline pretreatment for the production of bioethanol from eucalyptus, sugarcane bagasse and sugarcane straw. "Industrial Crops and Products", 94, 2016.
64. Cemprikova R., Soch M.: The analysis of real microbiological risks for dissociated slurry. "Tropical and Subtropical Agroecosystems", 40, 2007.
65. Chan M., Selvam A., Wong J.W.C.: Reducing nitrogen loss and salinity during "struvite" food waste composting by zeolite amendment. "Bioresource Technology", 200, 2016.
66. Chandra R., Takeuchi H., Hasegawa T.: Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 16, 2012.
67. Chang Y.C.: Estimation heat of combustion for waste material. "Pollution Engineering", 29, 1979.
68. Channiwala S.A., Parikh P.P.: A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. "Fuel", 81, 2002.
69. Chasnyk O., Sołowski G., Shkarupa O.: Historical, technical and economic aspects of biogas development: Case of Poland and Ukraine. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 52, 2015.
70. Chaturvedi V., Verma P.: An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products. "Biotechnology", 3, 2013.
71. Chen C.C., Lin C.Y., Chang J.S.: Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. "Applied Microbiology and Biotechnology", 57, 2001.
72. Chen C.Y., Lu W.B., Liu C.H., Chang J.S.: Improved phototrophic H₂ production with *Rhodospseudomonas palustris* WP3-5 using acetate and butyrate as dual carbon substrates. "Bioresource Technology", 99, 2007.
73. Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S.: Inhibition of anaerobic digestion process: A review. "Bioresource Technology", 99, 2008.
74. Chan L., De Haro M.M., Moore A., Falen C.: The composting process: dairy compost production and use in Idaho CIS, 1179, University of Idaho, 2011.

75. Chandel A.K., Chan E., Rudravaram R., Narasu M.L., Rao L.V., Ravindra P.: Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal. "Biotechnology and Molecular Biology Reviews", 2, 2007.
76. Chen X., Gu Y., Zhou X., Zhang Y.: Asparagus stem as a new lignocellulosic biomass feedstock for anaerobic digestion: increasing hydrolysis rate, methane production and biodegradability by alkaline pretreatment. "Bioresource Technology", 164, 2014.
77. Chen R., Wang Y., Wang W., Wei S., Jing Z., Lin X.: N₂O emissions and nitrogen transformation during windrow composting of dairy manure. "Journal of the Environmental Management", 160, 2015.
78. Chen Z., Zhang S., Wen Q., Zheng J.: Effect of aeration rate on composting of penicillin mycelial dreg. "Journal of Environmental Science", 37, 2015.
79. Chen P.C., Chiu M.C., Ma H.: Measuring the reduction limit of repeated recycling – a case study of the paper flow system. "Journal of the Cleaner Production", 132, 2016.
80. Cheng X., Zhong C.: Effects of feed to inoculum ratio, co-digestion and pretreatment on biogas production from anaerobic digestion of cotton stalk. "Energy Fuels", 28, 2014.
81. Chintala V.: Production, upgradation and utilization of solar assisted pyrolysis fuels from biomass – A technical review. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 90, 2018.
82. Collet C., Adler N., Schwitzguebel J.P., Peringer P.: Hydrogen production by *Clostridium thermolacticum* during continuous fermentation of lactose. "International Journal of Hydrogen Energy", 29, 2004.
83. COM/2014/0398 – Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów ku gospodarce o obiegu zamkniętym.
84. Comino E., Rosso M., Riggio V.: Investigation of increasing organic loading rate in the co-digestion of energy crops and cow manure mix. "Bioresource Technology", 101, 2010.
85. Cordero T., Marquez F., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J.: Predicting heating values of lignocellulosic and carbonaceous materials from proximate analysis. "Fuel", 80, 2001.
86. Couto N., Rouboa A., Silva V., Monteiro E., Bouziane K.: Influence of the biomass gasification process on the final composition of syngas. "Energy Procedia", 36, 2013.

87. Cruz N.C., Silva F.C., Tarelho L.A.C., Rodrigues S.M.: Critical review of key variables affecting potential recycling applications of ash produced at large-scale biomass combustion plants. "Resources, Conservation & Recycling", 150, 2019.
88. Cuomo V., Perretti A., Palomba I., Verde A., Cuomo A.: Utilization of *Ulva Rigida* biomass in the Venice Lagoon (Italy) – biotransformation compost. "Journal of Applied Phycology", 7, 1995.
89. Czarnocka J.: Zastosowanie pirolizy mikrofalowej do przetwarzania biomasy. „The Archives of Automotive Engineering - Archiwum Motoryzacji”, nr 1, 2015.
90. Czech T., Krupa A., Jaworek A., Marchewicz A., Sobczyk A.T.: Własności popiołów lotnych pochodzących ze spalania odpadów przemysłowych i medycznych i ich wpływ na środowisko. „Inżynieria ekologiczna”, 18, 2017.
91. Dadi A.P., Schall C.A., Varanasi S.: Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step. "Biotechnology and Bioengineering", 95, 2006.
92. Dai B., Dong G.: Comparison of different pretreatments of rice straw substrate to improve biogas production. "Waste Biomass Valorization", 9, 2018.
93. Dalolio F.S., Nogueira da Silva J., Cassia Carneiro de Oliveira A., de Fatima Ferreira Tinoco F., Barbosa R.C., de Oliveira Resende M., Teixeira Albino L.F., Teixeira Coelho S.: Poultry litter as biomass Energy: a review and future perspectives. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 76, 2017.
94. Das D., Veziroglu T.N.: Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. "International Journal of Hydrogen Energy", 26, 2001.
95. Dasappa S., Paul P.J., Mukunda H.S., Rajan N.K.S., Sridhar G., Sridhar H.V.: Biomass gasification technology – A route to meet energy needs. "Current Science", 87, 2004.
96. Dave N., Selvaraj R., Varadavenkatesan T., Vinyagam R.: A critical review on production of bioethanol from microalgal biomass. "Algal Research", 42, 2019.
97. Del-Rubia M.A., Perez M., Romero L.I., Sales D.: Anaerobic mesophilic and thermophilic municipal sludge digestion. "Chemical and Biochemical Engineering Quarterly", 16, 2002.
98. Delgado-Rodriguez M., Ruiz-Montoya M., Giraldez I., Lopez R., Madejon E., Diaz M.J.: Effect of aeration rate and moisture content on the emissions of selected VOCs during municipal solid waste composting. „Journal of Materials Cycles and Waste Management”, 14, 2012.
99. Demirbas A.: Effects of moisture and hydrogen content on the heating value of fuels. "Energy Sources, Part A", 29, 2007.

100. Deublein D., Steinhauser A.: Biogas from waste and renewable sources: an introduction. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008.
101. de Guardia A., Mallard P., Teglia C., Marin A., le Pape C., Launay M., Benoist J.C., Metiot C.: Comparison of five organic wastes regarding their behavior during composting: Part 1. Biodegradability, stabilization kinetics and temperature rise. "Waste Management", 30, 2010.
102. de Vrieze J., Hennebel T., Boon N., Verstraete W.: Methanosarcina: the rediscovered methanogen for heavy duty biomethanation. "Bioresource Technology", 112, 2012.
103. de Wit M., Faaij A.: European biomass resource potential and costs. "Biomass Bioenergy", 34, 2010.
104. Dhyani V., Bhaskar T.A.: A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. "Renewable Energy", 129, 2018.
105. Dimitriadis A., Bezergianni S.: Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstock for bio crude production: a state of the art review. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 68, 2017.
106. Divya D., Gopinath L.R., Christy P.M.: A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 42, 2015.
107. Dudziak M., Werle S.: Studies on the adsorption process of phenol on dried sewage sludge on gasification by-products. "Desalination and Water Treatment", 57, 2016.
108. Dudziak M., Werle S., Sobek S.: Water solution purification by phenol adsorption on solid fraction from thermal treatment of waste biomass – occurrences of unfavorable phenomenon. "Desalination and Water Treatment", 186, 2020.
109. Duman G., Akarsu K., Yilmazer A., Gundogdu TK., Azbar N., Yanik J.: Sustainable hydrogen production options from food wastes. "International Journal of Hydrogen Energy", 43, 2018.
110. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
111. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych.

112. Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003 roku w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych.
113. Dyrektywa 2010/75/EU Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola).
114. Dziadkiewicz A.: Projektowanie rozwiązań cyrkularnych dla branży turystycznej. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria: Organizacja i Zarządzanie, z. 129, 2018.
115. How much bioenergy can Europe produce without harming the environment? Raport nr 7/2006. EEA.
https://www.eea.europa.eu/publications/eea_report_2006 (dostęp 3.12.2020 r.), 2006.
116. EC Regulation No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council, of 13 October 2003, relating to fertilizers. OJ L 304, 21.11.2003.
117. Elbersen B., Startisky I., Hengeveld G., Schelhaas M.J., Naeff H., Böttcher H.: Atlas of EU potentials. Deliverable 3.3: Spatially detailed and quantified overview of EU biomass potential taking into account the main criteria determining biomass availability from different sources.
https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/sites/ieeprojects/files/projects/documents/biomass_futures_atlas_of_technical_and_economic_biomass_potential_en.pdf (dostęp 24.03.2020r.), 2012.
118. El-Mashad H.M., van Loon W.K.P., Zeeman G., Bot G.P.A., Lettinga G.: Effect of inoculum addition modes and leachate recirculation on anaerobic digestion of solid cattle manure in an accumulation system. "Biosystems Engineering", 95, 2006.
119. Erdei B., Frankó B., Galbe M., Zacchi G.: Separate hydrolysis and co fermentation for improved xylose utilization in integrated ethanol production from wheat meal and wheat straw. "Biotechnology Biofuels", 5, 2012.
120. Eurostat, <http://ec.europa.eu/eurostat/data/database> (dostęp 24.03.2020 r.), 2019.
121. Eyraş M.C., Rostagno C.M., Defosse G.E.: Biological evaluation of seaweed composting. "Compost Science and Utilization", 6, 1998.
122. Fabiańska M.J., Ćmiel S.R., Misz-Kennan M.: Biomarkers and aromatic hydrocarbons in bituminous coals of Upper Silesian Coal Basin: example from

- 405 seam of the Zaleskie Beds (Poland). „International Journal of Coal Geology”, 107, 2013.
123. Fang H.H.P., Liu H.: Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. “Bioresource Technology”, 82, 2002.
 124. Fedorov A.S., Tsygnakov A.A., Rao K.K., Hall D.O.: Hydrogen photoproduction by *Rhodobacter sphaeroides* immobilized on polyurethane foam. “Biotechnology Letters”, 20, 1998.
 125. Fernandez Llorente M.J., Garcia Carrasco J.E.: Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion. “Fuel”, 84, 2005.
 126. Frodeson S., Henriksson G., Berghel J.: Effects of moisture content during densification of biomass pellets, focusing on polysaccharide substances. “Biomass and Bioenergy”, 122, 2019.
 127. Ganesh R., Torrijos M., Sousbie P., Lugardon A., Steyer J.P., Delgenes J.P.: Single-phase and two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable waste: comparison of start-up, reactor stability and process performance. “Waste Management”, 34, 2014.
 128. Gao M.C., Li B., Yu A., Liang F.Y., Yang L.J., Sun Y.X.: The effect of aeration rate on forced-aeration composting of chicken manure and sawdust. “Bioresource Technology”, 101, 2010.
 129. Gao N., Li J., Quan C., Tan H.: Product property and environmental risk assessment of heavy metals during pyrolysis of oily sludge with flu ash additive. “Fuel”, 266, 2020.
 130. Garcia R., Pizarro C., Lavin A.G., Bueno J.L.: Biomass proximate analysis using thermogravimetry. “Bioresource Technology”, 139, 2013.
 131. Garcia-Maraver A., Terron L.C., Ramos-Ridao A., Zamorano M.: Effects of mineral contamination on the ash content of olive tree residual biomass. “Biosystems Engineering”, 118, 2014.
 132. Gil M.V., Gonzales-Vazquez M.P., Garcia R., Rubeira F., Pevida C.: Assessing the influence of biomass properties on the gasification process using multivariate data analysis. “Energy Conversion and Management”, 184, 2019.
 133. Gilmour R.: Phosphoric Acid Purification, Uses, Technology, and Economics. CRC Press, Taylor & Francis, 2013.
 134. Głaszka A., Wardal W.J., Romaniuk W., Domasiewicz T.: Biogazownie rolnicze. Oficyna Wydawnicza Multico, Warszawa 2010.
 135. Głodek E. (red.): Pozyskiwanie i energetyczne wykorzystanie biogazu rolniczego. Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole 2007.

