

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu  
Szkoła Doktorska



**mgr inż. Ewa Sygula**

**Badania wpływu parametrów technologicznych  
pirolizy oraz właściwości substratu na uwalnianie  
lotnych związków organicznych z biowęglu**

*Research on the impact of pyrolysis technological parameters and  
substrate properties on the release of volatile organic compounds from  
biochar*

Praca doktorska wykonana  
w Katedrze Biogospodarki Stosowanej  
pod kierunkiem  
Prof. dr hab. inż. Andrzeja Białowca  
Prof. Jacka Koziela, Eng., PhD

Wrocław, 2024



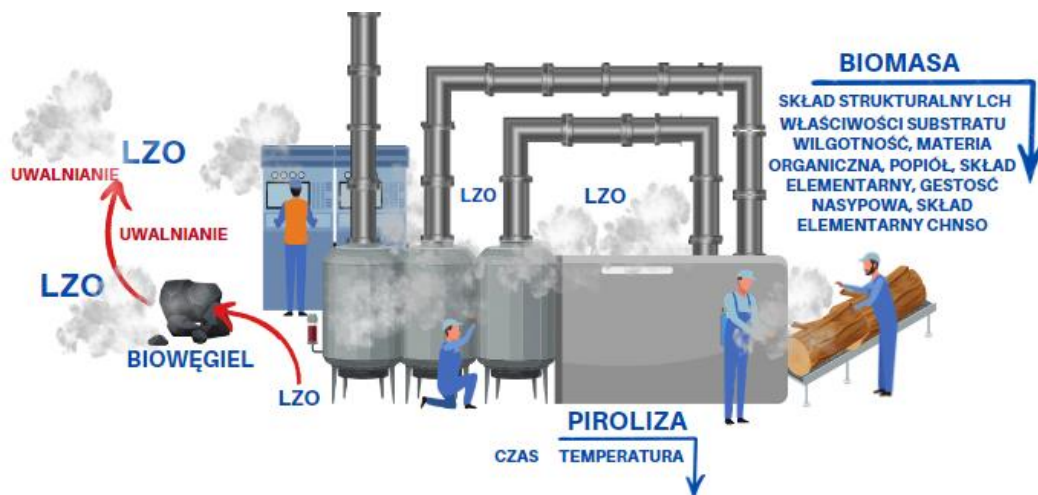
NARODOWE CENTRUM NAUKI

Autor uzyskał środki finansowe w ramach finansowania projektu badawczego z Narodowego Centrum Nauki program Preludium BIS I pt. *„Badania wpływu parametrów technologicznych pirolizy oraz właściwości substratu na uwalnianie lotnych związków organicznych z biowęgla”*.

nr umowy UMO-2019/35/O/ST8/03353,  
finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki

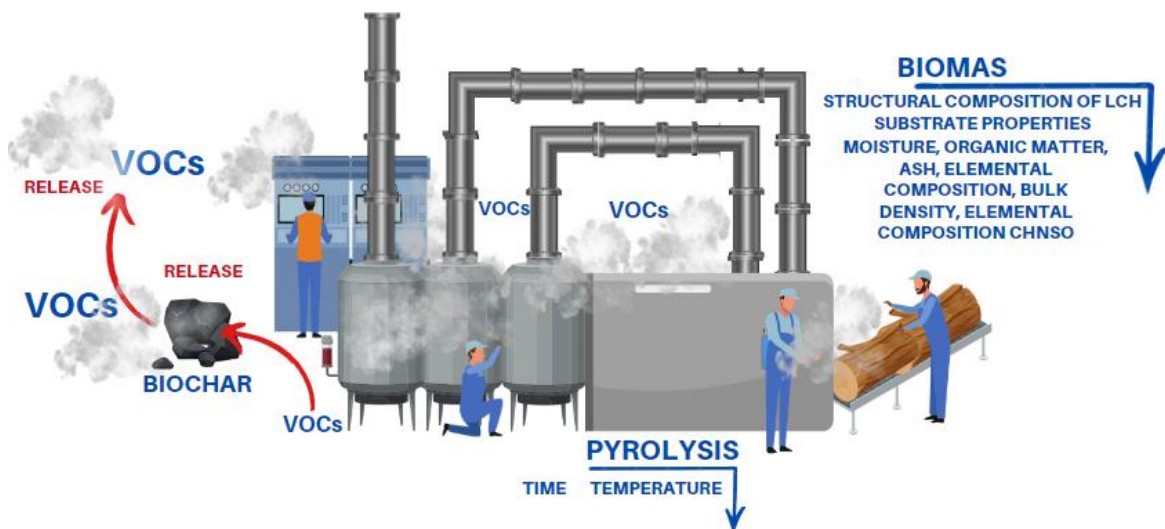
## Abstrakt

Pierwsze wzmianki o biowęglu pochodzą z badań nad czarną ziemią amazońską, znaną jako *terra preta* (czarna ziemia). Odkrycia tego dokonano na terenach lasów Amazonii, gdzie starożytne cywilizacje mieszały węgiel drzewny z resztkami organicznymi, aby zwiększyć żyzność gleby. Archeolodzy i naukowcy odkryli tę praktykę podczas badań w XX wieku. Jednak koncepcja biowęgla jako narzędzia stosowanego w ochronie oraz inżynierii środowiska stała się bardziej popularna i szczegółowo zbadana dopiero w XXI wieku. Wraz z rosnącą świadomością środowiskową naukowcy zwrócili uwagę na potencjał biowęgla jako alternatywnego paliwa, dodatku do gleby, procesów biologicznych czy do materiałów kompozytowych, usuwania zanieczyszczeń i wielu innych. Dotychczasowe badania naukowców skupiały się na pozytywnych skutkach biowęgla, pomijając kwestie oddziaływania na środowisko tego materiału. W ostatnim czasie pojawiły się doniesienia dotyczące negatywnych skutków dotyczących biowęgla, który może zawierać potencjalnie niebezpieczne i toksyczne substancje. Uwalnianie lotnych związków organicznych (LZO) podczas produkcji biowęgla naraża obsługę linii produkcyjnej na wdychanie tych substancji oraz na ich uwalnianie do środowiska. Istnieją ograniczone informacje na temat wpływu różnych warunków procesu pirolizy oraz właściwości substratu na uwalnianie LZO z biowęgla. Celem pracy była ocena wpływu składników strukturalnych biomasy celulozy (C), hemicelulozy (H) i ligniny (L) oraz warunków procesu pirolizy na występowanie uwalniania LZO. Uwalniane substancje zostały poddane ocenie jakościowej, która pozwoliła na określenie potencjalnego zagrożenia. Badania potwierdziły, że biowęgiel może stanowić zagrożenie dla obsługi oraz być źródłem niebezpiecznych dla środowiska LZO, co wymaga prowadzenia procesu przy optymalnych warunkach. Generalna tendencja wskazuje na zmniejszanie się uwalniania LZO z biowęgla wraz ze wzrostem temperatury procesu, co jest kluczowe dla minimalizacji negatywnych efektów środowiskowych. Biowęgle z ligniny były źródłem najmniejszej liczby LZO w porównaniu z próbką bazową, co wskazuje na jej mniejszą zdolność do uwalniania niebezpiecznych substancji. Hemiceluloza nie wykazała ujemnego uwalniania netto dla wszystkich biowęgla w zakresie temperatur, co oznacza, że uwalnia więcej LZO niż nieprzetworzony substrat.



## Abstract

The initial mentions of biochar originate from studies on the Amazonian black earth, known as *terra preta* (black earth). This discovery was made in the Amazon rainforest, where ancient civilizations mixed charcoal with organic residues to enhance soil fertility. Archaeologists and scientists uncovered this practice during the 20th century. However, the concept of biochar as a tool in environmental protection and engineering became more popular and thoroughly studied only in the 21st century. With increasing environmental awareness, scientists have turned their attention to the potential of biochar as an alternative fuel, soil amendment, biological processes, composite materials, pollution remediation, and more. Previous scientific research primarily focused on the positive effects of biochar, often overlooking its environmental impacts. Recently, reports have emerged regarding the negative impacts of biochar, which may contain potentially hazardous and toxic substances. The release of volatile organic compounds (VOCs) during biochar production poses risks to production line workers due to inhalation and environmental contamination. Limited information exists on the influence of various pyrolysis conditions and substrate properties on VOC release from biochar. This study aimed to assess the impact of structural biomass components (cellulose, hemicellulose, and lignin) and pyrolysis conditions on VOC release. The released substances were subjected to qualitative assessment to determine potential hazards. The findings confirmed that biochar could pose risks to workers and the environment by producing harmful VOCs, necessitating optimal process conditions. The general trend indicates that VOC release from biochar decreases with increasing pyrolysis temperature, which is crucial for minimizing negative environmental effects. Biochar's derived from lignin were the source of the fewest VOCs compared to the baseline sample, indicating lignin's lower propensity for releasing hazardous substances. Hemicellulose did not show negative net release across all biochar samples within the temperature range, indicating that it releases more VOCs than the untreated substrate.



## Spis treści

<b>1. Przegląd piśmiennictwa</b> .....	7
1.1. Biomasa .....	7
1.1.1. Geneza powstawania biomasy roślinnej .....	7
1.1.2. Klasyfikacja biomasy .....	8
1.1.3. Skład oraz struktura biomasy lignocelulozowej .....	10
1.1.4. Lignina .....	12
1.1.5. Celuloza .....	13
1.1.6. Hemiceluloza .....	14
1.1.7. Wpływ obróbki wstępnej na składniki strukturalne biomasy .....	14
1.1.8. Kierunki zagospodarowania biomasy .....	16
1.2. Procesy pirolitycznego przewarzenia biomasy .....	18
1.2.1. Proces pirolizy .....	18
1.2.2. Parametry procesu pirolizy .....	18
1.2.3. Przemiany składników biomasy w trakcie pirolizy .....	21
1.3. Biowęgiel .....	23
1.3.1. Klasyfikacja biowęgla .....	23
1.3.2. Właściwości fizycznochemiczne biowęgla z biomasy .....	24
1.3.3. Kierunki zagospodarowania biowęgla .....	27
1.3.4. Ocena ryzyka produkcji biowęgla .....	29
1.4. Lotne związki organiczne .....	32
1.4.1. Klasyfikacja lotnych związków organicznych .....	32
1.4.2. Metody identyfikacji lotnych związków organicznych .....	34
1.4.3. Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią masową .....	39
1.4.4. Uwalnianie lotnych związków organicznych z biowęgla .....	41
<b>2. Cel i zakres badań</b> .....	42
<b>3. Materiały i metody</b> .....	43
3.1. Materiały .....	43
3.1.1. Sztucznie wytworzona biomasa lignocelulozowa .....	43
3.1.2. Rzeczywista biomasa lignocelulozowa .....	46
3.2. Metody .....	48
3.2.1. Plan badań laboratoryjnych .....	48
3.2.2. Generowanie biowęgla ze składników biomasy .....	49
3.2.3. Określenie właściwości składników biomasy i wygenerowanych biowęgla .....	50
3.2.4. Badanie uwalniania LZO z biowęgla .....	53
3.2.5. Bilans uwalniania LZO z biowęgla .....	54
3.2.6. Określenie modelu i walidacja wpływu parametrów technologicznych produkcji biowęgla na uwalnianie LZO z biowęgla .....	55
<b>4. Wyniki badań i dyskusja</b> .....	60

4.1. Generowanie biowęgla ze składników biomasy.....	60
4.1.1. <i>Efektywność produkcji biowęgla</i> .....	60
4.1.2. <i>Dyskusja</i> .....	62
4.2. Określenie właściwości składników biomasy i wygenerowanych biowęgla.....	63
4.2.1. <i>Właściwości wygenerowanych biowęgla</i> .....	63
4.2.2. <i>Dyskusja</i> .....	77
4.3. Badanie uwalniania LZO z biowęgla.....	80
4.3.1. <i>Uwalnianie LZO z chemicznych mieszanek</i> .....	80
4.3.2. <i>Uwalnianie LZO z biowęgla powstałego z chemicznych mieszanek</i> .....	82
4.3.3. <i>Bilans uwalniania LZO dla chemicznych mieszanek</i> .....	84
4.3.4. <i>Identyfikacja niebezpiecznych LZO z biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek</i> .....	88
4.3.5. <i>Dyskusja</i> .....	90
4.4. Określenie modelu wpływu parametrów technologicznych produkcji biowęgla na uwalnianie LZO.....	94
4.4.1. <i>Model wpływu parametrów na uwalnianie LZO z biowęgla powstałego z mieszanek chemicznych</i> .....	94
4.4.2. <i>Modele uwalniania LZO z biowęgla powstałego z mieszanek chemicznych</i> .....	97
4.4.3. <i>Wymiar fraktalny wykresów chromatograficznych dla chemicznych mieszanek</i> .....	101
4.4.4. <i>Dyskusja</i> .....	102
4.5. Walidacja modelu wpływu parametrów technologicznych produkcji biowęgla na uwalnianie LZO z biowęgla.....	105
4.5.1. <i>Uwalnianie LZO z biomasy rzeczywistej</i> .....	105
4.5.2. <i>Uwalnianie LZO z biowęgla powstałego z biomasy rzeczywistej</i> .....	105
4.5.3. <i>Bilans uwalniania LZO dla biomasy rzeczywistej</i> .....	107
4.5.4. <i>Identyfikacja niebezpiecznych LZO z biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej</i> .....	109
4.5.5. <i>Model wpływu parametrów pirolizy na uwalnianie LZO z biowęgla powstałego z biomasy rzeczywistej</i> .....	111
4.5.6. <i>Model uwalniania LZO z biowęgla powstałego z biomasy rzeczywistej</i> .....	116
4.5.7. <i>Wymiar fraktalny wykresów chromatograficznych dla rzeczywistej biomasy</i> .....	118
4.5.8. <i>Dyskusja</i> .....	119
4.5.9. <i>Rekomendacje i perspektywa przyszłych badań</i> .....	122
5. Podsumowanie i wnioski.....	124
<b>Bibliografia</b> .....	<b>127</b>
<b>Źródła internetowe</b> .....	<b>141</b>
<b>ANEKS</b> .....	<b>143</b>

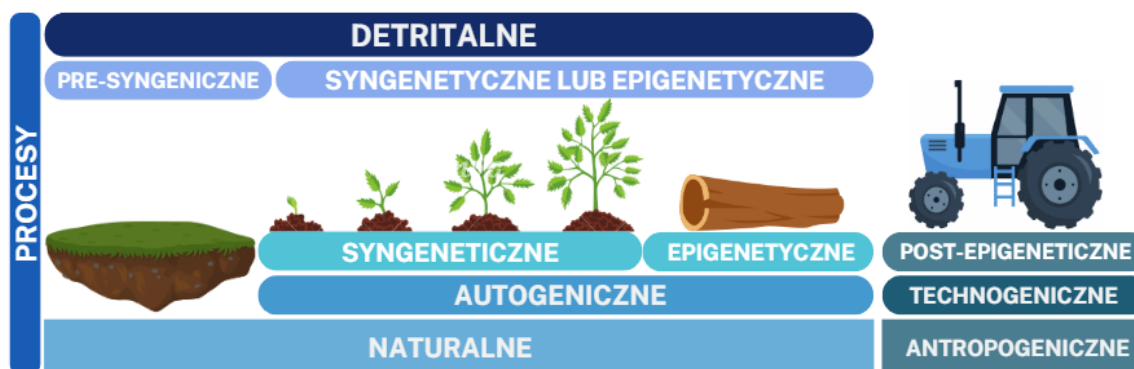
# 1. Przegląd piśmiennictwa

## 1.1. Biomasa

### 1.1.1. Geneza powstawania biomasy roślinnej

Fotosynteza to proces, w którym rośliny, algi i niektóre bakterie przekształcają energię świetlną na energię chemiczną, wykorzystywaną do syntezy związków organicznych z dwutlenku węgla i wody. Biomasa jest jednym z produktów tego procesu. Jest to masa organiczna, która stanowi podstawę dla większości łańcuchów pokarmowych na Ziemi. Biomasa roślinna jest również istotnym źródłem materiału organicznego w procesach przemysłowych w produkcji energii (Werle 2021).

Występowanie biomasy roślinnej może być pierwotne lub wtórne. Pierwotna biomasa roślinna to naturalnie występująca lub uprawiana biomasa, która jest wykorzystywana do zaspokajania potrzeb ludzi, a pozostałości z tych procesów nazywane są biomasą wtórną (Li i in. 2022). Według Chandra i in., zasoby biologiczne na świecie odpowiadają za około 220 miliardów suchych ton rocznej produkcji pierwotnej. Ponadto UE prowadzi politykę minimalizowania ilości odpadów ulegających biodegradacji trafiających na składowiska, co zwiększa strumień biomasy odpadowej (biomasy wtórnej) potrzebnej do zagospodarowania (Chandra 2012). Naturalnie występująca biomasa pierwotna to roślinność, która na danym obszarze dostosowuje się do panujących warunków, co już na wczesnym etapie wpływa na właściwości biomasy. Głównymi czynnikami wpływającymi na skład biomasy są rodzaj, gatunek biomasy, część rośliny, zdolność do pobierania składników odżywczych z gleby i powietrza oraz ich transport i magazynowanie w tkankach. Następnie na skład biomasy wpływa położenie geograficzne, klimat, nasłonecznienie, pory roku, rodzaj i bogactwo składników odżywczych w glebie, pH lub wilgotność (Bajpai 2016). Czynniki antropogeniczne wpływające na skalę biomasy obejmują lokalizację w obrębie emiterów zanieczyszczeń lub w bezpośrednim kontakcie z nimi, technikę zbioru, czas zbioru, transport, zanieczyszczenie biomasy (kurz, gleba), mieszanie składników biomasy, zmienność frakcji i rodzaju popiołu lub wstępne przygotowanie tego materiału do dalszego przetwarzania. Procesy formowania biomasy można podzielić na naturalne i antropogeniczne (por. rys. 1).



**Rys.1.** Procesy tworzenia biomasy pierwotnej z uwzględnieniem działalności antropogenicznej  
*opracowanie własne na podstawie (Chandra 2012; Reinmöller i in. 2023; Li i in. 2022)*

W procesach naturalnych można określić miejsce powstawania, takie jak autogeniczne (powstałe w biomacie) i oderwane (powstałe poza biomasą, ale utrwalone w strukturze biomasy). W formacjach powstających w biomacie można wyróżnić procesy synergistyczne (podczas wzrostu rośliny) i epigenetyczne (po zbiorze rośliny) (Reinmöller i in. 2023).

Formacje synergiczne to głównie procesy biogenne (fotosynteza, adsorpcja, dyfuzja, hydroliza, wytrącanie i inne), podczas gdy epigenetyczne to procesy zachodzące naturalnie po śmierci rośliny, takie jak parowanie. W formacjach powstających poza biomasą, ale trwale z nią związanych, zachodzą procesy pre-syngeniczne, które polegają na wprowadzaniu drobno zdyspergowanych ziaren mineralnych do rośliny przez zawiesiny wodne i wiatr (endocytoza) (Benítez i in. 2022). W przypadku procesów antropogenicznych, formacje technogeniczne powstają na zewnątrz lub wewnątrz biomasy i zostają w niej utrwalone. Takie sytuacje występują podczas i po zbiorze. Mechanizm powstawania polega na wprowadzaniu naturalnych lub przemysłowych składników (pyłu, gleby i innych) do biomasy podczas zbioru, transportu, przechowywania lub obróbki wstępnej (Vassilev i Vassileva 2020). Vassilev i in. wprowadzili termin półbiomasa, który określa istotność zanieczyszczenia biomasy (pyłowe materiały budowlane, tworzywa sztuczne, szkło lub papier), i potrzebę rozpatrywania go oddzielnie. Autorzy wspomnieli również, że na skład chemiczny biomasy największy wpływ ma gatunek rośliny, a niekoniecznie rodzaj gleby, nawożenie czy region uprawy (Vassilev i in. 2010).

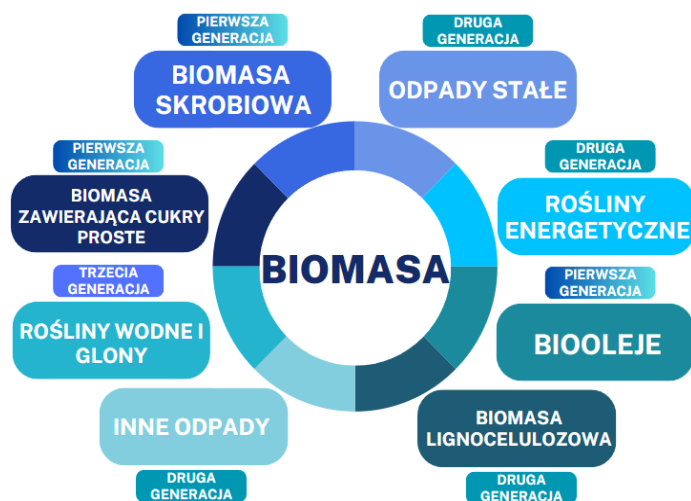
### **1.1.2. Klasyfikacja biomasy**

Zgodnie z prawodawstwem europejskim, biomasę definiuje się jako *ulegającą biodegradacji frakcję produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa, łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi, z leśnictwa i powiązanych działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, a także ulegającą biodegradacji frakcję odpadów, w tym odpadów przemysłowych i miejskich pochodzenia biologicznego* (Dz. Urz. L 328/82 WE 2018/2001). W rozporządzeniu w sprawie statystyki energii w Unii Europejskiej *biomasa obejmuje organiczne, niekopalne substancje o pochodzeniu biologicznym, które mogą być wykorzystane w charakterze paliwa do produkcji energii cieplnej lub wytwarzania energii elektrycznej* (Dz. Urz. L 304/1 WE 1099/2008). Krajowe prawodawstwo definiuje *biomasę jako ulegające biodegradacji części produktów, odpady lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa, łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi, leśnictwa i rybołówstwa oraz powiązanych z nimi działów przemysłu, w tym z chowu i hodowli ryb oraz akwakultury, a także ulegająca biodegradacji część odpadów przemysłowych i komunalnych, w tym z instalacji służących zagospodarowaniu odpadów oraz uzdatniania wody i oczyszczania ścieków* (Dz. U. z 2024 r. poz. 20). Widoczne jest podobieństwo między definicją z dyrektywy ws. promowania energii odnawialnej w UE, a krajowym prawodawstwem.