136. Głodek E.: Spalanie i współspalanie biomasy – poradnik. Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Opole 2010.
137. Go A.W., Sutanto S., Ong L.K., Tran-Nguyen P.L., Ismadji S., Ju Y-H.: Developments in in-situ (trans) esterification for biodiesel production: a critical review. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 60, 2016.
138. Goh C.S., Junginger M., Cocchi M., Marchal D., Thrän D., Hennig C., Heinimö L., Nikolaisen L., Schouwenberg P.-P., Bradley D., Hess R., Jacobson J., Ovard L., Deutmeyer M.: Wood pellet market and trade: a global perspective. "Biofuels, Bioproducts and Biorefining", 7, 2013.
139. Gollakota A.R.K., Kishore N., Gu S.: A review on hydrothermal liquefaction of biomass. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 81, 2018.
140. Gomez M.A., Martin R., Chapela S., Porteiro J.: Steady CFD combustion modelling for biomass boilers: an application to the study of the exhaust gas recirculation performance. "Energy Conversion and Management", 179, 2019.
141. Gondek K., Kopeć M.: Zawartość wybranych makro- i mikroelementów w przekompostowanych komunalnych odpadach biodegradowalnych. „Acta Agrophysica”, 19, 2012.
142. Gorazda K., Tarko B., Wzorek Z., Nowak A.K., Kulczycka J., Henclik A.: Characteristic of wet method of phosphorus recovery from Polish sewage sludge ash nitric acid. "Open Chemistry", 14, 2016.
143. Gorazda K., Tarko B., Werle S., Wzorek Z.: Sewage sludge as a fuel and raw material for phosphorus recovery: Combined process of gasification and P extraction. "Waste Management", 73, 2018.
144. Gorazda K., Kowalski Z., Wzorek Z.: From sewage sludge ash to calcium phosphate fertilizers. "Polish Journal of Chemical Technology", 14, 2012.
145. Gorazda K., Tarko B., Wzorek Z., Kominko H., Nowak A.K., Kulczycka J., Henclik A., Smol M.: Fertiliser production from ashes after sewage sludge combustion – A strategy towards sustainable development. "Environmental Research" 154, 2017.
146. Grabosky M., Bain R.: Properties of biomass relevant to gasification. Biomass gasification – principles and technology. Noyes Data Corporation, New Jersey 1981.
147. Grajek W., Gumienna M., Lasik M., Czarnecki Z.: Perspektywy rozwoju technologii produkcji bioetanolu z surowców skrobiowych. "Przemysł Chemiczny", 87, 2008.

148. Greenhalf C.E., Nowakowski D.J., Harms A.B., Titiloye J.O., Bridgwater A.V.: A comparative study of straw, perennial grasses and hardwood in terms of fast pyrolysis products. "Fuel", 108, 2013.
149. Grzyb A.: Współczesne problemy biogospodarki w świetle doświadczeń wybranych krajów Unii Europejskiej. Rozprawa doktorska, Wydział Ekonomii, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu.
http://www.wbc.poznan.pl/Content/450103/PDF/Grzyb_Andrzej-rozprawa_doktorska.pdf
150. Gu Y., Chen X., Liu Z., Zhou X., Zhang Y.: Effect of inoculum sources on the anaerobic digestion of rice straw. "Bioresource Technology", 158, 2014.
151. Gu X., Martinez-Fernandez J.S., Pang N., Fu X., Chen S.: Recent development of hydrothermal liquefaction for algal biorefinery. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 121, 2020.
152. Guillaume S.: Anaerobic co-digestion of dairy cattle and agroindustrial fats: effect of fat ratio on the digester efficiency. "The Chemical Engineering Sciences for a Sustainable Industry", 9, 2014.
153. Guizani C., Jeguirim M., Valin S., Peyrot M., Salvador S.: The Heat Treatment Severity Index: a new metric correlated to the properties of biochars obtained from entrained flow pyrolysis of biomass. "Fuel", 244, 2019.
154. Guo Y., Wang S.Z., Xu D.H., Gong Y.M., Ma H.H., Tang X.Y.: Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 14, 2010.
155. Guo Y., Tan C., Sun J., Li W., Zhang J., Zhao C.: Biomass ash stabilized MgO adsorbents for CO₂ capture application. "Fuel", 259, 2020.
156. Gusiatin Z.M., Kulikowska D.: Przemiany substancji humusowych, azotu oraz form metali ciężkich w osadach ściekowych kompostowanych w mieszaninie z odpadami lignocelulozowymi. „Inżynieria Ekologiczna”, 28, 2012.
157. Gwardiak H., Różycki K., Ruszkarska M., Tylus J., Walisiewicz-Niezbalska W.: Ocena estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) uzyskanych z wybranych surowców. „Rośliny oleiste”, XXXII, 2011.
158. Hachicha S., Sellami F., Cegarra J., Hachicha R., Drira N., Medhioub K., Ammar E.: Biological activity during co-composting of sludge issued from the OMW evaporation ponds with poultry manure – physico-chemical characterization of the processed organic matter. "Journal of Hazardous Materials", 162, 2009.

159. Hagos K., Zong J., Li D., Liu C., Lu X.: Anaerobic co-digestion process for biogas production: progress, challenges and perspectives. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 76, 2017.
160. Hallenbeck P.C.: Microbial technologies in advanced biofuels production. Springer Science + Business Media LLC, Nowy Jork, 2012.
161. Hallenbeck P.C., Benemann J.R.: Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. "International Journal of Hydrogen", 27, 2002.
162. Han W., Clarke W., Pratt S.: Composting of waste algae: a review. "Waste Management", 34, 2014.
163. Hartmann H., Ahring B.K.: Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: influence of co-digestion with manure. "Water Research", 39, 2005.
164. Hejnfelt A., Angelidaki I.: Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. "Biomass and Bioenergy", 33, 2009.
165. He D., Bultel Y., Magnin J.P., Roux C., Willison J.C.: Hydrogen photosynthesis by *Rhodobacter capsulatus* and its coupling to a PEN fuel cell. "Journal of Power Sources", 141, 2005.
166. He X., Lau A.K., Sokhansanj S., Lin C.J., Bi X.T., Melin S., Keddy T.: Moisture sorption isotherms and drying characteristics of aspen (*Populus tremuloides*). "Biomass and Bioenergy", 57, 2013.
167. Hjorth M., Gränitz K., Adamsen A. P. S., Møller H.B.: Extrusion as a pretreatment to increase biogas production. "Bioresource Technology", 102, 2011.
168. Hoefnagels R., Resch G., Junginger M., Faaij A.: International and domestic uses of solid biofuels under different renewable energy support scenarios in the European Union. "Applied Energy", 131, 2014.
169. Hu X., Gholizadeh M.: Biomass pyrolysis: a review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialization stage. "Journal of Energy Chemistry", 39, 2019.
170. Hu Y., Gong m., Xing X., Wang H., Zeng Y., Xu C.C.: Supercritical water gasification of biomass model compounds: a review. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 118, 2020.
171. Hu Y., Pang Y.Z., Yuan H.R., Zou D.X., Liu Y.P., Zhu B.N., Chufo W.A., Jaffar M., Li X.J.: Promoting anaerobic biogasification of corn stover through

- biological pretreatment by liquid fraction of digestate (LFD). "Bioresource Technology", 175, 2015.
172. Hu Z., Wang X., Zhang L., Yang L., Yang S., Ruan R., Bai S., Zhu Y., Wang L., Mikulcic H., Tan H.: Emission characteristics of particulate matters from a 30 MW biomass-fired power plant in China. "Renewable Energy", 155, 2020.
 173. Huang G.F., Wong J.W.C., Wu Q.T., Nagar B.B.: Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. "Waste Management", 24, 2004.
 174. Huang H-J., Yuan X-Z.: Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass. "Progress in Energy and Combustion Science", 49, 2015.
 175. IEA Bioenergy Task 32: Biomass Combustion and Co-firing, Database of Biomass Co-firing. <http://www.ieabcc.nl/>.
 176. Igoni H.A., Ayotamuno M.J., Eze C.L., Ogaji S.O.T.: Design of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid waste. "Applied Energy", 85, 2008.
 177. Ike A., Toda N., Tsuji N., Hirata K., Miyamoto K.: Hydrogen photoproduction from CO₂-fixing microalgal biomass: Application of halotolerant photosynthetic bacteria. "Journal of Fermentation and Bioengineering", 84, 1997.
 178. Ishola M.M., Jahandideh A., Haidarian B., Brandberg T., Taherzadeh M.J.: Simultaneous saccharification, filtration and fermentation (SSFF): A novel method for bioethanol production from lignocellulosic biomass. „Bioresource Technology”, 113, 2013.
 179. Iqbal M.K., Nadeem A., Sherazi F., Khan R.A.: Optimization of process parameters for kitchen waste composting by response surface methodology. "International Journal of Environmental Science Technology", 12, 2015.
 180. Jagustyn B., Bątoerek-Giesa N., Wilk B.: Ocena właściwości biomasy wykorzystywanej do celów energetycznych. „Chemik”, 65, 2011.
 181. Janowicz L., Będkowski W.: Krajowa czy z importu? Biomasa dla energetyki. „Energetyka ciepła i zawodowa”, 8, 2016.
 182. Janus P., Werle S., Technologia wytwarzania, właściwości paliwowe oraz możliwości energetycznego wykorzystania mułów węglowych. Praca dyplomowa magisterska. Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Techniki Ciepłej, 2013.
 183. Jaworski T.: Reaktory do pirolizy odpadów i biomasy. „Piece przemysłowe & kotły”, 1, 2017.

184. Jenkins B.M.: Downdraft Gasification characteristics of major California residue derived fuels. Praca doktorska, Uniwersytet Kalifornijski, Davis 1980.
185. Jenkins D., Russell L.L.: Heavy metal contribution of household washing products to municipal waste-water. "Water Environment Research", 66, 1994.
186. Jenkins B.M., Ebeling J.M.: Correlations of physical and chemical properties of terrestrial biomass with conversion. Proceedings of Symposium Energy from Biomass and Waste IX IGT, California, 371, 1985.
187. Jenkins B.M., Baxter L.L., Miles Jr. T.R., Miles T.R.: Combustion properties of biomass. "Fuel Processing Technology", 54, 1998.
188. Jędrzejewska-Cicińska M., Kozak K.: Produkcja bioenergii ze ścieków przemysły spożywczej. "Polityka energetyczna", 10, 2007.
189. Jimenez L., Gonzales F.: Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels. "Fuel", 70, 1991.
190. John G. R., Wilson L., Mhilo C. F.: Advances in the HTAG technology and process of biomass. "Scientific Research and Essays", 3, 2008.
191. Juarez M.F., Prähauser B., Walter A., Insam H., Franke-Whittle I.H.: Co composting of biowaste and wood ash, influence on a microbially driven process. "Waste Management", 46, 2015.
192. Kaewluan S., Piptmanomai S.: Gasification of high moisture rubber woodchip with rubber waste in a bubbling fluidized bed. "Fuel Processing Technology", 92, 2011.
193. Kainthola J., Kalamdhad A.S., Goud V.V.: A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques. "Process Biochemistry", 84, 2019.
194. Kallistova A.Y., Goel G., Nozhevnikova A.N.: Microbial diversity of methanogenic communities in the systems for anaerobic treatment of organic waste. "Microbiology", 83, 2014.
195. Kaltschmitt M., Hartmann H.: Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 2001.
196. Kang K.E., Chung D.-P., Kim Y., Chung B.- W., Choi G.W.: High-titer ethanol production from simultaneous saccharification and fermentation using a continuous feeding system. "Fuel", 145, 2015.
197. Kapdan I.K., Kargi F., Oztekin R., Argun H.: Bio-hydrogen production from acid hydrolyzed wheat starch by photo-fermentation using different *Rhodobacter* sp. "International Journal of Hydrogen Energy", 34, 2009.

198. Karatas H., Olgun H., Engin B., Akgun F.: Experimental results of gasification of waste tire with air in a bubbling fluidized bed gasifier. "Fuel", 105, 2013.
199. Kardaś D., Kluska J., Klein M., Kazimierski P., Heda Ł.; Modelowe kompleksy agroenergetyczne: Teoretyczne i eksperymentalne aspekty pirolizy drewna i odpadów. Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, 2014.
200. Karim M.R., Naser J.: CFD modeling of combustion and associated emission of wet woody biomass in a 4 MW moving grate boiler. "Fuel", 222, 2018.
201. Kawaguchi H., Hashimoto K., Hirata K., Miyamoto K.: H₂ production from algal biomass by a mixed culture of *Rhodobium marinum* A-501 and *Lactobacillus amylovorus*. "Journal of Bioscience and Bioengineering", 91, 2001.
202. Kayhanian M.: Ammonia inhibition in highsolids biogasification: An overview and practical solutions. "Environmental Technology", 20, 1999.
203. Keskin T., Hallenbeck P.C.: Hydrogen production from sugar industry wastes using single-stage photofermentation. "Bioresource Technology", 112, 2012.
204. Kavitha S., Kaliappan S., Kumar S.A., Yeom I.T., Banu J.R.: Effect of NaCl induced floc disruption on biological disintegration of sludge for enhanced biogas production. "Bioresource Technology", 192, 2015.
205. Khalid A., Arshad M., Anjum M., Mahmood T., Dawson L.: The anaerobic digestion of solid organic waste. "Waste Management", 31, 2011.
206. Kim J.K., Oh B.R., Chun Y.N., Kim S.W.: Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. "Journal of Bioscience and Bioengineering", 102, 2006.
207. Klass D.L.: Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. Elsevier Science, Academic Press, Illions, USA 1998.
208. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów – Zamknięcie obiegu – plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym. COM (2015) final.
<https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/pl/txt/?uri=celex%3a52015dc0614>, 2015.
209. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów ku gospodarce o obiegu zamkniętym: Program „Zero odpadów dla Europy” COM (2014) 398 final/2. <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2014/p1/1-2014-398-pl-f2-1.pdf>, 2014.

210. Koppram R., Nielsen F., Albers E., Lambert A., Wännström S., Welin L., Zacchi G., Olsson L.: Simultaneous saccharification and co-fermentation for bioethanol production using corncobs at lab, PDU and demo scales. "Biotechnology for Biofuels", 6, 2013.
211. Kordylewski W. (red.): Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000.
212. Kotsopoulos T.A., Zeng R.J., Angelidaki I.: Biohydrogen production in granular up-flow anaerobic sludge (UASB) reactors with mixed cultures under hyper thermophilic temperature (70°C). "Biotechnology Bioengineering", 94, 2006.
213. Kowalczyk-Juśko A.: The influence of the ash from the biomass on the power boiler pollution. "Journal of Ecological Engineering", 18, 2017.
214. Kozłowski K., Dach J., Lewicki A., Cieślik M., Czekąła W., Janczak D.: Parametry środowiskowe oraz procesowe fermentacji metanowej prowadzonej w trybie ciągłym (CSTR). „Inżynieria Ekologiczna”, 50, 2016.
215. Krajewski A., Witomski P.: Ochrona drewna. Wydawnictwo SGGW w Warszawie, 2003.
216. Kratky L., Jirout T.: Biomass size reduction machines for enhancing biogas production. "Chemical Engineering & Technology", 34, 2011.
217. Krawczyk P., Lewandowski J.: Wykorzystanie krajowego potencjału kotłów wodnych a dyrektywy emisyjne UE. „Piecze przemysłowe i kotły”, 7-8, 2013.
218. Krajowy plan na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030. <https://www.gov.pl/web/aktywa-panstwowe/krajowy-plan-na-rzecz-energii-i-klimatu-na-lata-2021-2030-przekazany-do-ke> (dostęp 23.03.2020 r.).
219. Krumal K., Mikuska P., Horak J., Hopan F., Krpec K.: Comparison of emissions of gaseous and particulate pollutants from the combustion of biomass and coal in modern and old-type boilers used for residential heating in the Czech Republic, Central Europe. "Chemosphere", 229, 2019.
220. Krzywański J., Rajczyk R., Bednarek M., Wesołowska M., Nowak W.: Gas emissions from a large scale circulating fluidized bed boilers burning lignite and biomass. "Fuel Processing Technology", 116, 2013.
221. Kubica K. (2010): Efektywne i przyjazne środowisku źródła ciepła – ograniczenie niskiej emisji. Poradnik. Fundacja na Rzecz Efektywnego Wykorzystania Energii. Katowice. 2010. https://fewe.pl/wp-content/uploads/2018/08/Poradnik-niska-emisja_aktualizacja.pdf.

222. Kubica K., Jewiarz M., Szlęk A., Werle S., Kubica R., Mokrosz W.: The influence of kaolin on the straw combustion parameters in grate boilers. *International Conference on Carbon Reduction Technologies*, 137, 2011.
223. Kubica K.: Instalacje spalania małej mocy na paliwa stałe – węgiel, biomasę. *Możliwości wykorzystania SCIs w ramach Programu Priorytetowego nt. Likwidacja niskiej emisji poprzez wzrost efektywności energetycznej i rozwój odnawialnych źródeł energii oraz dalszych prac nad Krajowym Programem Ochrony Powietrza*. PIE, Katowice 2013.
224. Kudakasseril K.J., Raveendran N.G., Hussain A., Vijaya R.G.S.: Feedstock, logistic and pre-treatment process for sustainable lignocellulosic biorefineries: a comprehensive review. *“Renewable and Sustainable Energy Reviews”*, 25, 2013.
225. Kuglarz M., Alvarado-Morales M., Dąbkowska K., Angelidaki I.: Integrated production of cellulosic bioethanol and succinic acid from rapeseed straw after dilute-acid pretreatment. *“Bioresource Technology”*, 265, 2018.
226. Kumar N., Das D.: Enhancement of hydrogen production by *Enterobacter cloacae* IIT-BT 08. *“Process Biochemistry”*, 35, 2000.
227. Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., Stroeve P.: Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *“Industrial & Engineering Chemistry Research”*, 48, 2009.
228. Kumar R., Wyman C.E.: Effects of cellulose and xylanase enzymes on the deconstruction of solids from pretreatment of poplar by leading technologies. *“Biotechnology Progress”*, 25, 2009.
229. Kumaran P., Hephzibah D., Sivasankari R., Saifuddin N., Shamsuddin A.H.: A review on industrial scale anaerobic digestion systems deployment in Malaysia: Opportunities and challenges. *“Renewable and Sustainable Energy Reviews”*, 56, 2016.
230. Kumari D., Singh R.: Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: a critical review. *“Renewable and Sustainable Energy Reviews”*, 90, 2018.
231. Kwaśny J., Banach M., Kowalski Z.: Przegląd produkcji biogazu różnego pochodzenia. *„Czasopismo Techniczne”*, 2, 2012.
232. Kwietniewska E., Tys J.: Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular Focus on microalgal biomass fermentation. *“Renewable and Sustainable Energy Reviews”*, 34, 2014.

233. Lalak J., Kasprzycka A., Murat A., Paprota E.M., Tys J.: Obróbka wstępna biomasy bogatej w lignocelulozę w celu zwiększenia wydajności fermentacji metanowej. "Acta Agrophysica", 21, 2014.
234. Latosińska J.: Modyfikacja popiołu z komunalnych osadów ściekowych poprzez zeolityzację. Wybrane zagadnienia. Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2019.
235. Lay J.J., Fan K.S., Chang J., Ku Ch. H.: Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat-shock digested sludge. "International Journal of Hydrogen Energy", 28, 2003.
236. Lazcano C., Gomez-Brandon M., Dominguez J.: Comparison of the effectiveness of composting and vermicomposting for the biological stabilization of cattle manure. "Chemosphere", 72, 2008.
237. Lebecki K.: Właściwości palne stosowanych w energetyce pyłów pochodzących z biomasy. „Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach”, 1, 2010.
238. Lee S.H., Lee T.H., Jeong S.M., Lee J.M.: Economic analysis of a 600 MWe ultra supercritical circulating fluidized bed power plant based on coal tax and biomass co-combustion plant. "Renewable Energy", 138, 2019.
239. Levin D.B., Pitt L., Love M.: Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. "International Journal of Hydrogen Energy", 29, 2004.
240. Li H., Kim N.-J., Jiang M., Kang J.W., Chang H.N.: Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic residues pretreated with phosphoric acid-acetone for bioethanol production. "Bioresource Technology", 100, 2009.
241. Li J., Chi X., Zhang Y., Wang X.: Enhanced coproduction of hydrogen and butanol from rice straw by a novel two-stage fermentation process. International "Biodeterioration and Biodegradation", 127, 2018.
242. Li J., Wang X., Wang B., Zhao J., Fang Y.: Investigation of the fates of vanadium and nickel during co-gasification of petroleum coke with biomass. "Bioresource Technology", 257, 2018.
243. Lin C., Chang R.-C.: Fermentative hydrogen production at ambient temperature. "International Journal of Hydrogen Energy", 29, 2004.
244. Lin S.Y., Harada M., Suzuki Y., Hatano H.: Process analysis for hydrogen production by reaction integrated novel gasification (HyPr-RING). "Energy Conversion and Management", 46, 2005.

245. Lindner J., Zielonka S., Oechsner H., Lemmer A.: Effects of mechanical treatment of digestate after anaerobic digestion on the degree of degradation. "Bioresource Technology", 178, 2015.
246. Liu H., Hu H., Luo G., Li A., Xu M., Yao H.: Enhancement of hydrogen production in steam gasification of sewage sludge by reusing the calcium in lime-conditioned sludge. "International Journal of Hydrogen Energy", 38, 2013.
247. Liu X.Y., Zicari S.M., Liu G.Q., Li Y.Q., Zhang R.H.: Pretreatment of wheat straw with potassium hydroxide for increasing enzymatic and microbial degradability. "Bioresource Technology", 185, 2015.
248. Liu Y., Lin R., Man Y., Ren J.: Recent developments of hydrogen production from sewage sludge by biological and thermochemical process. „International Journal of Hydrogen Energy”, 44, 2019.
249. Logan B.E., Oh S.E., Kim I.S., Van Ginkel S.: Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers. "Environmental Science & Technology", 36, 2002.
250. Lopez Mota I., Toscano Miranda N., Maciel Filho R., Wolf Maciel M.R.: Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 94, 2018.
251. Lu H., Ip E., Scott J., Foster P., Vickers M., Bexter L.L.: Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. "Fuel", 89, 2010.
252. Łączek T.: Ocena właściwości niskotemperaturowych paliw zawierających biokomponent uzyskany z procesu estryfikacji tłuszczów zwierzęcych. „Nafta Gaz”, 8, 2015.
253. Łukajtis R., Hołowacz I., Kucharska K., Glinka M., Rybarczyk P., Przyjazny A., Kamiński M.: Hydrogen production from biomass using dark fermentation. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 91, 2018.
254. Magdziarz A., Werle S.: Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. "Waste Management", 34, 2014.
255. Maj G., Krzaczek P., Stamirowska-Krzaczek E., Lipińska H., Kornas R.: Assessment of Energy and physicochemical biomass properties of selected forecrop plant species. "Renewable Energy", 143, 2019.
256. Malico I., Pereira R.N., Goncalves A.C., Sousa A.M.O.: Current status and future perspectives for energy production from solid biomass in the European industry. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 112, 2019.

257. Manara P., Zabaniotou A., Vanderghem C., Richel A.: Lignin extraction from Mediterranean agro-wastes: impact of pretreatment conditions on lignin chemical structure and thermal degradation behavior. "Catalyst Today", 223, 2014.
258. Maniet G., Schmetz Q., Jacquet N., Temmerman M., Gofflot S., Richel A.: Effect of steam explosion treatment on chemical composition and characteristic of Organosolv fescue lignin. "Industrial Crops and Products", 99, 2017.
259. Manish S., Banerjee R.: Comparison of biohydrogen production processes. „International Journal of Hydrogen Energy”, 33, 2008.
260. Mao C., Feng Y., Wang X., Ren G.: Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 45, 2015.
261. Mapa Drogowa Transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym. Uchwała Rady Ministrów z dn. 10.09.2019 r.
262. Marangwanda G.T., Madyira D.M., Babarinde T.O.: Combustion models for biomass: a review. "Energy Reports", 6, 2020.
263. Maranon E., Castrillon L., Quiroga G., Fernandez-Nava Y., Gomez L., Garcia M.: Co-digestion of cattle manure with food waste and sludge to increase biogas production. "Waste Management", 32(10), 2012.
264. Mars A.E., Veuskens T., Budde M.A.W., Doeveren P.F.N.M., Lips S.J., Bakker R.R., de Vrije T., Claassen P.A.M.: Biohydrogen production from untreated and hydrolyzed potato steam peels by the extreme thermophiles *Caldicellulosiruptor Saccharolyticus* and *Thermotoga naepolitenta*. "International Journal of Hydrogen Energy", 35, 2010.
265. Mata-Alvarez J., Mace S., Llabres P.: Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. "Bioresource Technology", 74, 2000.
266. Mathanker A., Pudasainee D., Kumar A., Gupta R.: Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass feedstock to produce biofuels: parametric study and products characterization. "Fuel", 271, 2020.
267. Matsuoka K., Shinbori T., Kuramoto K., Hatano H., Suzuki Y.: Steam Reforming of Woody Biomass in a Fluidized Bed of Iron Oxide-Impregnated Porous Alumina. "Energy Fuels", 20, 2006.
268. Matusik J., Wcisło A.: Enhanced heavy metal adsorption on functionalized nanotubular halloysite interlayer grafted with aminoalcohols. "Applied Clay Science", 100, 2014.