Biomasa pierwotną można podzielić według pochodzenia na biomasę pochodzącą z roślin, zwierząt, mikroorganizmów lub roślin morskich. Biomasa pochodzenia roślinnego jest atrakcyjna



nie tylko ze względu na dostępność tego surowca, ale także jego zdolność do minimalizowania uwalniania gazów cieplarnianych. W biomasie pochodzenia roślinnego energia słoneczna jest magazynowana w wiązaniach chemicznych. W wyniku trawienia, spalania lub rozkładu biomasy, wiązania węgla, wodoru i tlenu są zrywane, uwalniając zmagazynowaną energię chemiczną. Energia chemiczna w roślinach jest przechowywana w składnikach strukturalnych (celuloza, hemiceluloza i lignina). Proporcje między tymi składnikami generują wybór zarządzania biomasą (McKendry 2002). Biomasę, ze względu na skład chemiczny, można podzielić na trzy główne grupy: biomasa zawierająca głównie cukry proste i dwucukry (buraki lub trzcina cukrowa), kolejna grupa to biomasa skrobiowa (ziemniaki, ziarna zbóż), a trzecia grupa, o najwyższym potencjale energetycznym, to biomasa lignocelulozowa (drewno, słoma, trawy) (Bonechi i in. 2017). Ze względu na pochodzenie, biomasę można podzielić na osiem kategorii, a co za tym idzie, można sklasyfikować powstałe z niej produkty (rys. 2). Biopaliwa pierwszej generacji wytwarzane są z biomasy jadalnej, którą można podzielić na biomasę z przewagą cukrów prostych, biomasę skrobiową oraz biooleje (nasiona oleiste, oleje roślinne). Biopaliwa pierwszej generacji są kontrowersyjne ze względu na ich przydatność w produkcji żywności i często uważa się, że przyczyniają się do głodu na świecie. Inną grupą paliw są biopaliwa II generacji, które obejmują biomasę lignocelulozową, niejadalną biomasę z rolnictwa, leśnictwa lub przemysłu, biomasę odpadową z odpadów przemysłowych i komunalnych oraz rośliny energetyczne (Vassilev i in. 2010; Tursi 2019; Y. Zhang i in. 2023).



**Rys.2.** Klasyfikacja biomasy na osiem grup, wraz z określeniem wytwarzania z nich paliw opracowanie własne na podstawie (Menon i Rao 2012; Vassilev i Vassileva 2020; Vassilev i in. 2010; McKendry 2002; Y. Zhang i in. 2023)

W przypadku biopaliw drugiej generacji istnieją ekonomiczne i techniczne wymagania dotyczące stosowania tych technologii na dużą skalę. Głównym problemem związanym z biopaliwami drugiej generacji jest wykorzystanie roślin energetycznych, które wymagają gruntów pod uprawę i zużywają wodę. Z drugiej strony, minimalizują one efekt cieplarniany poprzez wykorzystanie dwutlenku węgla do fotosyntezy. Jest to ważny aspekt, ponieważ

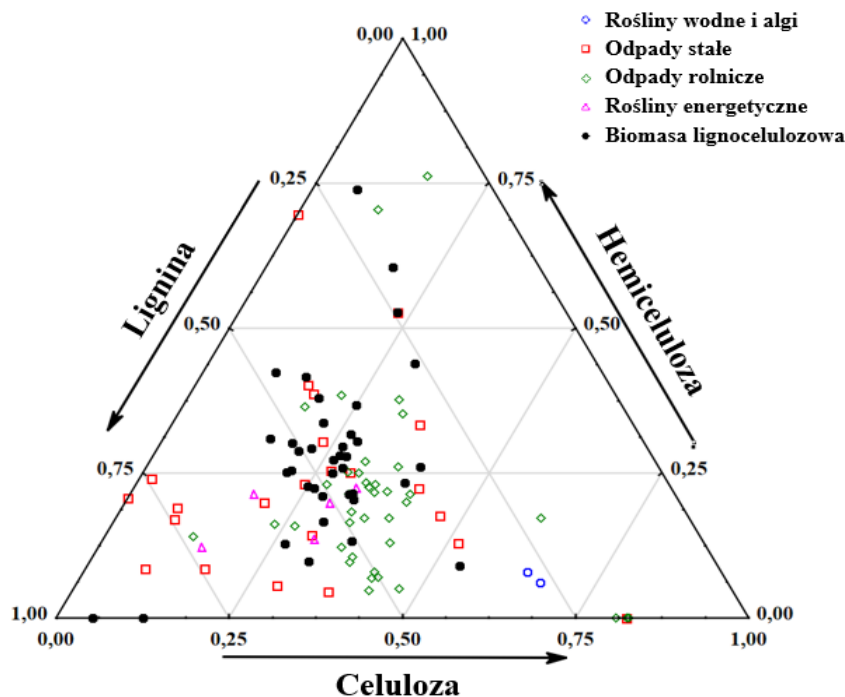
do atmosfery ziemskiej trafia około 15 miliardów ton CO<sub>2</sub> rocznie (Chandra 2012). Ważnym elementem paliw II generacji jest wykorzystanie materiałów odpadowych. Biopaliwa III generacji to te pochodzące z konwersji roślin wodnych i alg. Należy zauważyć, że zgodnie z rysunkiem 2 istnieją wyjątki, takie jak biooleje, które mogą być również wytwarzane jako paliwa II generacji, o ile oleje użyte do ich produkcji nie są olejami jadalnymi (Orejuela-Escobar i in., 2021). Autorzy McKendry i in. (2002) skupili się na uproszczeniu tego schematu i przedstawieniu najbardziej powszechnego podziału. We wszystkich grupach szczególną uwagę należy zwrócić na biomasę lignocelulozową, która może również należeć do grupy odpadów lub produktów rolnych. Ten strumień surowca jest tani i szeroko dostępny, pochodzi z materiałów nieżywnościowych. W swoich badaniach McKendry (2002) opisał idealną biomasę nadającą się do wykorzystania energetycznego. Roślina powinna charakteryzować się maksymalną produkcją suchej masy na hektar, niskimi nakładami finansowymi i energetycznymi na produkcję, znikomymi zanieczyszczeniami i niskimi wymaganiami żywieniowymi. Inne czynniki, takie jak klimat lub dostępność określonych surowców, takich jak woda do nawadniania, będą czynnikami pośrednimi w zależności od regionu (McKendry 2002).

### ***1.1.3. Skład oraz struktura biomasy lignocelulozowej***

Biomasa pochodzenia roślinnego składa się z włókien roślinnych, które składają się głównie z węglowodanów. Lignoceluloza jest najobfitszym źródłem niewykorzystanej biomasy (Menon i Rao 2012). Biomasa lignocelulozowa składa się głównie z biopolimerów ligniny, celulozy i hemicelulozy, które stanowią około 85-90%, a pozostałą część stanowią ekstrakty i minerały (Jesionowski 2021). Zazwyczaj w biomacie lignocelulozowej największą część stanowi celuloza (40-44% s.m.), hemicelulozy (24-40% s.m.) i ligniny (18-25% s.m.) (Pasangulapati i in. 2012). Na zawartość poszczególnych składników strukturalnych wpływa budowa morfologiczna wynikająca z pochodzenia i warunków środowiskowych. W literaturze występują znaczne różnice w zawartości składników strukturalnych w poszczególnych rodzajach biomasy, np. słoma pszenna, wg Reyes i in., (2021), zawiera od 30 do 39% celulozy, od 21 do 50% hemiceluloz i od 12 do 23% lignin. Duże różnice w zawartości składników strukturalnych wynikają nie tylko z różnych urządzeń pomiarowych, ale są głównie spowodowane pochodzeniem, składem, wiekiem i etapem wzrostu rośliny lub zanieczyszczeniem surowca (Cai i in. 2017). Dlatego tak ważne jest zbadanie i opisanie podłoża użytego do badania z uwzględnieniem jego pochodzenia.

Na podstawie danych literaturowych opracowano za pomocą trójkąta Fereta skład strukturalny każdej z pięciu kategorii biomasy i opisano je (por. rys. 3). W przypadku większej ilości danych dla poszczególnych składników biomasy, wyniki zostały uśrednione i włączone do analizy. Największa gęstość danych niezależnie od grupy oscyluje w granicach 60-90% dla ligniny, 10- 40% dla hemicelulozy oraz 30-60% dla celulozy. W takiej analizie należy zwrócić szczególną uwagę na jednorodność surowca. W przypadku odpadów biomasy ich zmienność

będzie znaczna, co również pokazano na wykresie. Dane dla biomasy lignocelulozowej lub oczyszczonej są bardziej skoncentrowane.



**Rys.3.** Wykres Fereta wskazujący zawartość materiału strukturalnego dla pięciu grup biomasy opracowanie własne na podstawie (Orejuela-Escobar, Landázuri, i Goodell 2021; Rupam Katak, a i in. 2015; Menon i Rao 2012; Komilis i Ham 2003; Cai i in. 2017; Zhang i in. 2023; Tursi 2019; A. Nawirska i M. Kwaśniewska 2004; Ganguly i in. 2020; Manu, Kumar, i Garg 2017; In. 2014; Chandra 2012; Bajpai 2016)