269. Maxwell D., Gudka B.A., Jones J.M., Williams A.: Emissions from the combustion of torrefied and raw biomass fuels in a domestic heating stove. "Fuel Processing Technology", 199, 2020.
270. Maze J., Morand P., Potoky P.: Stabilization of green tides *Ulva* by method of composting with a view of pollution limitation. "Journal of Applied Phycology", 5, 1993.
271. Mączyńska J., Krzywonos M., Kupczyk A., Tucki K., Sikora M., Pińkowska H., Bączyk A., Wielewska I.: Production and use of biofuels for transport in Poland and Brazil – the case of bioethanol. "Fuel", 241, 2019.
272. Melikoglu M., Turkmen B.: Food waste to energy: Forecasting Turkey's bioethanol generation potential from wasted crops and cereals till 2030. "Sustainable Energy Technologies and Assessments", 36, 2019.
273. Mendo T., Wosnitza A., Barrantes J.G.: Utilization of seaweed *Ulva* sp in Paracas Bay (Peru): experimenting with compost. "Journal of Applied Phycology", 18, 2006.
274. Miler U.: Praktyczne aspekty spalania biomasy w kotłach rusztowych. Doświadczenia eksploatacyjne na przykładzie współspalania biomasy w kotle WR-10 w Ciepłowni DPM w Koszalinie. „Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska”, 11, 2009.
275. Miles T.P., Miles T.P. Jr., Baxter L.L., Bryers W., Jenkins B.M., Oden L.L.: Boiler deposits from firing biomass fuels. "Biomass and Bioenergy", 10, 1996.
276. Milne T., Agblevor F., Davis M., Deutch S., Johnson D.: A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass. [In]: Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. (eds.) *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Springer, Dordrecht 1997.
277. Mirowski T., Szurlej A., Wielgosz G.: Kierunki energetycznego wykorzystania biomasy w Polsce. „Polityka energetyczna”, 8, 2005.
278. Mirowski T.: Wykorzystanie biomasy na cele grzewcze w ograniczenie emisji zanieczyszczeń powietrza z sektora komunalno-bytowe. „Annual Set The Environment Protection”, 18, 2016.
279. Miyatake F., Iwabuchi K.: Effect of high compost temperature on enzymatic activity and species diversity of culturable bacteria in cattle manure compost. "Bioresource Technology", 97, 2005.
280. Mizuno O., Dinsdale R., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Noike T.: Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging. "Bioresource Technology", 73, 2000.

281. Mlonka-Mędrala A., Magdziarz A., Dziok T., Sieradzka M., Nowak W.: Laboratory studies on the influence of biomass particle size on pyrolysis and combustion using TG GC/MS. "Fuel", 252, 2019.
282. Mlonka-Mędrala A., Magdziarz A., Gajek M., Nowińska K., Nowak W.: Alkali metals association in biomass and their impact on ash melting behavior. "Fuel", 261, 2020.
283. Mohammad M., Alam M., Kabbashi N.A., Ahsan A.: Effective composting of oil palm industrial waste by filamentous fungi, a review. "Resources, Conservation & Recycling", 58, 2012.
284. Monou, M., Pafitis, N., Kythreotou, N., Smith, S. R., Mantzavinos, D., Kassinos, D.: Anaerobic co-digestion of potato processing wastewater with pig slurry and abattoir wastewater. "Journal of Chemical Technology and Biotechnology", 83, 2008.
285. Monroy O., Famà G., Meraz M., Montoya L., Macarie H.: Anaerobic digestion for wastewater treatment in Mexico: state of the technology. "Water Research", 34, 2000.
286. Mora-Pale M., Meli L., Doherty T.V., Linhardt R.J., Dordick J.S.: Room temperature ionic liquids as emerging solvents for the pretreatment of lignocellulosic biomass. "Biotechnology Bioengineering", 108, 2011.
287. Morimoto M., Atsuko M., Atif A.A.Y., Ngan M.A., Fakhru'l-Razi A., Iyuke S.E., Bakir A.M.: Biological production of hydrogen from glucose by natural anaerobic microflora. "International Journal of Hydrogen Energy", 29, 2004.
288. Motta I.L., Miranda N.T., Filho R.M., Maciel M.R.W.: Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 94, 2018.
289. Mroczek K., Kalisz S., Pronobis M., Sołtys J.: The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass. "Fuel Processing Technology", 92, 2011.
290. Mu Y., Yu H.Q., Wang G.: Evaluation of three methods for enriching H₂ producing cultures from anaerobic sludge. "Enzyme and Microbial Technology", 40, 2007.
291. Nasirpour N., Mousavi S.M.: RSM optimization of PEG assisted ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse for enhanced bioethanol production: effect of process parameters. "Bioresource Technology", 116, 2018.

292. Nath K., Kuma A., Das D.: Hydrogen production by *Rhodobacter sphaeroides* strain 0.0.001 using spent media of *Enterobacter cloacae* strain DM11. "Applied Microbiology and Biotechnology", 68, 2005.
293. Neklyudov A.D., Fedotov G.N., Ivankin A.N.: Intensification of composting processes by microorganisms. "Applied Biochemistry and Microbiology", 44, 2008.
294. Neutralność klimatyczna – Strategiczna długoterminowa wizja zamożnej, nowoczesnej, konkurencyjnej i neutralnej dla klimatu gospodarki UE, 2019. https://ec.europa.eu/clima/sites/clima/files/long_term_strategy_brochure_pl.pdf (dostęp 23.03.2020 r.).
295. Nguyen D., Gadhamshetty V., Nitayavardhana S., Khanal S.K.: Automatic process control in anaerobic digestion technology: A critical review. "Bioresource Technology", 193, 2015.
296. Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Sumathy K.: An overview of hydrogen production from biomass. "Fuel Processing Technology", 87, 2006.
297. Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway B.J., Smith C., Chambers B.J.: An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. "Science of the Total Environment", 311, 2003.
298. Niedziółka I., Zuchniarz A.: Analiza energetyczna wybranych rodzajów biomasy pochodzenia roślinnego. "Motrol", 08A, 2006.
299. Niessen W.R.: Combustion and incineration process – application in environmental engineering. Marcel Dekker, Nowy Jork, 1995.
300. Nizhou A., Stanmore B.: The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass – a brief review. "Journal of Hazardous Materials", 256-257, 2013.
301. Nosratpour M.J., Karimi K., Sadeghi M.: Improvement of ethanol and biogas production from sugarcane bagasse using sodium alkaline pretreatments. "Journal of the Environmental Management", 226, 2018.
302. Nowak W.: Clean coal fluidized-bed technology in Poland. "Applied Energy", 74, 2003.
303. Nowak K., Proszak-Miąsik D., Rabczak S.: Wpływ współspalania biomasy na sprawność kotłów energetycznych. "Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury", 61, 2014.
304. Nyakuma B.B., Magdziarz A., Werle S.: Physicochemical, thermal and kinetic analysis of sewage sludge. "Proceedings of ECOpole", 10, 2016.

305. Oh S.E., Iyer P., Bruns M.A., Logan B.E.: Biological hydrogen production using a membrane bioreactor. "Biotechnology Bioengineering", 87, 2004.
306. Onwosi C.O., Igbokwe V.C., Odimba J.N., Ifeanyichukwu E.E., Nwankwoala M.O., Iroh I.M., Ezeogu L.I.: Composting technology in waste stabilization: on the methods, challenges and future prospects. "Journal of Environmental Management", 190, 2017.
307. Owczuk M., Kołodziejczyk K.: Ocena możliwości wykorzystania słomy i wyłóków z lnicznika siewnego jako alternatywnego surowca energetycznego. „Chemik”, 65, 2011.
308. Ozmihci S., Kargi F.: Effects of starch loading rate on performance of combined fed-batch fermentation of ground wheat for bio-hydrogen production. "International Journal of Hydrogen Energy", 35, 2010.
309. Ozyuguran A., Akturk A., Yaman S.: Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass. "Fuel", 214, 2018.
310. Pace M.G.: The composting process. Utah State University Cooperative Extension, 1-2, 1995.
311. Paradelo R., Moldes A.B., Barral M.T.: Evolution of organic matter during the mesophilic composting of lignocellulosic winery wastes. "Bioresource Technology", 85, 2013.
312. Parikh J., Channiwala S.A., Ghosal G.K.: A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. „Fuel”, 84, 2011.
313. Park S., Baa W., Chung J., Baek S.-C.: Empirical model of the pH dependence of the maximum specific nitrification rate. "Process Biochemistry", 42, 2007.
314. Parkin G.F., Lynch N.A., Kuo W., Van Keuren E.L., Bhattacharya S.K.: Interaction between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate. "Journal of the Water Pollution Control Federation", 62, 1990.
315. Patel M., Zhang X., Kumar A.: Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 53, 2016.
316. Pawlak-Kruczek H., Arora A., Mościcki K., Krochmalny K., Sharma S., Niedźwiecki Ł.: A transition of a domestic boiler from coal to biomass – emission from combustion of raw and torrefied Palm Kernel shells (PKS). „Fuel”, 263, 2020.
317. Pearce D.W., Turner R.K.: Economics of natural resources and the environment. Baltimore: The John Hopkins University Press, 1990.

318. Pels J., Sarabèr A.: Utilization of Biomass Ashes. In: Grammelis P. (eds.) Solid Biofuels for Energy. Green Energy and Technology. Springer, London 2011.
319. Perkins G., Batalha N., Kumar A., Bhaskar T., Konarova M.: Recent advances in liquefaction technologies for production of liquid hydrocarbon fuels from biomass and carbonaceous wastes. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 115, 2019.
320. Petric I., Avdihodzic E., Ibric N.: Numerical simulation of composting process for mixture of organic fraction of municipal solid waste and poultry manure, "Ecological Engineering", 75, 2015.
321. Petric I., Mustafic N.: Dynamic modelling the composting process of the mixture of poultry manure and wheat straw. "Journal of the Environmental Management", 161, 2015.
322. Petric I., Selimbasic V.: Development and validation of mathematical model for aerobic composting process. "Chemical Engineering Journal", 139, 2008.
323. Pio D.T., Tarelho L.A.C., Nunes T.F.V., Baptista M.F., Matos M.A.A.: Co combustion of residual forest biomass and sludge in a pilot-scale bubbling fluidized bed. "Journal of Cleaner Production", 249, 2020.
324. PN-EN 14214 Paliwo do pojazdów samochodowych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody badań.
325. Pogrzeba M., Krzyżak J., Rusinowski S., Werle S., Hebner A., Milandru A.: Case study on phytoremediation driven Energy crop production using *Sida hermaphrodita*. "International Journal of Phytoremediation", 20, 2018.
326. Porozumienie paryskie.
https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_pl (dostęp 23.03.2020 r.).
327. Poskart A., Szwaja S., Magdziarz A., Musiał D., Zajemska M.: Rola biomasy toryfikowanej na rynku tradycyjnych paliw kopalnych. „Rynek Energii”, 134, 2018.
328. Postrzednik S.: Analiza parametrów wpływających na energetyczną przydatność paliw. „Energetyka”, 7, 2011.
329. Postrzednik S.: Wartość opałowa jako parametr przydatności energetycznej biomasy. „Energetyka”, 10, 2014.
330. Pöyry Energy Consulting: Biomass imports to Europe and global availability, VGB (European Working Group Biomass) and EURELECTRIC, 32, 2011.

331. Prins M.J., Ptasincki K.J., Janssen F.J.J.G.: From coal to biomass gasification: comparison of thermodynamic efficiency. "Energy", 32, 2007.
332. Priyanto D.E., Matsunaga Y., Ueno S., Kasai H., Tanoue T., Mae K., Fukushima H.: Co-firing high ratio of woody biomass with coal in a 150-MW class pulverized coal boiler: properties of the initial deposits and their effect on tube corrosion. "Fuel", 208, 2017.
333. Proietti P., Calisti R., Gigliotti G., Nasini L., Regni L., Marchini A.: Composting optimization: integrating cost analysis with physical-chemical properties of materials to be composted. "Journal of Cleaner Production", 137, 2016.
334. Ptasincki K.J., Prins M.J., Pierik A.: Exergetic evaluation of biomass gasification. "Energy", 32, 2007.
335. Punal A., Trevisan M., Rozzi A., Lema J.: Influence of C:N ratio on the start-up of up-flow anaerobic filter reactors. "Water Research", 34, 2000.
336. Qian X., Shen G., Wang Z., Guo C., Liu Y., Lei Z., Zhang Z.: Co-composting of livestock manure with rice straw. Characterization and establishment of maturity evaluation system. "Waste Management", 34, 2014.
337. Rahman A.A., Abdullah N., Sulaiman F.: Temperature effect of the characterization of pyrolysis products from oil palm dronds. "Advance in Energy Engineering", 2, 2003.
338. Rajamma R., Senff L., Ribeiro M.J., Labrincha J.A., Ball R.J., Allen G.C., Ferreira V.M.: Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials. "Composites Part B", 77, 2015.
339. Ramos A., Monteiro E., Silva V., Rouboa A.: Co-gasification and recent developments in waste-to-energy conversion: A review. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 81, 2018.
340. Ramos A., Berzosa J., Espi J., Clarens F., Rouboa A.: Life cycle costing for plasma gasification of municipal solid waste: a socioeconomic approach. "Energy Conversion and Management", 209, 2020.
341. Rasapoor M., Nasrabadi T., Kamali M., Hoveidi H.: The effects of aeration rate on generated compost quality, using aerated static pile method. "Waste Management", 29, 2009.
342. Raut M.P., William S.M.P.P., Bhattacharyya J.K., Chakrabarti T., Devotta S.: Microbial dynamics and enzyme activities during rapid composting of municipal solid waste - a compost maturity analysis perspective. "Bioresource Technology", 99, 2008.

343. Reilly M., Dinsdale R., and Guwy A.: Enhanced biomethane potential from wheat straw by low temperature alkaline calcium hydroxide pre-treatment. "Bioresource Technology", 189, 2015.
344. Ren Y., Cui C., Liu F., Zhan X., Zhou L.: Study on composting of cyanobacteria amended with different N loss inhibitor. "Chinese Journal of Environmental Science", 33, 2012.
345. Ren J., Cao J-P., Zhao X-Y., Yang F-L., Wei X-Y.: Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: a critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 116, 2019.
346. Reyes-Torres M., Oviedo-Ocana E.R., Dominguez I., Komilis D., Sanchez A.: A systematic review on the composting of green waste: Feedstock quality and optimization strategies. "Waste Management", 77, 2018.
347. Rezania S., Oryani B., Cho J., Talaiekhosani A., Sabbagh F., Hashemi B., Rupani P.F., Mohammadi A.A.: Different pretreatment technologies of lignocellulosic biomass for bioethanol production: An overview. "Energy", 199, 2020.
348. Riau V., De la Rubia M.A., Pérez M.: Temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) to obtain class A biosolids: a semi-continuous study. "Bioresource Technology", 101, 2010.
349. Richardson Y., Blin J., Volle G., Motuzas J., Julbe A.: In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H₂-rich syngas production from biomass gasification. "Applied Catalysis A: General", 382, 2010.
350. Rich N., Bharti A.: Assessment of different types of in-vessel composters and its effect on stabilization of MSW compost. "International Research Journal of Engineering and Technology", 2, 2015.
351. Rodriguez Correa C., Kruse A.: Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review. "The Journal of Supercritical Fluids", 133, 2018.
352. Rompalski P., Smoliński A., Krztoń H., Gazdowicz J., Howaniec N., Róg L.: Determination of mercury content in hard coal and fly ash using X-ray diffraction and scanning electron microscopy coupled with chemical analysis. "Arabian Journal of Chemistry", 12, 2019.
353. Roni M.S., Chowdhury S., Mumun S., Marufuzzaman M., Lein W., Johnson S.: Biomass co-firing technology with policies, challenges and opportunities: a global review. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 78, 2017.

354. Rostek E.: Biopaliwa pierwszej i drugiej generacji – metody otrzymywania i właściwości. „Logistyka”, 6, 2011.
355. Roszkowski A.: Biodiesel w UE i Polsce – obecne uwarunkowania i perspektywy. „Problemy Inżynierii Rolniczej”, 3, 2012.
356. Royo J., Canalis P., Quintana D., Diaz-Ramirez M., Sin A., Rezeau A.: Experimental study on the ash behavior in combustion of pelletized residual agricultural biomass. “Fuel”, 239, 2019.
357. Royo J., Canalis P., Quintana D.: Chemical study of fly ash deposition in combustion of pelletized residual agricultural biomass. “Fuel”, 268, 2020.
358. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 marca 2018 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów (Dz.U. z dnia 6 IV 2018, poz. 680).
359. Rozwadowski A., Dziok T.: The impact of repeated water soaking of cereal straw on the slagging index and the formation of deposits on heating surfaces of power boilers. “Energy Policy Journal”, 21, 2018.
360. Ruffino B., Campo G., Genon G., Lorenzi E., Novarino D., Scibilia G., Zanetti M.: Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant by means of mechanical and thermal pre-treatments: performance, energy and economical assessment. “Bioresource Technology”, 175, 2015.
361. Ruiz P., Nijs W., Tarvydas D., Sgobbi A., Zucker A., Pilli R., Jonsson R., Camia A., Thiel C., Hoyer-Klick C., Dalla Longa F., Kober T., Badger J., Volker P., Elbersen B.S., Brosowski A., Thrän D.: ENSPRESO – an open, EU-28 wide, transparent and coherent database of wind, solar and biomass energy potentials. “Energy Strategy Reviews”, 26, 2019.
362. Rutberg Ph.G., Bratsev A.N., Kuznetsov V.A., Popov V.E., Ufimtsev A.A., Shtengel S.V.: On efficiency of plasma gasification of wood residues. “Biomass and Bioenergy”, 35, 2011.
363. Rybak W., Moroń W., Czajka K., Razum K.: Tlenowe współspalanie biomasa i innymi paliwami alternatywnymi. Spalanie tlenowe dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂. Kinetyka i mechanizm spalania tlenowego oraz wychwytu CO₂. Nowak W., Rybak W., Czakiert T. (red.). Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2013.

364. Saidur R., Abdelaziz E.A., Demirbas A. Hossain M.S., Mekhilef S.: A review on biomass as a fuel for boilers. “Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 15, 2011.
365. Sawatdeenarunat C., Surendra K.C., Takara D., Oechsner H., Khanal S.K.: Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: challenges and opportunities. “Bioresource Technology”, 178, 2015.
366. Scarlat N., Dallemand J.-F., Banja M.: Possible impact of 2020 bioenergy targets on European Union land use. A scenario-based assessment from national renewable energy action plans proposals. “Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 18, 2013.
367. Scarlat N., Dallemand J.-F., Monforti-Ferrario F., Banja M., Motola V.: Renewable energy policy framework and bioenergy contribution in the European Union – an overview from National Renewable Energy Action Plans and Progress Reports. “Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 51, 2015.
368. Schlegel H.G.: Mikrobiologia ogólna. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
369. Schut M., Slingerland M., Locke A.: Biofuel developments in Mozambique. Update and analysis of policy, potential and reality. “Energy Policy”, 38, 2010.
370. Sewsynker-Sukai Y., Gueguim Kana E.B.: Simultaneous saccharification and bioethanol production from corn cobs: process optimization and kinetic studies. “Bioresource Technology”, 262, 2018.
371. Shafie S.A., Al-Attab K.A., Zainal Z.A.: Effect of hydrothermal and vapothermal carbonization of wet biomass waste on bound moisture removal and combustion characteristics. “Applied Thermal Engineering”, 139, 2018.
372. Sharma R., Palled V., Sharma-Shivappa R.R., Osborne J.: Potential of potassium hydroxide pretreatment of switchgrass for fermentable sugar production. “Applied Biochemistry and Biotechnology”, 169, 2012.
373. Sharma V., Nargotra P., Bajaj B.K.: Ultrasound and surfactant assisted ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse for enhancing saccharification using enzymes from and ionic liquid tolerant *Aspergillus assiutensis* VS34. “Bioresource Technology”, 285, 2019.
374. Sharma A., Pareek V., Zhang D.: Biomass pyrolysis – A review of modelling, process parameters and catalytic studies. “Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 50, 2015.
375. Sharma H.B., Sarmah A.K., Dubey B.: Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: a discussion on process

- mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. “Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 123, 2020.
376. Sheng C., Azevedo J.L.T.: Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. “Biomass and Bioenergy”, 28, 2005.
 377. Shimizu T., Toyono M., Ohsawa H.: Emission of NO_x and N₂O during co combustion of dried sewage sludge with coal in a bubbling fluidized bed combustor. “Fuel”, 86, 2007.
 378. Shimizu T., Toyono M.: Emission of NO_x and N₂O during co-combustion of dried sewage sludge with coal in a circulating fluidized bed combustor. “Fuel”, 86, 2007.
 379. Shirkavand E., Baroutian S., Gapes D.J., Young B.R.: Combination of fungal and physicochemical processes for lignocellulosic biomass pretreatment: A review. “Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 54, 2016.
 380. Shrestha S., Fonoll X., Khanal S.K., Raskin L.: Biological strategies for enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass during anaerobic digestion: current status and future perspectives. “Bioresource Technology”, 245, 2017.
 381. Siddique M.N.I., Wahid Z.A.: Achievements and perspectives of anaerobic co digestion: A review. “Journal of Cleaner Production”, 194, 2018.
 382. Sikora A.: Produkcja wodoru w procesach prowadzonych przez drobnoustroje. “Postępy w mikrobiologii”, 47, 2008.
 383. Singh P., Chouhan A.K., Sarma A.: Critical analysis of process parameters for bio-oil production via pyrolysis of biomass: a review. “Recent Patents on Engineering”, 7, 2013.
 384. Singh A., Sevda S., Reesh I.M.A., Vanbroekhoven K., Rathore D., Pant D.: Biohydrogen production from lignocellulosic biomass: technology and sustainability. “Energies”, 8, 2015.
 385. Singh S., Chakraborty J.P., Mondal M.K.: Torrefaction of woody biomass (*Accacia nilotica*): Investigation of fuel and flow properties to study its suitability as a good quality solid fuel. “Renewable Energy”, 153, 2020.
 386. Singh L., Kalia V.C.: Waste biomass management - A holistic approach. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2017.
 387. Situmorang Y.A., Zhao Z., Yoshida A., Abudula A., Guan G.: Small-scale biomass gasification systems for power generation (<200 kW class): A review. “Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 117, 2020.

388. Sivagurunathan P., Lin C.-Y.: Biohydrogen production from beverage wastewater using selectively enriched mixed culture. "Waste and Biomass Valorization", 11, 2020.
389. Siwal S.S., Zhang Q., Sun C., Thakur S., Gupta V.K., Thakur V.K.: Energy production from steam gasification processes and parameters that contemplate in biomass gasifier. "Bioresource Technology", 297, 2020.
390. Skeen S.A., Kumfer B.M., Axelbaum R.M.: Nitric oxide emissions during coal and coal/biomass combustion under air-fired and oxy-fuel conditions. "Energy Fuels", 24, 2010.
391. Sobek S., Werle S., Ziółkowski Ł.: Solar pyrolysis of waste biomass: impact of biomass chemical component shares on product distribution and gas product composition. Proceedings of the 14th Conference on Sustainable Development of energy, „Water and Environment Systems”, 223, 2019.
392. Sobek, S., Werle, S.: Isoconversional determination of the apparent reaction models governing pyrolysis of wood, straw and sewage sludge, with an approach to rate modelling, "Renewable Energy", 161, 2020.
393. Sobek, S., Werle, S.: Solar pyrolysis of waste biomass: Part 2 kinetic modeling and methodology of the determination of the kinetic parameters for solar pyrolysis of sewage sludge, "Renewable Energy", Volume 153, 116459, 2020.
394. Song Z., Liu X., Yan Z., Yuan Y., Liao Y.: Comparison of seven chemical pretreatments of corn straw for improving methane yield by anaerobic digestion. "Plos One", 9, 2014.
395. Sorme L., Lagerkvist R.: Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. "Science of the Total Environment", 298, 2002.
396. Stahel W.R.: Circular Economy. "Nature", 6-9, 2015.
397. Stam A.F., Brem G.: Fouling in coal-fires boilers: Biomass co-firing, full conversion and use of additives – a thermodynamic approach. "Fuel", 239, 2019.
398. Stelmach S., Wasilewski R.: Preliminary results of sewage sludge and coal co combustion in combined heat and power plant. "Inżynieria i Ochrona Środowiska", 2, 2007.
399. Stelmach S., Wasilewski R.: Co-combustion of dried sewage sludge and coal in a pulverized coal boiler. "Journal of Material Cycles and Waste Management", 10, 2008.