Struktura biomasy, czyli celulozy, hemicelulozy i ligniny, znajduje się w komórkach roślinnych, które składają się z trzech warstw: ściany pierwotnej (PW), ściany wtórnej (SW) i blaszki środkowej (ML). Najwięcej energii i masy znajduje się w PW składającej się z włókien celulozowych, hemicelulozy i ligniny ułożonych w wysoce rozwiniętą strukturę. Jest to silna struktura, która zapewnia odporność na mikroorganizmy. Poza tym, ta wysoce rozwinięta struktura stanowi barierę dla dalszej konwersji biomasy w paliwa (Chandra 2012; Menon i Rao 2012). Biomasa jest materiałem niejednorodnym, co komplikuje szczegółowe zrozumienie ścieżek konwersji biomasy. W biomacie występują trzy składniki fazowe: materia organiczna, głównie krystaliczne ciała stałe (celuloza, hemiceluloza, lignina, inne ekstrakty) oraz niekrystaliczne ciała stałe (minerały organiczne, takie jak szczawiany). Kolejnym składnikiem fazowym jest materia nieorganiczna stała krystaliczna (fosforany, węglany, krzemiany, chlorki, siarczki), stała półkrystaliczna (niektóre krzemiany, fosforany, wodorotlenki) i stała amorficzna (szkła, krzemiany i inne). Ostatnią fazą biomasy jest materia ciekła, tj. ciecze gazowe (wilgoć, gaz i wycieczyny gazowo-ciekłe z materii organicznej i nieorganicznej) (Rupam Katak, a i in. 2015; Vassilev i in. 2012). Skład danej fazy w biomacie jest ściśle uzależniony od procesów jej powstawania (Buss i Mašek 2016). Pierwiastki występujące w biomacie można podzielić na trzy grupy: pierwiastki główne (>1%), pierwiastki drugorzędne (0,1-1%) i pierwiastki śladowe (<0,1%) według stężenia pierwiastków w suchej masie. Główne pierwiastki występujące w biomacie to C, O, H, N, Ca i K

w kolejności malejącej, pierwiastki drugorzędne to Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, a pierwiastki śladowe to zazwyczaj Mn i Ti. Materia organiczna składa się z kombinacji pierwiastków C, O, H, N, S, a pozostałe pierwiastki znajdują się w materii nieorganicznej. Tlen stanowi jeden z większych udziałów pierwiastkowych biomasy, nawet do 45%, natomiast węgiel od 35 do 50% w przeliczeniu na suchą masę materiału (Chandra 2012). Wszystkie te właściwości determinują wybór zastosowania obróbki wstępnej, a także metody konwersji biomasy w celu uzyskania najwyższej wydajności w wytwarzaniu produktu końcowego (Babic, Nowakowicz-Dębek, i Kropiwec-Domańska 2022). Biomasa ma stosunkowo wysoką zawartość wilgoci w porównaniu do innych konwencjonalnych paliw. Bezpośrednio po ścięciu lub zebraniu biomasa, jak świeże drewno, rośliny czy odpady rolnicze, może zawierać od 30% do nawet 80% wilgoci. Na przykład, świeżo ścięte drewno zwykle ma około 50-60% wilgoci (Krigstin i Wetzel 2016). Zawartość popiołu waha się od 0,1% do 46%. Największa część popiołu zawarta jest w algach (biomasa wodna) i zanieczyszczonej biomacie (półbiomasa), a następnie, w kolejności malejącej, w biomacie rolniczej i biomacie drzewnej. W przypadku konwersji biomasy suchej, istotne właściwości to zawartość wilgoci, ciepło spalania, proporcja węgla związanego i substancji lotnych, zawartość popiołu i zawartość metali alkalicznych (Vassilev i in. 2012). W przypadku konwersji mokrej biomasy ważny jest stosunek celulozy do ligniny, gęstość nasypowa, udział związanego węgla i substancji lotnych oraz zawartość popiołu i metali alkalicznych (McKendry 2002). W przypadku zawartości wilgoci, zwykle w przypadku konwersji termicznej, powinna ona być niższa niż 50%, gdzie zwiększenie udziału wody w biomacie będzie wiązało się z utratą wydajności procesu. Ciepło spalania materiału wyraża zawartość energii, czyli wartość ciepła uwalnianego podczas spalania (Bogumił 2016). Zakłada się, że biomasa o wysokiej zawartości ligniny ma stosunkowo wysokie ciepło spalania. Ponadto biomasa charakteryzuje się wysoką zawartością substancji lotnych w porównaniu do paliw konwencjonalnych. W rezultacie wysoki udział ligniny w biomacie jest pożądanym do konwersji termicznej. Z kolei biomasa o niskiej zawartości ligniny jest pożądana do konwersji biologicznej ze względu na jej niską biodegradowalność w stosunku do celulozy (Zhao i in. 2017). Należy zauważyć, że ważnym parametrem charakteryzującym biomasę jest stosunek molowy H:C i O:C. W przypadku biomasy stosunek ten wynosi zazwyczaj od 1,2 do 1,8 H:C i od 0,4 do 0,9 dla O:C. Wysoki stosunek molowy H:C skutkuje wysokim udziałem lotnych, ciekłych substancji i wyższym ciepłem spalania podczas konwersji termicznej. Z kolei wysoki stosunek molowy O:C skutkuje wysoką emisją tlenu węgla na jednostkę produkcji energii. Wzrost temperatury pirolizy biomasy zmniejsza stosunek molowy H:C i O:C oraz zawartość substancji lotnych (Zhao i in. 2022).

#### **1.1.4. Lignina**

Lignina ( $C_{11}H_{14}O_4$ )<sub>n</sub> to amorficzny polimer z grupy związków aromatycznych składający się z monomerów organicznych pochodzących od alkoholi fenolowych (p-kumarowego, koniferylowego i sinapylowego) (Ganguly i in. 2020). Lignina zawiera liczne grupy funkcyjne,

takie jak grupy hydroksylowe i karbonylowe, nadając wysoką polarność temu polimerowi. W ligninie obecne są liczne wiązania C-C i C-O-C, co wpływa na niską podatność na hydrolizę tego związku. Powierzchnia ligniny wchłania enzymy celulolityczne, blokując dostęp enzymów hydrolitycznych do polisacharydów. Efektywność hydrolizy innych związków obecnych w biomacie, takich jak celuloza, jest zmniejszana przez obecność ligniny. Ten związek jest odporny na degradację chemiczną i biologiczną. Lignina pokrywa włókna celulozowe, które są ułożone cylindrycznie. Główną funkcją ligniny w strukturze komórkowej rośliny jest zapewnienie stabilności strukturalnej, nieprzepuszczalności i odporności na ataki mikroorganizmów (Robak i Balcerek 2017). Amorficzny biopolimer nie rozpuszcza się w wodzie. Lignina zazwyczaj występuje w większych ilościach w roślinach wyższych ze względu na swoje właściwości mechaniczne. Rodzaj ligniny znajdującej się w biomacie będzie zależał od gatunku rośliny i będzie się różnił w zależności od rodzaju tkanki roślinnej. Na przykład w drewnie iglastym dominującą jednostką budującą ligniny jest alkohol koniferylowy, podczas gdy w słomie i trawach typowa jest obecność alkoholu kumarynowego (Shahbaz i in. 2022). Lignina jest ważnym czynnikiem w badaniach, ponieważ znajduje się na rynku nie tylko w formie biomasy, ale także jako chemicznie wyekstrahowane odpady z produkcji masy lub papieru. Taka lignina nazywana jest ligniną przemysłową lub techniczną i różni się znacznie od ligniny znajdującej się naturalnie w biomacie (Ververis i in. 2004).

### **1.1.5. Celuloza**

Celuloza ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> występuje w roślinach w dwóch formach: zorganizowanej, czyli krystalicznej, oraz słabo zorganizowanej, czyli amorficznej (Hilbers i in. 2015). Struktura celulozy w formie krystalicznej jest liniowa, składająca się z kilkuset tysięcy jednostek B-D-anhydroglukopiranozy połączonych wiązaniami glikozydowymi B-1-4. Łańcuchy celulozy są ułożone równolegle i upakowane w mikrofibryle celulozowe, stabilizowane przez wiązania wodorowe wewnątrzcząsteczkowe oraz siły van der Waalsa (Kroon-Batenburg i Kroon 1997). Ta struktura przyczynia się do wysokiej odporności na ataki enzymów hydrolitycznych. Natomiast część amorficzna celulozy wykazuje większą podatność na degradację enzymatyczną. Mikrofibryle celulozowe w strukturze amorficznej są stabilizowane przez wiązania kowalencyjne i wodorowe (Šturcova i in. 2004). Celuloza, w porównaniu z innymi składnikami biomasy, charakteryzuje się prostym łańcuchem, w którym nie ma zawijania ani rozgałęzień. Łańcuchy celulozy mogą układać się na sobie tworząc większe mikrofibryle, co przyczynia się do wysokiej nierozpuszczalności w wodzie. Mogą również istnieć mikrofibryle celulozowe, które łączą się z wodą i polisacharydami macierzystymi, takimi jak (1/3, 1/4)-b-D-glukany, hetero-ksylan i glukomannan. Rozpuszczalność celulozy zależy od wielu czynników, w szczególności od jej struktury, pochodzenia czy mas cząsteczkowych. Oprócz słabej rozpuszczalności, celuloza charakteryzuje się względną stabilnością termiczną, wysoką pojemnością sorpcji i odpornością na hydrolizę (Åkerholm i in. 2004).

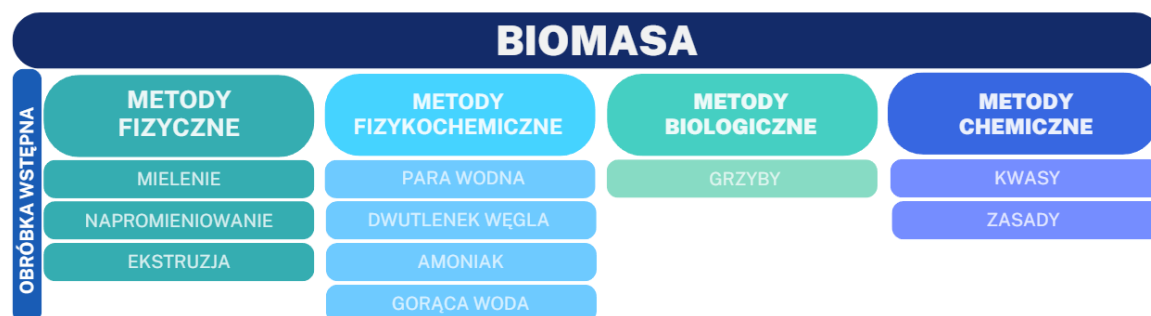
### **1.1.6. Hemiceluloza**

Hemiceluloza ( $C_5H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> to biopolimer składający się z polimerów pentoz (ksylozy, arabinozy), heksoz (mannozy, glukozy i galaktozy) oraz kwasów uronowych (kwasu glukuronowego, metylo-galakturonowego i galakturonowego) (Ebringerová i Thomas 2005). Hemiceluloza ma niższą masę cząsteczkową w porównaniu z celulozą. Krótkie łańcuchy boczne składające się z hemicelulozy zawierają cukry hydrolizowane. Ten polimer wiąże ligninę do włókien celulozowych i nadaje całej strukturze większą sztywność. Rozpuszczalność związków hemicelulozy, uporządkowanych w kolejności malejącej, to mannoza, ksyloza, glukoza, arabinoza i galaktoza. Im wyższa temperatura, tym większa rozpuszczalność (Collard i Blin 2014). W porównaniu z innymi składnikami ligniny i celulozy, hemiceluloza jest najbardziej wrażliwa chemicznie i termicznie. Ponadto stopień polimeryzacji hemicelulozy jest ponad sto razy niższy niż celulozy. Hemiceluloza występuje tylko w formie amorficznej (Peng i in. 2012). Ksyleny są najbardziej liczne w strukturze hemicelulozy, stanowiąc około 20-30% biomasy drzew liściastych, podczas gdy w trawach lub zbożach mogą stanowić nawet 50% (Tribot i in. 2019). Natomiast hemicelulozy typu mannozy, takie jak galakto-glukomannany, występują w drewnie liściastym w niewielkich ilościach. Poszczególne składniki hemicelulozy, takie jak glukuronoksylany, galaktomannany, ksyloglukany, arabinoksylan, arabinogalaktan i arabinoksylany, występują w różnych proporcjach w zależności od gatunku biomasy (Peng i in. 2012). Glukuronoksylany są to polisacharydy złożone głównie z ksylozy, której cząsteczki są częściowo zastąpione grupami glukuronowymi. Występują one często w drewnie liściastym. Galaktomannany składają się z łańcuchów mannozy z bocznymi łańcuchami galaktozy. Są obecne w dużych ilościach w nasionach niektórych roślin strączkowych. Ksyloglukany mają szkielet glukozowy z bocznymi łańcuchami ksylozy (Capek i Matulová 2013). Są powszechnie spotykane w ścianach komórkowych owoców i nasion. Arabinoksylany zawierają ksylanozę jako główny składnik szkieletu, z bocznymi łańcuchami arabinofuranozy. Są one typowe dla wielu traw i zbóż. Arabinogalaktany składają się z galaktozy i arabinofuranozy. Występują na przykład w młodych pędach drzew iglastych. Arabinoksylany są podobne do arabinoksanów, ale mogą zawierać więcej różnorodnych cukrów w swojej strukturze (York i O'Neill 2008). Na przykład, w drewnie iglastym dominują galaktoglucomannany (rodzaj galaktomannanów) i arabinogalaktany, które mogą stanowić około 15-30% suchej masy drewna (Willför i in. 2005). W zbożach, takich jak pszenica czy jęczmień, dominują arabinoksylany, które mogą stanowić od 20% do 30% suchej masy (Izydorzyc i Dexter 2008).