400. Stolarski M.J., Szczukowski S., Tworkowski J., Krzyżaniak M., Gulczyński P., Mleczek M.: Comparison of quality and production cost of briquettes made from agricultural and forest origin biomass. "Renewable Energy", 57, 2013.
401. Struś W., Rewolte M.: Estryfikacja etanolowa i metanolowa w wytwarzaniu biokomponentów i biopaliw do silników o zapłonie samoczynnym. „Napędy i Sterowanie”, 2, 2014.
402. Sudharsan V.V., Kalmdhad A.S.: Evolution of chemical and biological characterization during thermophilic composting of vegetable waste using rotary drum composter. "International Journal of Environmental Science Technology", 12, 2015.
403. Sulaymon A.H., Abbood D.W., Ali A.H.: A comparative adsorption/biosorption for the removal of phenol and lead onto granular activated carbon and dried anaerobic sludge. "Desalination and Water Treatment", 51, 2013.
404. Sun Y., Cheng J.: Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. "Bioresource Technology", 83, 2002.
405. Szargut J.: Termodynamika. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
406. Szewczyk K.W.: Biologiczne wytwarzanie wodoru. „Postępy mikrobiologii”, 47, 2008.
407. Szwalec A., Mundała P., Kędzior R., Telk M., Gawroński P.: Zróżnicowanie zawartości Cd, Pb, Zn i Cu w biomacie wykorzystywanej na cele energetyczne. „Acta Scientiarum Polonorum Formatio Circumiectus”, 15, 2016.
408. Szyszlak-Bargłowicz J., Piekarski W.: Wartość opałowa biomasy łądyg ślązowca pensylwańskiego w zależności od wilgotności. „Inżynieria Rolnicza”, 8, 2009.
409. Ściążko M., Zuwała J., Pronobis M.: Zalety i wady współpalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współpalania biomasy na skalę przemysłową. „Energetyka”, 3, 2006.
410. Świerczyński D., Libs S., Courson C., Kiennemann A.: Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound. "Applied Catalysis B: Environmental", 74, 2007.
411. Tańczuk M., Junga R., Werle S., Chabiński M., Ziółkowski Ł.: Experimental analysis of the fixed bed gasification process of the mixtures of the chicken manure with biomass. "Renewable Energy", 136, 2019.
412. Teran Hilares R., Jenny J.V., Marcelino P.F., Ahmed M.A., Antunes F.A.F., da Silva S.S., DosSantos J.C.: Ethanol production in a simultaneous saccharification and fermentation process with interconnected reactors

- employing hydrodynamic cavitation – pretreated sugarcane bagasse as raw material. “Bioresource Technology”, 243, 2017.
413. The biogas composition: https://www.biogas-renewable-energy.info/biogas_composition.html (dostęp 03.04.2020 r.), 2020.
 414. Thrän D. (ed.): Global Wood Pellet Industry and Trade Study 2017. IEA Bioenergy Task”, 40, 2017.
 415. Tillman D.A.: Wood as an energy resource. Academic Press, New York 1978.
 416. Toor M., Kumar S.S., Malyan S.K., Bishnoi N.R., Mathimani T., Rajendran K., Pugazhendhi A.: An overview on bioethanol production from lignocellulosic feedstock. “Chemosphere”, 242, 2020.
 417. Tosti L., van Zomeren A., Pels J.R., Dijkstra J.J., Comans R.N.J.: Assessment of biomass ash applications in soil and cement mortars. “Chemosphere”, 223, 2019.
 418. Uchman W., Werle S., Skorek-Osikowska A.: Energy crops as local energy carrier. “Proceedings of ECOpole”, 10, 2016.
 419. Uchman W., Skorek-Osikowska A., Werle S.: Evaluation of the potential of the production of electricity and heat using energy crops with phytoremediation features. “Applied Thermal Engineering”, 126, 2017.
 420. Uliasz-Bocheńczyk A., Morzycki E.: Biomasa jako paliwo w energetyce. „Annual Set the Environment Protection”, 17, 2015.
 421. Urbaniec K., Grabarczyk R.: Hydrogen production from sugar beet molasses-a techno-economic study. “Journal of Cleaner Production”, 65, 2014.
 422. Ustawa z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii (Dz.U. 2015, poz. 478).
 423. Valanzuela J.L.: Final Evaluation Project URU/10/G31 Electricity Production from Biomass in Uruguay (PROBIO). <https://www.undp.org/content/dam/rblac/docs/Research%20and%20Publications/Repository/Uruguay/UNDP-RBLAC-Electricity ProductionBiomassUY.pdf> (dostęp 24.03.2020 r.), 2015.
 424. Valin S., Cances J., Castelli P., Thierry S., Dufour A., Boisson G., Spindler B.: Upgrading biomass pyrolysis gas by conversion of methane at high temperature: Experiments and modelling. “Fuel”, 88, 2009.
 425. Vamvuka D., Zografos S.: Predicting the behavior of ash from agricultural wastes during combustion. “Fuel”, 83, 2004.

426. Vamvuka D., Loukakou E., Sfakiotakis S., Petrakis E.: The impact of a combined pre-treatment on the combustion performance of various biomass wastes and their blends with lignite. "Thermochimica Acta", 688, 2020.
427. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G.: An overview of the chemical composition of biomass. "Fuel", 89, 2010.
428. Van de Velden M., Dewil R., Baeyens J., Josson L., Lanssens P.: The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC). "Journal of Hazardous Materials", 151, 2008.
429. Verma M., Loha C., Sinha A.N., Chatterjee P.K.: Drying of biomass for utilizing in co-firing with coal and its impact on environment – A review. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 71, 2017.
430. Viana H., Vega-Nieva D.J., Ortiz Torres L., Lousada J., Aranha J.: Fuel characterization and biomass combustion properties of selected native woody shrub species from central Portugal and NW Spain. "Fuel", 102, 2012.
431. Vigouroux R.Z.: Pyrolysis of biomass. Royal Institute of Technology, Stockholm 2001.
432. Waligórska M., Łaniecki M.: Biologiczne metody otrzymywania wodoru. „Na pograniczu chemii i biologii”, XII, 2005.
433. Walisiewicz-Niedbalska W., Kijeński J.: Czynniki surowcowe i technologiczne wpływające na jakość estrów metylowych kwasów tłuszczowych. „Chemik”, 3/4, 2004.
434. Walisiewicz-Niedbalska W., Kosmacińska B., Chmielarz B.: Niektóre kierunki przerobu olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych na cele techniczne. „Pollena TŚPK”, 41, 1997.
435. Wan C., Li Y.: Fungal pretreatment of lignocellulosic biomass. "Biotechnology Advances", 30, 2012.
436. Wan K., Wang Z., Xia J., Vervisch L., Domingo P., Lv Y., Liu Y., He Y., Cen K.: Numerical study of HCl and SO₂ impact on potassium emissions in pulverized-biomass combustion. "Fuel Processing Technology", 193, 2019.
437. Wandrasz J.W., Wandrasz A.J.: Paliwa formowane. Biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych. Wydawnictwo „Seidel-Przywecki” Sp. z o.o., Warszawa 2006.
438. Wang Q., Zhang L., Sato A., Ninomiya Y., Yamashita T., Dong Z.: Mineral interactions and their impacts on the reduction of PM10 emissions during co-combustion of coal with sewage sludge. "Proceedings of the Combustion Institute", 32, 2009.

439. Wang K., He C., You S., Liu W., Wang W., Zahng R., Qi H., Ren N.: Transformation of organic matters in animal wastes during composting. "Journal of Hazardous Materials", 300, 2015.
440. Wang S., Lin H., Zhang L., Dai G., Zhao Y., Wang X., Ru B.: Structural characterization and pyrolysis behavior of cellulose and hemicellulose isolated from softwood *Pinus armandii* Franch. "Energy and Fuels", 30, 2016.
441. Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z.: Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. „Progress in Energy and Combustion Science”, 62, 2017.
442. Wang S., Ma Z., Zhang T., Bao M., Su H.: Optimization and modelling of biohydrogen production by mixed bacterial cultures from raw cassava starch. "Frontiers of Chemical Science and Engineering", 11, 2017.
443. Wang Y., Liu Z., Zhang X., Gao F., Yang J., Fang C., Xu D., Wang S.: Influences of oxygen on corrosion characteristics of TiO₂/316L stainless steel in supercritical water. "International Journal of Hydrogen Energy", 44, 2018.
444. Wang J., Liu X., Guo Q., Wei J., Chen X., Yu G.: Application of biomass leachate in regulating the fusibility of coal ash. "Fuel", 268, 117338, 2020.
445. Wang X., Zhu Y., Hu Z., Zhang L., Yang S., Ruan R., Bai S., Tan H.: Characteristics of ash and slag from four biomass-fired power plants: ash/slag ratio, unburned carbon, leaching of major and trace elements. "Energy Conversion and Management", 214, 2020.
446. Wang T., Yang Q., Wang Y., Wnag J., Zhang Y., Pan W.-P.: Arsenic release and transformation in co-combustion of biomass and coal: effect of mineral elements and volatile matter in biomass. "Bioresource Technology", 297, 2019.
447. Ward A.J., Hobbs P.J., Holliman P.J., Jones D.J.: Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. "Bioresource Technology", 99, 2008.
448. Warnecke R.: Gasification of biomass; comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier. "Biomass and Bioenergy", 18, 2000.
449. Werle S.: Badanie zjawiska zapłonu gazowego w utleniaczu o wysokiej temperaturze. Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Gliwice 2008.
450. Werle S.: Określenie potencjału reburningowego gazu generatorowego ze zgazowania osadów ściekowych. „Archives of Waste Management”, 3, 2010.
451. Werle S.: Osad ściekowy. Odpad czy biomasa? „Energetyka Ciepła i Zawodowa”, 1, 2011.

452. Werle S., Książd A., Szwedo I.: Badania eksperymentalne podstawowych właściwości palnych komunalnych osadów ściekowych. „Gaz, Woda i Technika Sanitarna”, 85, 2011.
453. Werle S.: Study on the reburning proces of sewage sludge-derived syngas, [in:] Markoš J. (ed.): Proceedings 38th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, 2011.
454. Werle S.: Estimation of reburning potential of syngas from sewage sludge gasification process. “Chemical and Process Engineering”, 32, 2011.
455. Werle S.: Czy oczyszczalnia ścieków „produkuje” biomasę? “Forum Eksploatatora”, 1, 2012.
456. Werle S.: Modelling of the reburning process using sewage sludge-derived syngas. “Waste Management”, 32, 2012.
457. Werle S.: A reburning process using sewage sludge-derived syngas. “Chemical Papers”, 66, 2012.
458. Werle, S.: Sewage sludge gasification: theoretical and experimental investigation. “Environmental Protection Engineering”, 39, 2013.
459. Werle S.: Wpływ właściwości osadów ściekowych na możliwość ich termicznego unieszkodliwiania. „Zeszyty Naukowe nr 151 Inżynieria Środowiska”, 31, 2013.
460. Werle S.: Potential and properties of the granular sewage sludge as a renewable energy source. „Inżynieria Ekologiczna”, 33, 2013.
461. Werle S., Dudziak M.: Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania. „Przemysł Chemiczny”, 92, 2013.
462. Werle S., Dudziak M.: Occurrence and fate of inorganic and trace organic contaminants in the sewage sludge gasification-ash system. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej Technologia Oczyszczania Wody – Aspekty Techniczne, Biologiczne i Środowiskowe, 2013.
463. Werle S.: Badania procesu zgazowania glonów i innej biomasy niekonwencjonalnej. Materiały 22nd Central European Conference ECOpole'13, Jarnołtówek 2013.
464. Werle S., Wilk R.K.: Ograniczenie emisji tlenków azotu poprzez zintegrowanie układu: reaktor zgazowania – kocioł węglowy. „Proceedings of ECOpole”, 7, 2013.

465. Werle S.: Impact of feedstock properties and operating conditions on sewage sludge gasification in a fixed bed gasifier. "Waste Management and Research", 32, 2014.
466. Werle S.: Wielokryterialna analiza procesu zgazowania komunalnych osadów ściekowych. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2014.
467. Werle S., Dudziak M.: Chemiczna analiza jakości wysuszonych osadów ściekowych oraz stałych produktów zgazowania. „Proceedings of ECOpole”, 8, 2014.
468. Werle S., Dudziak M.: Gaseous fuels production from dried sewage sludge via air gasification. "Waste Management and Research", 32, 2014.
469. Werle S., Michczyńska M.: PAHs emission from co-combustion of coal and gas from sewage sludge gasification. "Architecture, Civil Engineering, Environment", 4, 2014.
470. Werle S., Pahapol D., Bisorca D., Ziółkowski Ł., Szlęk A., Pogrzeba M., Krzyżak J., Ratman-Kłosińska I., Burnete D.: Phytoremediation as an effective method to remove heavy metals from contaminated area. Pt. 1. Laboratory test results of the gasification of heavy metal contaminated energy crops. XXII Symposium on Combustion Processes, 2015.
471. Werle S.: Badania procesu zgazowania alg i innej biomasy niekonwencjonalnej. „Proceedings of ECOpole”, 9, 2015.
472. Werle S., Ziółkowski Ł., Bisorca D., Burnete D., Pogrzeba M., Krzyżak J., Ratman-Kłosińska I.: Heavy metal contaminated energy crops as a local energy carrier – fixed bed gasification process of pretreated feedstock. 11th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. Lisbon. Praca zbiorowa pod red. Marko Ban i in., 2016.
473. Werle S., Ziółkowski Ł., Pogrzeba M., Krzyżak J., Ratman-Kłosińska I., Burnete D.: Physicochemical properties of the solid and liquid waste products from the heavy metal contaminated Energy crops gasification process. Central European Conference ECOpole, 2016.
474. Werle S., Bisorca D., Pogrzeba M., Krzyżak J., Ratman-Kłosińska I., Burnete D.: Analiza kosztów procesu zgazowania biomasy zanieczyszczonej metalami ciężkimi na przykładzie wybranych krajów Europy Środkowej i Wschodniej. „Instal”, 9, 2016.
475. Werle S., Cardasol J.D., Rusu V., Katelbach-Woźniak A., Pogrzeba M., Krzyżak J., Ratman-Kłosińska I., Burnete D.: Thermogravimetric analysis of the heavy metal contaminated Energy crops in CO₂/N₂ atmosphere. Influence of

- the fertilizer and inoculum application to soil on the feedstock thermal decomposition. 11th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. Lisbon. Praca zbiorowa pod red. Marko Ban i in., 2016.
476. Werle S.: Gaseous fuel production from biomass using gasification process with CO₂ reduction. "Environmental Engineering V". CRC Press, 2017.
 477. Werle S., Tran Q.-K., Magdziarz A., Sobek S., Pogrzeba M., Lovas T.: Energy crops for sustainable phytoremediation – fuel characterization. "Energy Procedia", 158, 2019.
 478. Werle S., Dudziak M.: Adsorpcja fenolu z roztworów wodnych na stałej frakcji z termicznej obróbki biomasy odpadowej – występowanie zjawisk niekorzystnych. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Częstochowa, 4-6 IX 2019. Streszczenia referatów i posterów. Pod red. Marii Włodarczyk-Makuły.
 479. Werle S., Sobek S., Kaczor Z.: Biomass pyrolysis – the prediction of the process behaviour based on the chemical structure of fuel. "Materials, Methods & Technologies", 13, 2019.
 480. Werle S., Sobek S., Kaczor Z., Ziółkowski Ł., Buliński Z., Dudziak M.: Experimental analysis of the biomass innovative solar pyrolysis process. "E3S Web of Conferences", 137, 2019.
 481. Werner K., Pommer L., Brostrom M.: Thermal decomposition of hemicelluloses. "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis", 110, 2014.
 482. Wilk R.K. (red.): Laboratorium Techniki Spalania. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2001.
 483. Wilk M., Krzywonos M.: Metody wstępnej obróbki surowców lignocelulozowych w procesie produkcji bioetanolu drugiej generacji. „Przemysł chemiczny”, 94, 2015.
 484. Wilk M., Magdziarz A., Gajek M., Zajemska M., Jayaraman K., Gokalp I.: Combustion and kinetics parameters estimation of torrefied pine, acacia and *Miscanthus giganteus* using experimental and modeling techniques. "Bioresource Technology", 243, 2017.
 485. Winnicki T., Tużnik M.: Bezemisyjne technologie przetwarzania stałych odpadów komunalnych – najkrótsza droga spełnienia trudnych wymogów unijnych. „Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury”, 60, 2013.

486. Witaszek K., Krzysztofiak A., Pilarski K., Pilarska A.A.: Przegląd metod obróbki wstępnej substratów biogazowych. "Technika rolnicza, ogrodnicza, leśna", 6, 2015.
487. Wu X., Zhu J., Dong C., Miller C., Li Y., Wang L., Yao W., Continuous biohydrogen production from liquid swine manure supplemented with glucose using an anaerobic sequencing batch reactor. "International Journal of Hydrogen Energy", 34, 2009.
488. Xie Q., Kong S., Liu Y., Zeng H.: Syngas production by two-stage method of biomass catalytic pyrolysis and gasification. "Bioresource Technology", 110, 2012.
489. Xu D., Zhao S., Xiong Y., Peng C., Xu X., Si G., Yuan J., Huang Q.: Biological, physicochemical, and spectral properties of aerated compost extracts: influence of aeration quantity. "Communications in Soil Science and Plant Analysis", 46, 2015.
490. Yang F., Li G., Shi H., Wang Y.: Effects of phosphogypsum and superphosphate on compost maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. "Waste Management", 36, 2015.
491. Yang J., He Q., Corscadden K., Niu H.: The impact of downstream processing methods on the yield and physiochemical properties of hydrothermal liquefaction bio-oil. "Fuel Processing and Technology", 178, 2018.
492. Yang M., Xie Q., Wang X., Dong H., Zhang H., Li C.: Lowering ash slagging and fouling tendency of high-alkali coal by hydrothermal pretreatment. "International Journal of Mining Science and Technology", 29, 2019.
493. Yang B., Wyman C.E.: Effect of xylan and lignin removal by batch and flow through pretreatment on the enzymatic digestibility of corn stover cellulose. "Biotechnology and Bioengineering", 86, 2004.
494. Ye J., Li D., Sun Y., Wang G., Yuan Z., Zhen F., Wang Y.: Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure. "Waste Management", 33, 2013.
495. Yin C.Y.: Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analysis. "Fuel", 90, 2011.
496. Yu Ch.-L., Deng Q., Jian S., Li J., Dzantor E.K., Hui D.: Effects of fly ash application on plant biomass and element accumulations: A meta-analysis. "Environmental Pollution", 250, 2019.

497. Yu J., Xu Z., Liu L., Chen S., Wang S., Jin M.: Process integration for ethanol production from corn and corn stover as mixed substrates. "Bioresource Technology", 279, 2019.
498. Yuan J., Chadwick D., Zhang D., Li G., Chen S., Luo W., Du L., He S., Peng S.: Effects of aeration rate on maturity and gaseous emissions during sewage sludge composting. "Waste Management", 56, 2016.
499. Yuan Z., Wen Y., Kapu N.S., Beatson R.: Evaluation of an Organosolv-based biorefinery process to fractionate wheat straw into ethanol and co-products. "Industrial Crops and Products", 121, 2018.
500. Zabed H., Sahu J.N., Boyce A.N., Faruq G.: Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: an overview on feedstocks and technological approaches. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 66, 2016.
501. Zajonc O., Raclavska H., Juchelkova D., Volfova M.: Energetic properties of compost. "Journal of the Polish Mineral Engineering Society", VI-XII, 2011
502. Zaldivar J., Nielsen J., Olsson L.: Fuel ethanol production from lignocellulose: A challenge for metabolic engineering and process integration. "Applying Microbiological Biotechnology", 56, 2001.
503. Zaman C.Z., Pal K., Yehye W.A., Sagadevan S., Shah S.T., Adebisi G.A., Marliana E., Rafique R.F., Johan R.B.: Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste, Pyrolysis, 2017.
504. Zeng K., Gauthier D., Soria J., Mazza G., Flamant G.: Solar pyrolysis of carbonaceous feedstock: A review. "Solar Energy", 156, 2017.
505. Zanzi R., Sjöström K., Björnbom E.: Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. "Biomass and Bioenergy", 23, 2002.
506. Zhang H., Xiao R., Wang D., He G., Shao S., Zhang J., Zhong Z.: Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CH₄ and H₂ atmospheres. "Bioresource Technology", 102, 2011.
507. Zhang L., Sun X.: Changes in physical, chemical, and microbiological properties during the two-stage co-composting of green waste with spent mushroom compost and biochar. "Bioresource Technology", 171, 2014.
508. Zhang Q., Hu J., Lee D.J.: Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. "Renewable Energy", 98, 2016.
509. Zhang J., Chen T.B., Gao D.: Simulation of the mathematical model of composting process of sewage sludge. „Compost Science & Utilization”, 24, 2016

510. Zhang J., Chen G., Sun H., Zhou S., Zou G.: Straw biochar hastens organic matter degradation and produces nutrient-rich compost. "Bioresource Technology", 200, 2016.
511. Zhang L., Sun X.: Improving green waste composting by addition of sugarcane bagasse an exhausted grape marc. "Bioresource Technology", 218, 2016.
512. Zhang L., Sun X.: Influence of bulking agents on physical, chemical, and microbiological properties during the two-stage composting of green waste. "Waste Management", 171, 2016.
513. Zhang H., Zhu W., Xu Z., Gong M.: Gasification of cyanobacterial in supercritical water. "Environmental Technology", 35, 2014.
514. Zhang C., Hu X., Guo H., Wei T., Dong D., Hu G., Hu S., Xiang J., Liu Q., Wang Y.: Pyrolysis of poplar, cellulose and lignin: Effects of acidity and alkalinity of the metal oxide catalysts. "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis", 134, 2018.
515. Zhao J., Zheng Y., Li Y.: Fungal pretreatment of yard trimmings for enhancement of methane yield from solid-state anaerobic digestion. "Bioresource Technology", 156, 2014.
516. Zhao B., O'Connor D., Zhang J., Peng T., Shen Z., Tsang D.C.W., Hou D.: Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. "Journal of Cleaner Production", 174, 2018.
517. Zhao S., Schmidt S., Qin W., Li J., Li G., Zhang W.: Towards the circular economy – a global meta-analysis of composting technologies reveals much potential for mitigating nitrogen losses. "Science of the Total Environment", 704, 2020.
518. Zhao B., Su Y.: Emission and conversion of NO from algal biomass combustion in O₂/CO₂ atmosphere. "Journal of Environmental Management", 250, 2019.
519. Zhou A., Tu Y., Xu H., Wenming Y., Zhao F., Boon A.K., Subbaiah P.: Numerical investigation the effect of air supply on the biomass combustion in the grate boiler. "Energy Procedia", 158, 2019.
520. Zhou H.B., Chen T.B., Gao D., Zheng G.D., Chen J., Pan T.H., Liu H.T., Gu R.Y.: Simulation of water removal process and optimization of aeration strategy in sewage sludge composting. "Bioresource Technology", 171, 2014.
521. Zhu J., Wan C., Li Y.: Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment. "Bioresource Technology", 101, 2010.

522. Zhu Z., Shi J., Zhou Z., Hu F., Bao J.: Photo-fermentation of *Rhodobacter sphaeroides* for hydrogen production using lignocellulose-derived organic acids. „Process Biochemistry”, 45, 2010.
523. Zhu J.Y., Pan X.J.: Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation. “Bioresource Technology”, 101, 2010.
524. Zhu J.Y., Wang G.S., Pan X.J., Gleisner R.: Specific surface to evaluate the efficiencies of milling and pretreatment of wood for enzymatic saccharification. “Chemical Engineering Science”, 64, 2009.
525. Zielińska A., Oleszczuk P., Charmas B., Skubiszewska-Zięba J., Pasieczna-Patkowska S.: Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. “Journal of Analytical and Applied Pyrolysis”, 112, 2015.

TERMICZNE PRZETWARZANIE BIOMASY ODPADOWEJ JAKO ELEMENT ZAŁOŻEŃ GOSPODARKI OBIEGU ZAMKNIĘTEGO

Streszczenie

Przedstawiona praca poświęcona jest aktualnemu problemowi wykorzystania biomasy odpadowej zgodnie z założeniami gospodarowania cyrkularnego. Wykorzystano proces zgazowania oraz pirolizy napędzanej światłem słonecznym. Oba te procesy mają najwięcej zalet w porównaniu z innymi metodami, jak spalanie, które z definicji nie spełnia założeń GOZ.