### **1.1.7. Wpływ obróbki wstępnej na składniki strukturalne biomasy**

Obróbka wstępna biomasy jest kluczowym etapem w procesie jej przetwarzania, który ma na celu zwiększenie efektywności energetycznej i chemicznej konwersji surowców biologicznych. Poprzez usunięcie wilgoci, zwiększenie porowatości oraz rozłożenie skomplikowanych struktur polimerowych, obróbka ta ułatwia dalsze etapy konwersji (Robak i Balcerek 2017). Duża

zmiennosc zawartosci skladnikow strukturalnych, zanieczyszczen, zawartosci wilgoci, struktury oraz wlasciwosci fizycznych lub chemicznych biomasy wpływa na wybór zastosowania obróbki wstępnej. Wstępna obróbka biomasy obejmuje metody fizyczne, fizykochemiczne, chemiczne i biologiczne. W zależności od źródeł rozwoju, klasyfikacja każdej metody może się różnić (Menon i Rao 2012). Rysunek 4 przedstawia najpopularniejsze metody obróbki wstępnej stosowane przed procesami konwersji. Obróbka wstępna biomasy odgrywa ważną rolę, wpływając na bardziej wydajny produkt i późniejszą konwersję biomasy.



**Rys.4.** Metody wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej  
*opracowanie własne na podstawie (Chandra 2012; Hendriks i Zeeman 2009; Menon i Rao 2012; Robak i Balcerek 2017; Taylor, Alabdrabalameer, i Skoulou 2019)*

Fizyczne metody obróbki wstępnej są najczęściej stosowane, ponieważ biomasa, ze względu na swoją strukturę, charakteryzuje się dużą niejednorodnością. Metody fizyczne są powszechnie stosowane do późniejszej konwersji w celu zwiększenia wydajności hydrolizy i biodegradacji. Dodatkową zaletą obróbki fizycznej jest zmniejszenie krystaliczności celulozy w biomacie, co wpływa na wydajność kolejnych procesów konwersji. Zmniejszenie krystaliczności biomasy zwiększa dostępną powierzchnię właściwą surowca i zmniejsza stopień polimeryzacji. Wadą przetwarzania fizycznego jest koszt, ponieważ metody te wymagają dodatkowego nakładu energii, więc rzadko są stosowane na skalę techniczną.

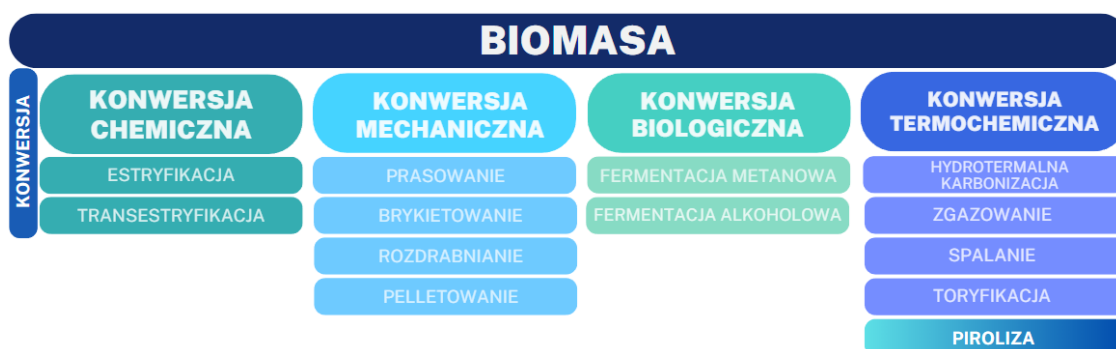
Metody fizykochemiczne, takie jak eksplozja parowa lub użycie dwutlenku węgla, stosowane są głównie w celu zwiększenia powierzchni właściwej substratu i usunięcia poszczególnych składników biomasy, takich jak lignina lub celuloza. Metody te są powszechnie stosowane do późniejszej konwersji chemicznej lub biologicznej.

Inną metodą obróbki wstępnej jest metoda chemiczna polegająca na działaniu kwasów lub zasad. Działanie kwasami (rozcieńczonymi lub stężonymi) na biomasę zmienia postać składników, takich jak hemiceluloza, która jest hydrolizowana do ksylozy i innych bardziej dostępnych cukrów. Metoda ta jest kosztowna i może powodować korozję oraz tworzyć inhibitory w późniejszej konwersji. Obróbka alkanowa zazwyczaj usuwa ligninę i hemicelulozę oraz zwiększa powierzchnię właściwą podłoża. Celuloza w obróbce alkanami zmienia formę na gęstsza i bardziej stabilną mechanicznie. Metoda ta jest długotrwała i jest zwykle stosowana przy wyborze konwersji chemicznej lub biologicznej (Traczewska 2014).

Metody biologiczne opierają się na wykorzystaniu organizmów zdolnych do produkcji enzymów ligninolitycznych, które głównie wytwarzają grzyby zgnilizny, takie jak biała, szara i brązowa pleśń, i celulolitycznych wytwarzanych przez grzyby trichoderma (Benz 2020). Wadą tego przetwarzania jest bardzo wolna hydroliza, ale charakteryzuje się niskimi wymaganiami energetycznymi. Podczas tych metod następuje degradacja ligniny lub hemicelulozy (Tarczewska 2011). Lignocelulozowa biomasa jest atrakcyjnym, niewyczerpalnym źródłem produktów używanych w sektorach energetycznym, rolnym, spożywczym, budowlanym i ochrony środowiska. Procesy przygotowawcze są ściśle zależne od dalszej konwersji biomasy. Rozpoznaje się, że nie ma idealnej obróbki, która byłaby stosowana przed dowolną konwersją biomasy (Karimi 2015). Można wyróżnić efekty wpływające na wybór obróbki dla danej metody konwersji. Efekty te obejmują delignifikację, degradację hemicelulozy, dekrystalizację celulozy, dostępność określonej powierzchni, powstawanie lub uwalnianie inhibitorów, opłacalność ekonomiczną i efektywność procesu. Wybór obróbki wstępnej biomasy jest ściśle uzależniony od kolejnego etapu konwersji i powinien uwzględniać ogólną kompatybilność surowca, enzymów i mikroorganizmów, które można wykorzystać do konwersji (Behera i in. 2014).

#### 1.1.8. Kierunki zagospodarowania biomasy

Biomasa, jako zrównoważone źródło energii, przechodzi przez różnorodne procesy konwersji w celu uzyskania energii elektrycznej lub ciepła. Kluczowe procesy obejmują procesy chemiczne (estryfikację, transestryfikację), mechaniczne (prasowanie, brykietowanie, rozdrabnianie, pelletowanie), biologiczne (fermentację metanową, fermentację alkoholową) oraz termochemiczne (hydrotermalną karbonizację, zgazowanie, spalanie, toryfikację i pirolizę) (por. rys. 5) (Capek i Matulová 2013; Bajpai 2016).



**Rys.5.** Sposoby zagospodarowania biomasy lignocelulozowej  
*opracowanie własne na podstawie* (Lewandowski, Ryms, i Kosakowski 2020; R. Singh i in. 2016; L. Zhang, Xu, i Champagne 2010; Wiedner i in. 2013; Niedziółka i in. 2015; Gil i in. 2010; Okolie i in. 2021; Tekin, Karagöz, i Bektaş 2014)

Podczas tych procesów istotne jest zrozumienie właściwości biomasy, w tym składników strukturalnych. W przypadku estryfikacji oraz transestryfikacji pożądane są wysokie zawartości celulozy i hemicelulozy przy niskiej zawartości ligniny. Główna różnica między estryfikacją, a transestryfikacją polega na tym, że estryfikacja to reakcja kwasu z alkoholem dającą ester i wodę,



podczas gdy transestryfikacja to zamiana jednego estru na inny przy udziale alkoholu, co jest kluczowe w produkcji biodiesla (Okolie i in. 2021).

Również w procesach mechanicznych preferowana jest biomasa o niskiej zawartości ligniny i wysokiej zawartości celulozy i hemicelulozy. Lignina, choć odpowiada za sztywność i strukturę roślin, może utrudniać formowanie pelletów ze względu na swoją trudność w rozdrabnianiu. Niska zawartość ligniny sprzyja lepszemu formowaniu pelletów czy brykietów i zapewnia ich jednolitą strukturę (Gil i in. 2010; Niedziółka i in. 2015).

Fermentacja metanowa oraz alkoholowa wymagają biomasy bogatej w substancje organiczne, a także azot. Fermentacja alkoholowa, prowadzona przez drożdże i niektóre bakterie, przetwarza cukry na alkohol etylowy i dwutlenek węgla, znajdując zastosowanie głównie w produkcji biopaliw. Fermentacja metanowa, przeprowadzana przez mikroorganizmy metanogenne, przekształca różnorodne organiczne odpady w metan i dwutlenek węgla, wykorzystywana jest głównie do produkcji biogazu. Obie fermentacje zachodzą w warunkach anaerobowych, lecz różnią się rodzajami substratów, produktów. W procesach biologicznych preferowane jest biomasa z niższą zawartością ligniny oraz wyższą zawartością celulozy i hemicelulozy. Ta kombinacja ułatwia mikroorganizmom proces rozkładu, co przyspiesza przetwarzanie biomasy w metan (Komilis i Ham 2003).

Zawartość ligniny zazwyczaj przyczynia się do wysokiego ciepła spalania biomasy, podczas gdy wysoka zawartość celulozy czy hemicelulozy może mieć niekorzystny wpływ na ten parametr. Jednak warto zauważyć, że ciepło spalania biomasy zależy również od innych czynników, takich jak wilgotność, gęstość, zawartość popiołu itp. (Adamovics i in. 2019). Zrozumienie tych właściwości biomasy jest kluczowe dla wydajnego i zrównoważonego wykorzystania tego cennego zasobu odnawialnego. Wysoka zawartość węgla w biomacie przyczynia się do jej wysokiego ciepła spalania, co oznacza, że spalanie takiego materiału dostarcza więcej energii. Obecność dużej ilości tlenu sprzyja efektywnemu spalaniu, ponieważ zwiększa dostępność utleniacza niezbędnego do tego procesu. Jednakże, biomasa o wysokiej zawartości popiołu może obniżać wydajność energetyczną. Popiół tworzy zanieczyszczenia podczas spalania, przyczyniając się do zwiększenia kosztów konserwacji sprzętu oraz zmniejszenia ogólnej efektywności procesu poprzez tworzenie osadów na powierzchniach wymiany ciepła. Dodatkowo, wysoka zawartość popiołu wymaga specjalistycznego zarządzania odpadami. Dlatego zrozumienie składu chemicznego biomasy jest kluczowe przy wyborze metody jej zagospodarowania. (Uliasz-Bocheńczyk i in. 2016). Pomaga to zapewnić efektywne wykorzystanie zasobów odnawialnych i minimalizować negatywny wpływ na środowisko (Smółka-Danielowska i Jabłońska 2022).

## **1.2. Procesy pirolitycznego przewarzania biomasy**

### ***1.2.1. Proces pirolizy***

Beztlenowe procesy termiczne to sposoby przetwarzania biomasy, które zachodzą w środowisku pozbawionym tlenu. W procesach termicznych istotny jest stosunek ilości tlenu podawanego w danym procesie do ilości tlenu wynikającej ze stechiometrii spalania. Te metody obejmują różne techniki, takie jak piroliza, toryfikacja, procesy plazmowe. W pirolizie i toryfikacji biomasa jest poddawana wysokim temperaturom bez obecności tlenu, co powoduje rozkład substancji organicznych na gazowe produkty, ciecze oraz biowęgiel (Syguła i in. 2021a). Zgazowanie także zachodzi w warunkach podstechiometrycznych, dzięki czemu powstaje strefa utleniania, gdzie biomasa jest podgrzewana do wysokich temperatur w obecności czynnika zgazowującego, co prowadzi do powstania gazu syntezowego, zawierającego m.in. wodór, tlenek węgla oraz metan. Procesy plazmowe odbywają się z niewielką ilością tlenu, przez co powstaje bardzo mała emisja szkodliwych tlenków. Procesy te są stosowane do konwersji biomasy w celu uzyskania wartościowych produktów energetycznych i chemicznych (Syguła i in. 2021b).

Beztlenowe procesy termiczne, takie jak piroliza, mają swoje unikalne wady i zalety w porównaniu do innych metod przetwarzania biomasy. W porównaniu do metod biologicznych, procesy beztlenowe charakteryzują się większą efektywnością energetyczną i mogą produkować paliwa o wyższym stosunku energii do materiału wyjściowego. Są one również alternatywą dla konwencjonalnych źródeł energii. W porównaniu do metod chemicznych, procesy beztlenowe mogą generować mniejsze ilości szkodliwego uwalniania substancji, co przyczynia się do zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko. Jednakże, wymagają one precyzyjnej kontroli parametrów procesu, co może zwiększać koszty inwestycyjne (Syguła i in. 2022). W porównaniu do metod mechanicznych, procesy beztlenowe wymagają bardziej zaawansowanej technologii i kontroli parametrów, co może prowadzić do wyższych kosztów inwestycyjnych. Mogą one jednak być efektywniejsze energetycznie i generować mniej odpadów niż niektóre metody mechaniczne. Podsumowując, choć procesy beztlenowe mają wiele zalet, w tym wysoką efektywność energetyczną i potencjał zastępowania paliw kopalnych, wymagają również starannej kontroli głównie ze względu na występujące ryzyko uwalniania LZO na wszystkich etapach procesu (Zeman 2018).

### ***1.2.2. Parametry procesu pirolizy***

Piroliza jest to proces degradacji złożonej cząstki związku chemicznego pod wpływem temperatury w środowisku beztlenowym. Bardzo często w literaturze występują zamiennie pojęcia piroliza czy karbonizacja, mimo że nie są one całkowicie tożsame, a karbonizacja to nieco węższe pojęcie. Karbonizacja to proces wytwarzania materiału o zwiększonej w stosunku do organicznego substratu zawartości węgla, zazwyczaj poprzez pirolizę, ale nie jest to warunek konieczny. Produktem procesu karbonizacji jest karbonizat, który nie przeszedł przez stan plastyczny podczas obróbki termicznej (Stelmach 2019). Piroliza jest to bardzo ogólne pojęcie, które będzie się

zawężać w zależności od zastosowanych parametrów procesu. Proces toryfikacji jest częścią procesu pirolizy, występujący w zakresie niskich temperatur. W literaturze zakres temperaturowy procesu pirolizy jest różny i zazwyczaj wynosi od 200 do 1300°C, co potwierdza nachodzenie się zakresu temperaturowego obu procesów. Można wskazać, że, podobnie jak w przypadku procesu karbonizacji, toryfikacja jest węższym pojęciem procesu pirolizy (Zhao i in. 2017). Głównie wyróżnia się pięć najpowszechniej stosowanych parametrów procesu pirolizy:

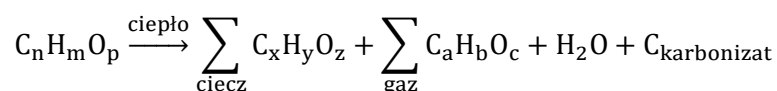
1. **Temperatura** odgrywa kluczową rolę w procesie pirolizy, determinując mechanizmy reakcji chemicznych, szybkość procesu, a także charakterystykę i ilość produktów końcowych. W zależności od źródeł literaturowych, można wyróżnić pirolizę niskotemperaturową, średniotemperaturową oraz wysokotemperaturową. Autorzy celowo nie wskazują dokładnego zakresu, ponieważ nie jest on ściśle ujednolicony przez innych badaczy (Świechowski i in. 2020). Najpowszechniej stosowanymi procesami pirolizy są procesy niskotemperaturowe zachodzące do około 600°C, średniotemperaturowe do 900°C i wysokotemperaturowe do nawet 1300°C. Piroliza niskotemperaturowa skupia się głównie na produkcji biowęgla, który jest stosowany jako paliwo lub jako środek poprawiający jakość gleby. W pirolizie średniotemperaturowej temperatura jest wystarczająco wysoka, aby zwiększyć produkcję płynnych produktów, takich jak bioolej, który znajduje zastosowanie jako biopaliwa. Piroliza wysokotemperaturowa maksymalizuje produkcję gazów, które mogą być wykorzystane jako źródło energii (Makwana i in. 2023).
2. **Czas ogrzewania próbki** w komorze, czyli szybkość narastania temperatury, jest jednym z fundamentalnych parametrów w procesie pirolizy, decydującym o rodzaju i efektywności procesu. Zasadniczo można wyróżnić pirolizę powolną i szybką, gdzie szybkość narastania temperatury wynosi odpowiednio dla wolnej pirolizy od 0,1 do 10°C·min<sup>-1</sup>, i dla pirolizy szybkiej od 10 do nawet 12 000°C·min<sup>-1</sup> w przypadku pirolizy błyskawicznej. Zazwyczaj szybka piroliza stosowana jest przy zastosowaniu wyższych temperatur. Przy szybkiej pirolizie wymagane są bezwzględne warunki beztlenowe, z kolei przy powolnej pirolizie możliwe jest zaakceptowanie warunków o ograniczonej dostępności tlenu (Tan i in. 2021). Im wyższa temperatura ogrzewania próbki w jednostce czasu, tym więcej produktów lotnych i płynnych. Należy zaznaczyć, że produkty lotne powstają zarówno w procesie pirolizy szybkiej jak i wolnej, różnią się jedynie udziały tego produktu. Reakcje przegrupowania tworzące bardziej stabilną matrycę występują podczas pirolizy wolnej, natomiast podczas pirolizy szybkiej dochodzi do zerwania wielu wiązań chemicznych jednocześnie, zanim nastąpi reakcja przegrupowania. Korzystnie jest, gdy lotne substancje powstające podczas procesu przebywają jak najkrócej w komorze w celu uzyskania wysokiej jakości produktu. Szybka piroliza wymaga dość małej granulacji cząstek substratu ze względu na szybszy transfer ciepła (Collard i Blin 2014).

3. **Czas trwania procesu**, czyli czas przebywania substratu w komorze termicznej. Jest to istotny element, ponieważ decyduje o występowaniu reakcji wtórnych pirolizy. Reakcje te mogą prowadzić do rozkładu produktów pierwotnych na bardziej złożone związki chemiczne, a także do ich polimeryzacji lub krakingu (Werle 2021). Reakcje wtórne są często odpowiedzialne za zmianę właściwości fizykochemicznych produktów, jak na przykład zwiększenie lepkości produktów płynnych czy zmianę struktury biowęgla. Podczas procesu pirolizy w komorze termicznej mogą występować różne ścieżki reakcji wraz z uwalnianiem części lotnych. Szybkość i skuteczność tego procesu zależą od czasu retencji. Dłuższy czas retencji sprzyja wyższemu stopniu zagęszczenia energii w biowęglu. To zjawisko jest wynikiem stopniowego uszczelniania struktury węglowej, co zwiększa jego kaloryczność i stabilność chemiczną (Tan i in. 2021).
4. **Katalizator**, który ma bezpośredni wpływ na ścieżki poszczególnych reakcji, powodując ich zahamowanie lub przyspieszenie podczas procesu pirolizy. Katalizatory mogą zmieniać preferowane ścieżki reakcji chemicznych podczas procesu. Poprzez obniżenie energii aktywacji, katalizatory umożliwiają przeprowadzenie reakcji, które w normalnych warunkach mogłyby nie wystąpić, lub byłyby mało efektywne. Katalizatory mogą także hamować niektóre reakcje, które prowadzą do degradacji produktów lub powstawania niepożądanych związków. Na przykład, mogą zmniejszać ilość substancji smolistych, co jest korzystne dla jakości otrzymanych produktów. Katalizatory mogą znacznie przyspieszać reakcje chemiczne, skracając czas potrzebny na przetworzenie biomasy i zwiększając wydajność całego procesu. Jednym z kluczowych aspektów zastosowania katalizatorów jest możliwość uzyskania bardzo selektywnych produktów (Tan i in. 2021).
5. **Ciśnienie** panujące w komorze jest kolejnym istotnym elementem w procesie pirolizy. Wyróżnić można pirolizę odbywającą się w warunkach ciśnienia atmosferycznego, pirolizę podciśnieniem czy nadciśnieniem (Rasaq i in. 2021). Piroliza atmosferyczna jest to metoda, w której proces pirolizy odbywa się w ciśnieniu równym ciśnieniu atmosferycznemu. Jest to najczęściej stosowana forma pirolizy ze względu na prostotę urządzeń i mniejsze wymagania techniczne w porównaniu do pirolizy pod ciśnieniem (Matyjewicz i in. 2020). Piroliza atmosferyczna jest efektywna w przetwarzaniu różnorodnych typów biomasy i jest szeroko stosowana na skalę przemysłową. Piroliza podciśnieniowa odbywa się w warunkach ciśnienia niższego niż atmosferyczne. Zastosowanie podciśnienia może prowadzić do lepszej kontroli procesu pirolizy oraz zwiększa efektywność termiczną procesu. Podciśnienie pomaga w zmniejszeniu temperatury pirolizy, co jest korzystne dla ochrony delikatnych struktur chemicznych w produktach pirolizy, takich jak produkty płynne. Ponadto, zastosowanie podciśnienia pozwala na lepsze odzyskiwanie i kondensację lotnych produktów pirolizy. Najpowszechniej stosowanym ciśnieniem jest atmosferyczne, jednak odnotowuje się coraz

większe zainteresowanie prowadzenia procesu pirolizy biomasy pod ciśnieniem (Lewandowski, Ryms, i Kosakowski 2020).