Część literaturowo-teoretyczna pracy przedstawia ogólne informacje na temat zagadnienia gospodarki o obiegu zamkniętym. Zestawiono funkcjonujące w porządku prawnym definicje biomasy. Zaprezentowano dane dotyczące potencjału biomasy w ujęciu krajowym, europejskim i światowym. Omówiono podstawowe właściwości biomasy oraz główne metody jej wykorzystania.

Badania własne pracy obejmują następujące zagadnienia. Scharakteryzowano osady ściekowe, rośliny energetyczne po procesie fitoremediacji, glony, pomiot kurzy oraz drewno odpadowe i słomę jako odpad z produkcji rolnej w charakterze paliwa. Zaprezentowano badania procesu zgazowania wybranych przykładów biomasy odpadowej w reaktorze ze złożem stałym. Określono wpływ ilości czynnika zgazowującego na skład i wartość opałową gazu ze zgazowania osadów ściekowych oraz roślin energetycznych zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Określono zakres optymalnych parametrów procesowych, przy których gaz ze zgazowania charakteryzuje się najwyższą wartością opałową. Stwierdzono jednocześnie, że proces zgazowania promuje migrację metali ciężkich, w tym np. ołowiu, do fazy stałej po procesie zgazowania. Pozwala to na efektywne planowanie odzyskiwania tego pierwiastka. Określono wpływ formy paliwa na właściwości gazu ze zgazowania. Stwierdzono, że w przypadku zgazowania w złożu stałym peletowanie paliwa pozwala, dzięki efektywniejszej penetracji czynnika zgazowującego przez złożę i krótszemu czasowi zachodzenia reakcji, w których bierze udział tlen, na uzyskanie gazu o większym udziale składników palnych. Sprawdzone także wpływ dodatku katalizatora na właściwości gazu ze zgazowania. Udowodniono, że dodatek substancji

katalitycznej pozwala na osiągnięcie wyższego stopnia konwersji związków smołowych do produktów gazowych, co przekłada się na wyższe udziały składników palnych w gazie ze zgazowania, w szczególności metanu i wodoru.

Mając na względzie potrzebę rozwoju nowych sektorów w zakresie bioenergetyki, określono możliwość stosowania glonów jako paliwa do zgazowania. Wyniki pokazały, że surowiec ten stanowi dobry materiał do wykorzystania energetycznego. Oszacowano biomasę glonów w Polsce, która jest możliwa do energetycznego wykorzystania.

Do zgazowania zastosowano także odpady z hodowli drobiu. Przeprowadzono badania z wykorzystaniem surowego materiału, jak również przygotowano próbki paliwa zawierające domieszki słomy i drewna. Wyniki badań pokazały, że specyficzny skład słomy i drewna, głównie z uwagi na zawartość ligniny i celulozy, powoduje, że drewno jest materiałem, który lepiej się sprawdza jako surowiec do tworzenia mieszanek z pomiotem kurzem.

W ramach badań procesu pirolizy solarnej przeprowadzono testy z użyciem stanowiska badawczego zawierającego reaktor pirolityczny i źródło światła słonecznego. Określono, że proces pirolizy biomasy odpadowej napędzanej światłem słonecznym o zmiennej mocy pozwala na efektywną produkcję fazy ciekłej, która dominuje w strukturze odbieranych produktów.

Produkowany gaz niskokaloryczny został scharakteryzowany pod kątem możliwego wykorzystania w procesach niskoemisyjnego spalania jako paliwa dodatkowego obniżającego stężenie substancji szkodliwych, w tym w szczególności tlenków azotu, pyłu, tlenku węgla i WWA. Badania teoretyczne zostały zwalidowane wynikami badań eksperymentalnych w kotle węglowym małej mocy. Przeprowadzono również testy wykorzystujące numeryczną mechanikę płynów w celu określenia możliwości zastosowania tego typu gazów w kotłach energetycznych dużej mocy. Określono także warunki techniczne i ekonomiczne używania tego typu gazów w układach kogeneracyjnych.

Oceniono możliwość wykorzystania stałych produktów odpadowych jako niekonwencjonalnych sorbentów oraz źródła cennych substancji o właściwościach nawozowych. Stwierdzono, że stałe produkty z procesów termicznych stanowią potencjalne źródło tego typu surowców.

THERMAL PROCESSING OF WASTE BIOMASS AS AN ELEMENT OF THE CIRCULAR ECONOMY ASSUMPTIONS

Abstract

The presented work is devoted to the current problem of using waste biomass in accordance with the principles of circular economy. Gasification and pyrolysis processes driven by sunlight were used. Both of these processes have the most advantages compared to other methods, such as combustion, which by definition does not meet the assumptions of circular economy.

The literature and theoretical part of the work presents general information on the issue of the circular economy. The legal definitions of biomass are listed. Data on the potential of biomass from the national, European and global perspective were presented. The basic properties of biomass and the main methods of its use were discussed.

Own research of the work covers the following issues. Sewage sludge, energy crops after phytoremediation, algae, chicken manure, waste wood and straw as waste from agricultural production as fuel were characterized. The research on the gasification process of selected examples of waste biomass in a fixed bed reactor is presented. The influence of the amount of gasifying agent on the composition and calorific value of gas from sewage sludge gasification and energy crops contaminated with heavy metals was determined. The range of optimal process parameters for which the gas from gasification has the highest calorific value was determined. It was also found that the gasification process promotes the migration of heavy metals, including, for example, lead to the solid phase after the gasification process. This allows for effective planning of the recovery of this element. The influence of the fuel form on the gasification gas properties was determined. It was found that in the case of gasification in a fixed bed, pelleting of fuel allows, thanks to the more effective penetration of the gasifying agent through the bed and a shorter time of reactions involving oxygen, to obtain a gas with a higher share of combustible components. The influence of the catalyst addition on the gasification gas properties was also checked. It was found that the addition of a catalytic substance allows to achieve a higher degree of conversion of tar compounds into gaseous products, which transfers into higher

shares of combustible components in the gas from gasification, in particular methane and hydrogen.

Taking into account the need to develop new sectors in the field of bioenergy, the possibility of using algae as fuel for gasification was determined. The results showed that this raw material is a good material for energy use. The algal biomass in Poland, which can be used for energy purposes, was estimated.

Chicken manure was also used for gasification. Tests were carried out using raw materials, as well as fuel samples containing additives of straw and wood were prepared. The research results showed that the specific composition of straw and wood, mainly due to the content of lignin and cellulose, makes wood a material that is better suited as a raw material for mixing with chicken manure.

As part of the research on the solar pyrolysis process, tests were carried out using a test stand containing a pyrolysis reactor and a solar light source. It was determined that the process of pyrolysis of waste biomass driven by sunlight of variable power allows for the effective production of the liquid phase, which dominates the structure of the products received.

The produced low calorific gas has been characterized in terms of its possible use in low-emission combustion processes as an additional fuel reducing the concentration of harmful substances, including in particular nitrogen oxides, dust, carbon monoxide and PAHs. The theoretical research has been validated by the results of experimental research on a low-power coal boiler. Tests using computational fluid mechanics were also carried out to determine the feasibility of using this type of gas in high-capacity power boilers. The technical and economic conditions for the use of this type of gases in cogeneration systems were also specified.

The possibility of using solid waste products as unconventional sorbents and a source of valuable substances with fertilizing properties was assessed. Solid products from thermal processes have been found to be a potential source of this type of raw material.

CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORA

Sebastian Werle ukończył studia w 2003 r. na Politechnice Śląskiej, na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki. Pracę doktorską pt. „Badanie zjawiska zapłonu paliwa gazowego w utleniaczu o wysokiej temperaturze”, realizowaną w ramach studium doktoranckiego, wykonał pod opieką naukową prof. dr. hab. inż. Ryszarda K. Wilka i obronił w 2008 r. W 2015 r. uzyskał stopień doktora habilitowanego nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska. Obecnie jest zatrudniony na stanowisku profesora uczelni w Katedrze Techniki Ciepłej. Jest członkiem Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka i członkiem Senatu (z wyboru) Politechniki Śląskiej. W latach 2019-2020 był Prodziekanem ds. Infrastruktury i Rozwoju, a od roku 2020 pełni funkcje Prodziekana ds. Współpracy i Rozwoju Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej. Od roku 2020 jest również Koordynatorem ds. Priorytetowego Obszaru Badawczego Ochrona Klimatu i Środowiska, Nowoczesna Energetyka na macierzystej Uczelni. W latach 2019-2020 był członkiem *Zespołu ds. energetyki odnawialnej i rozproszonej wykorzystującej odpady kaloryczne*, ustanowionym przez dyrektora Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. W roku 2019 został powołany przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego do *Zespołu doradczego do spraw wykazów czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych w dyscyplinie naukowej inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka*. Recenzuje wnioski projektowe w ramach konkursów Narodowego Centrum Nauki, Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej, Fundacji Nauki Polskiej, Ośrodka Przetwarzania Informacji, Komisji Europejskiej, Związku Gmin i Powiatów Subregionu Centralnego, Urzędu Marszałkowskiego Województwa Śląskiego i innych.

Obszar jego badań i zainteresowań naukowych dotyczy energetycznego wykorzystania biomasy, w tym odpadowej, z zastosowaniem niekonwencjonalnych procesów takich jak zgazowanie oraz piroliza słoneczna. Szczególną uwagę poświęca

również użyciu odnawialnych źródeł energii w procesie produkcji finalnych postaci energii oraz paliw niekonwencjonalnych ze szczególnym uwzględnieniem wodoru.

Jest autorem lub współautorem publikacji w czasopismach naukowych krajowych i zagranicznych (132, w tym 50 z tzw. współczynnikiem wpływu IF), w monografiach (17) i w materiałach konferencyjnych (210). W 2014 r. wydał monografię pt. „Wielokryterialna analiza procesu zgazowania komunalnych osadów ściekowych”. Za osiągnięcia naukowe wielokrotnie został uhonorowany nagrodą Rektora Politechniki Śląskiej.

Sebastian Werle kierował 4 grantami:

1. Komisja Europejska – Phyto2Energy; Phytoremediation driven Energy crops production on heavy metal degraded areas as local Energy carrier – GA 610797. 2014-2018.
2. Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego – Zgazowanie osadów ściekowych w reaktorze stałym przy użyciu wstępnie podgrzanego powietrza (technologia HTAG) - 0593/IP2/2011/71. 2012-2014.
3. Narodowe Centrum Nauki – Eksperymentalna i numeryczna analiza własności palnych gazów ze zgazowania osadów ściekowych – 2011/03/D/ST8/04035. 2012-2015.
4. Narodowe Centrum Nauki – Badanie procesu solarnej pirolizy biomasy odpadowej – 2016/23/B/ST8/02101. 2017-2021.

Był również głównym wykonawcą w kilkunastu innych projektach badawczych, a także autorem kilkunastu prac zrealizowanych w ramach badań statutowych Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki.

Jest opiekunem studenckiego koła naukowego „Inżynieria Środowiska w Energetyce i Motoryzacji”. W ramach tej działalności organizował wyjazdy studentów na konferencje przeznaczone dla studentów i doktorantów związanych z inżynierią i ochroną środowiska. Bierze również udział w akcjach i programach związanych z popularyzacją wiedzy wśród dzieci i młodzieży, między innymi w „Nocy Naukowców”.

Jest członkiem komitetów redakcyjnych czasopism o zasięgu międzynarodowym: Journal of Power Technologies, Waste Management and Technology, International Journal of Energy and Power Engineering. Jest członkiem Rady Programowej czasopisma Forum Eksploatatora. Od 2010 jest członkiem Polskiego Instytutu Spalania, Sekcji Spalania Komitetu Termodynamiki i Spalania PAN. Od 2011 aktywnie uczestniczy w pracach Asia-Pacific Chemical, Biological and Environmental Engineering Society oraz World Academy of Science, Engineering and Technology.

Od 2019 r. jest członkiem Komisji Energetyki Polskiej Akademii Nauk oddział w Katowicach, a od 2015 – rad naukowo-doradczych międzynarodowych konferencji: Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, International Conference on Combustion & Energy Utilization, Odnawialne Źródła Energii – technika, technologia, innowacje. Wielokrotnie był członkiem komitetów naukowych cyklicznych krajowych konferencji naukowych.

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl

UIW 48600

Sprzedaż i Marketing
tel. (32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Sprawy wydawnicze
tel. (32) 237-13-81
wydawnictwo@polsl.pl



ISBN 978-83-7880-764-3

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwo.politechniki.pl
Dział Sprzedaży i Reklamy
tel. (32) 237-18-48

e-mail: wydawnictwo_mark@polsl.pl
<http://www.polsl.pl/Jednostki/RJO2-WPS>