### 1.2.3. Przemiany składników biomasy w trakcie pirolizy

Podczas procesu pirolizy dochodzi do różnych reakcji, w tym między gazami a produktami stałymi w postaci biowęgla. Pary powstające na początku procesu ulegają dalszym reakcjom prowadzącym do powstania sadzy, która podlega zmianom w wyniku zarówno powolnego, jak i szybkiego procesu pirolizy. Metale alkaliczne pełnią rolę katalizatora, zwiększając wydajność produkcji biowęgla, a zawartość substancji mineralnej ma wpływ na właściwości zapłonowe substratu (Stelmach 2019). Większość reakcji podczas procesu pirolizy jest endotermiczna. Proces pirolizy można przedstawić za pomocą uproszczonej reakcji (Kodera i Kaiho 2016):



W przypadku pirolizy zachodzą różne reakcje chemiczne w zależności od zakresu temperatur. W temperaturze od 100 do 200°C dochodzi do suszenia termicznego i odszczepienia wody, które są procesami fizycznymi. Przy temperaturze 250°C występuje redukcja, oddzielenie wody chemicznej i dwutlenku węgla, depolimeryzacja oraz rozpoczyna się wydzielanie siarkowodoru. W temperaturze 340°C następuje przerwanie wiązań alifatycznych oraz początek oddzielania się metanu i innych związków chemicznych, a przy 380°C zaczyna się faza pirolizy. Rozpad wiązań węgiel-tlen i węgiel-azot następuje w temperaturze 400°C, a między 400 a 600°C następuje przekształcanie się związków bitumicznych w olej wytłewny lub smołę wytłewną. W temperaturze 600°C dochodzi do krakingu związków bitumicznych do odpornych na wyższe temperatury związków chemicznych. Dodatkowo w procesie pirolizy zachodzą różne przemiany związane z ligniną, celulozą i hemicelulozą (Pietras 2017).

Pod wpływem temperatury lignina ulega szeregowi reakcji chemicznych prowadzących do jej rozkładu i przemiany strukturalnej. W zakresie temperatur od 200 do 450°C dominuje główny etap konwersji ligniny, gdzie dochodzi do szybkiego rozkładu, z największą szybkością między 360 a 400°C. Reakcje te powodują uwalnianie związków lotnych, głównie poprzez niestabilność łańcuchów propylowych oraz pewnych wiązań między jednostkami monomerów i podstawników metoksyłu w pierścieniach aromatycznych. Następnie, w wyniku procesu termicznego, dochodzi do przegrupowania szkieletu węgla ligniny w strukturę aromatyczną o wielopierścieniowej budowie. Gazy lotne uwalniane w wyniku tych reakcji są przeważnie niewielkimi gazami niekondensującymi. W atmosferze obojętnej pierścienie benzenowe, które są produktem procesu termicznego, stają się bardzo stabilne, co prowadzi do tendencji wzrostu ich stężenia w pozostałości ligninowej w trakcie reakcji (Collard i Blin 2014). Warto zauważyć, że większość pierścieni aromatycznych, które tworzą węgiel, już istnieje w ligninie, co ułatwia zrozumienie zjawisk zachodzących podczas procesu. Ewolucja składu podstawników pierścieni aromatycznych wraz ze wzrostem temperatury jest również badana, co pozwala na śledzenie zmian struktury

pierścieni aromatycznych w pozostałości ligninowej oraz w lotnych związkach aromatycznych, które mogą być uwolnione w tym zakresie temperatur (Tribot i in. 2019).

Pod wpływem temperatury celuloza przechodzi przez szereg reakcji chemicznych, szczególnie istotnych w niektórych zakresach temperatur. Główny etap konwersji celulozy następuje między 300 a 390°C, gdzie obserwuje się największą szybkość rozkładu, zazwyczaj między 330 a 370°C. W tym zakresie większość wydzielonych produktów to skondensowane związki organiczne, których całkowita wydajność może przekraczać 70% masy. Powyżej 400°C pozostałość celulozy staje się coraz bardziej aromatyczna. W trakcie tych procesów zachodzi również uwolnienie lotnych związków organicznych, które obejmują różnorodne substancje, takie jak aldehydy, ketony, alkohole, kwasy karboksylowe oraz inne związki organiczne. Te związki są wydzielane podczas każdego etapu konwersji celulozy, a ich skład i liczba mogą zmieniać się wraz ze wzrostem temperatury i postępem reakcji (Collard i Blin 2014). W miarę wzrostu temperatury, reakcje chemiczne wpływają na skład produktów konwersji celulozy i ich właściwości chemiczne. W niższych temperaturach procesy depolimeryzacji powodują wydzielanie lekkich lotnych związków, co wpływa na szybkość spalania i produkcję gazów. Powyżej określonego progu temperaturowego, związki kondensują, a wydajność energii uzyskiwanej z procesu pirolizy rośnie, umożliwiając wydobycie gazów palnych. Te złożone przemiany strukturalne są kluczowe dla zrozumienia efektywności procesów termochemicznych oraz możliwości ich optymalizacji (Mirowski i in. 2018).

Hemiceluloza, pomimo złożoności swojego składu, podlega głównej konwersji w zakresie temperatur od 200 do 350°C. Utrata masy osiąga maksimum w okolicach 310°C, z widocznym szczytem w temperaturze około 260°C. Konwersja ksylanu, jednego z głównych składników hemicelulozy, wykazuje dwa szczyty w okolicach 230 i 290°C, co sugeruje przemieszczenie maksimum w stosunku do glukomannanu o około 20–30°C. W trakcie konwersji hemicelulozy, lotne związki organiczne są uwalniane, obejmując różnorodne substancje, takie jak aldehydy, ketony, alkohole, kwasy karboksylowe oraz inne związki organiczne. Reakcje termiczne prowadzą do przegrupowania pozostałości, zwłaszcza w procesie powyżej 350°C (Collard i Blin 2014). W porównaniu z celulozą, hemiceluloza wykazuje wyższą wydajność węgla, co wynika m.in. z obecności minerałów katalizujących proces oraz różnic w stabilności termicznej i krystaliczności składników. Dodatkowo reakcje przegrupowania w fazie amorficznej polisacharydu mogą promować wydajność węgla, co zostało zaobserwowane również w przypadku pirolizy celulozy. Hemiceluloza odgrywa istotną rolę w kontekście procesów pirolitycznych ze względu na swoje unikalne właściwości termiczne. Jej złożony skład i struktura umożliwiają bardziej efektywną produkcję węgla w porównaniu do celulozy (Reyes i in. 2021).

### 1.3. Biowęgiel

#### 1.3.1. Klasyfikacja biowęgla

Biowęgiel jest szerszym pojęciem niż toryfikat, biowęgiel produkowany jest w zakresie temperatur od 320 do 700°C. W przeciwieństwie do procesu pirolizy, toryfikacja odbywa się w niższych temperaturach, zazwyczaj w zakresie 200-320°C, co skupia się na zwiększeniu kaloryczności biomasy przy jednoczesnym zachowaniu większej części jej pierwotnej masy i struktury. Rozpiętość temperatur w procesie produkcji biowęgla pozwala na szerokie spektrum zastosowań, od energetycznych po rolnicze, co czyni go bardziej wszechstronnym w porównaniu do bardziej specjalistycznie zorientowanego toryfikatu (Wichliński 2022).

Zgodnie z krajowym prawodawstwem *biowęgiel to wysokoenergetyczne paliwo stałe o wartości opalowej nie mniejszej niż 21 GJ·t<sup>-1</sup> wytworzone w procesie termicznego przetwarzania stałych substancji pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, ulegających biodegradacji, przy czym proces ten przebiega w temperaturze 320–700°C w atmosferze beztlenowej lub przy znacznym niedoborze tlenu i przy ciśnieniu bliskim atmosferycznemu bez użycia katalizatorów oraz substancji obcych* (Dz. U. z 2023 r. poz. 1436). Produktem procesu toryfikacji jest *toryfikat - wysokoenergetyczne paliwo stałe o wartości opalowej nie mniejszej niż 21 GJ·t<sup>-1</sup> wytworzone w procesie termicznego przetwarzania stałych substancji pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, ulegających biodegradacji przy czym proces ten przebiega w temperaturze pomiędzy 200–320°C w atmosferze beztlenowej lub przy znacznym niedoborze tlenu i przy ciśnieniu bliskim atmosferycznemu bez użycia katalizatorów oraz substancji obcych* (Dz. U. z 2023 r. poz. 1436).

Światowe klasyfikacje biowęgla obejmują między innymi International Biochar Initiative (IBI), European Biochar Certificate (EBC), British Biochar Foundation, American Biochar Council (ABC) oraz standardy opracowywane przez International Organization for Standardization (ISO) (Malińska 2015). IBI definiuje biowęgiel jako drobnoziarnisty karbonizat o wysokiej zawartości węgla organicznego i o nieznacznej podatności na degradację, otrzymywany w procesie pirolizy biomasy i odpadów biodegradowalnych. IBI zajmuje się opracowywaniem standardów i zaleceń dotyczących produkcji, jakości i zastosowań biowęgla na całym świecie. EBC to certyfikat stosowany w Europie, który zapewnia zgodność z wyznaczonymi standardami jakościowymi, podobnie jak certyfikaty jakości biowęgla opracowywane przez British Biochar Foundation w Wielkiej Brytanii (Bednik 2022). ABC promuje i opracowuje standardy dla biowęgla na rynku amerykańskim. Niektóre standardy mogą być również opracowywane przez ISO, co zapewnia ich globalne uznawanie i zgodność z międzynarodowymi wymogami. Te klasyfikacje i certyfikaty są istotne dla zapewnienia jakości, zgodności ze środowiskowymi standardami oraz promowania wykorzystania biowęgla na całym świecie. Szczególną uwagę obecnie przywiązuje się do uwalniania lotnych związków organicznych z biowęgla. Konkretnie limity dotyczące zawartości lotnych związków organicznych w biowęglu mogą być różne w zależności od standardów i wytycznych opracowanych przez poszczególne organizacje. Rzeczywiste limity mogą być

określane przez poszczególne kraje lub regiony na podstawie obowiązujących przepisów i norm (Hu i in. 2021).

### **1.3.2. Właściwości fizykochemiczne biowęgla z biomasy**

Właściwości fizykochemiczne biowęgla z biomasy odgrywają kluczową rolę w jego różnorodnych zastosowaniach. Biowęgiel, który powstaje w wyniku procesów termicznych, cechuje się unikalnymi właściwościami, które decydują o jego przydatności. Właściwości fizyczne biowęgla obejmują takie cechy jak wysoka powierzchnia właściwa, duża porowatość, oraz dobra przewodność termiczna, które wpływają na jego zdolność do adsorpcji zanieczyszczeń, zatrzymywania wody w glebie oraz regulacji temperatury w różnych zastosowaniach (Khorram i in. 2016):

1. **Powierzchnia właściwa** - biowęgiel charakteryzuje się wysokim stopniem porowatości, dzięki czemu posiada dużą powierzchnię właściwą. Ta cecha sprawia, że biowęgiel jest wyjątkowo efektywny w adsorpcji szerokiego spektrum substancji, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Zwiększa to jego przydatność jako materiału filtrującego w procesach oczyszczania wody i powietrza. Dodatkowo, duża powierzchnia właściwa biowęgla umożliwia lepsze wiązanie zanieczyszczeń oraz wspomaga retencję składników odżywczych w glebie, co jest wykorzystywane w rolnictwie do poprawy jakości gleby i wzrostu efektywności wykorzystania nawozów (Zhao i in. 2022).
2. **Porowatość** - zróżnicowana struktura porów biowęgla, obejmująca zarówno mikropory, jak i makropory, pozwala na efektywne zatrzymywanie zanieczyszczeń o różnych wielkościach cząsteczek (Speratti i in. 2017). Heterogeniczność porów umożliwia działanie jako efektywny nośnik dla mikroorganizmów w biofiltrach, co może znacznie przyczynić się do biodegradacji organicznych zanieczyszczeń. Skład chemiczny biowęgla, różniący się w zależności od rodzaju biomasy wyjściowej i warunków pirolizy, wpływa na jego selektywność w adsorpcji poszczególnych substancji, co pozwala na dostosowanie jego właściwości do konkretnych zastosowań, takich jak specyficzne procesy sorpcji metali ciężkich czy pestycydów (Speratti i in. 2017).
3. **Stabilność termiczna** - wysoka stabilność termiczna biowęgla sprawia, że jest on odporny na działanie wysokich temperatur, co jest kluczowe w zastosowaniach, gdzie biowęgiel służy jako adsorbent, katalizator, lub jest wykorzystywany w procesach wymagających ekstremalnych warunków termicznych. Ta cecha sprawia, że biowęgiel jest efektywny w stabilnych, długotrwałych aplikacjach przemysłowych, gdzie odporność na cykliczne zmiany temperatur jest niezbędna. Dzięki wysokiej stabilności termicznej, biowęgiel może również funkcjonować jako izolator termiczny w materiałach budowlanych, zwiększając efektywność energetyczną budynków. Jego termiczna stabilność połączona z możliwością chemicznej modyfikacji pozwala na dostosowanie właściwości sorpcyjnych i katalitycznych do specyficznych potrzeb,



takich jak oczyszczanie gazów spalinowych czy reakcje chemiczne wymagające precyzyjnego kontrolowania warunków reakcji (Papadopoulou i in. 2023).

4. **Stabilność chemiczna** - biowęgiel wykazuje znaczną stabilność chemiczną, co czyni go odpornym na rozkład i reakcje chemiczne w różnorodnych środowiskach. Ta właściwość jest szczególnie cenna w zastosowaniach, które wymagają długotrwałej odporności na agresywne substancje chemiczne, jak kwaśne lub zasadowe środowiska. Stabilność chemiczna biowęgla sprawia, że jest on idealnym materiałem do stosowania w procesach remediacji gleby zanieczyszczonej ciężkimi metalami i innymi toksycznymi substancjami. Biowęgiel nie reaguje łatwo z tymi zanieczyszczającymi czynnikami, a jednocześnie może je skutecznie adsorbować. Ponadto, jego odporność na chemiczne zniszczenie pozwala na wielokrotne używanie biowęgla w procesach filtracyjnych bez obawy o jego degradację, co jest ekonomicznie korzystne i sprzyja ochronie środowiska (Wiedner i in. 2013).
5. **Przewodność cieplna** - przewodność cieplna biowęgla, zależy od jego struktury i składu, umożliwia jego zastosowanie w różnych dziedzinach. Możliwość manipulacji tą właściwością przez zmianę warunków pirolizy sprawia, że biowęgiel może także służyć jako izolator w materiałach budowlanych, poprawiając ich izolacyjność termiczną i zmniejszając zużycie energii (Patwa i in. 2022). Przewodność cieplna biowęgla, w połączeniu z jego stabilnością termiczną, otwiera przed nim możliwości w zastosowaniach wymagających odporności na wysokie temperatury oraz stabilności termicznej, takich jak filtry przemysłowe czy katalizatory (Wiedner i in. 2013).
6. **Odczyn** - zasadowy odczyn biowęgla ma znaczący wpływ na środowiska, w których jest stosowany. Wysokie pH biowęgla może przyczynić się do neutralizacji kwasowych gleb, co jest szczególnie korzystne w rolnictwie, gdzie poprawa jakości gleby jest kluczowa dla zdrowego wzrostu roślin. Zasadowość biowęgla sprawia, że jest on także skutecznym materiałem w procesach oczyszczania wód, gdzie może pomagać w usuwaniu toksyn i metali ciężkich przez podwyższenie pH wody, co sprzyja ich wytrącaniu. Dodatkowo, stabilne zasadowe środowisko, które tworzy biowęgiel, może być wykorzystywane w przemyśle chemicznym i procesach przemysłowych, gdzie wymagana jest kontrola nad pH reakcji (Singh i in. 2017).
7. **Zawartość węgla** - wysoka zawartość węgla w biowęglu sprawia, że jest on wyjątkowo efektywnym adsorbentem w procesach oczyszczania środowiska. Dzięki swojej bogatej strukturze węglowej, biowęgiel potrafi wiązać i usuwać zanieczyszczenia zarówno organiczne, jak i nieorganiczne z wody i powietrza. Sprawia to, że jest on ceniony w wielu kierunkach zagospodarowania, od oczyszczania ścieków po poprawę jakości powietrza. Wysoka zawartość węgla sprawia także, że biowęgiel jest doskonałym materiałem do sekwestracji węgla, co ma kluczowe znaczenie w strategiach łagodzenia zmian klimatycznych poprzez składowanie dwutlenku węgla i innych gazów cieplarnianych (Bajpai 2016). Ponadto,

ta właściwość czyni biowęgiel atrakcyjnym jako źródło energii, ponieważ może być spalany w sposób bardziej zrównoważony niż tradycyjne paliwa. Wysoka zawartość węgla w biowęglu pozwala również na jego wykorzystanie w produkcji energii z odpadów, co stanowi alternatywę dla metod utylizacji odpadów opartych na ich składowaniu (Okolie i in. 2021).

8. **Zawartość frakcji mineralnej** - biowęgiel zawiera różne ilości frakcji mineralnej, co zależy od rodzaju biomasy użytej do jego produkcji oraz od warunków pirolizy. Frakcja mineralna w biowęglu może obejmować takie składniki jak potas, wapń, magnez i fosfor, co czyni go cennym dodatkiem do gleby, szczególnie w rolnictwie. Minerale te odgrywają kluczową rolę w dostarczaniu składników odżywczych dla roślin, wspomagając ich wzrost i zdrowie (Smółka-Danielowska 2022). Ponadto, obecność minerałów w biowęglu wpływa na jego właściwości fizykochemiczne, takie jak zdolność do adsorpcji metali ciężkich i innych zanieczyszczeń, co jest wykorzystywane w procesach remediacji gleb i oczyszczania wód. Zawartość frakcji mineralnej może również wpływać na właściwości piroelektryczne i katalityczne biowęgla, co jest istotne w aplikacjach przemysłowych, takich jak przetwarzanie chemiczne czy produkcja energii (Uliasz-Bocheńczyk 2016).
9. **Właściwości adsorpcyjne** - doskonałe właściwości adsorpcyjne biowęgla pozwalają na skuteczne usuwanie szerokiego zakresu zanieczyszczeń, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, z wody i gleby. Jego porowata struktura oraz duża powierzchnia właściwa ułatwiają adsorpcję i retencję różnych substancji, co jest wykorzystywane w oczyszczalniach ścieków, filtrach wodnych oraz w remediacji zanieczyszczonych terenów. Poprawa jakości gleby dzięki stosowaniu biowęgla obejmuje również zwiększenie jej zdolności do zatrzymywania wody i składników odżywczych, co wspiera zdrowy rozwój roślinności (Ganguly i in. 2020).
10. **Struktura aromatyczna** - biowęgiel posiada strukturę bogatą w aromatyczne pierścienie węgla, które przyczyniają się do jego wyjątkowej stabilności chemicznej i termicznej. Aromatyczne pierścienie węgla w strukturze biowęgla zwiększają jego odporność na biodegradację i chemiczne rozkłady, co sprawia, że jest to materiał długotrwały. Struktura ta sprawia również, że biowęgiel jest efektywnym adsorbentem, zdolnym do wiązania zarówno polarnych, jak i niepolarnych związków, co jest wykorzystywane w szerokim spektrum zastosowań ekologicznych i przemysłowych (Faheem i in. 2020).

Właściwości fizykochemiczne biowęgla mają istotny wpływ na bilans adsorpcji i uwalniania substancji. Ze względu na swoją porowatość i dużą powierzchnię właściwą, biowęgiel ma zdolność do skutecznego wychwytywania substancji z otoczenia poprzez proces adsorpcji. Substancje te mogą obejmować zarówno zanieczyszczenia organiczne, jak i nieorganiczne, co czyni biowęgiel przydatnym materiałem do oczyszczania wód i gazów (Cieślik 2015). Jednocześnie, biowęgiel może również wydzielać substancje, które zostały wcześniej wchłonięte. To zjawisko, znane jako desorpcja, może mieć miejsce w określonych warunkach, na przykład

podczas zmiany temperatury lub wilgotności. Istnieje ryzyko, że desorbowane substancje mogą ponownie przedostać się do otoczenia, co może prowadzić do uwalniania szkodliwych zanieczyszczeń. W praktyce, bilans adsorpcji i uwalniania substancji w biowęglu jest wynikiem złożonych interakcji pomiędzy jego właściwościami fizykochemicznymi, a warunkami otoczenia, takimi jak temperatura, wilgotność czy obecność innych substancji. W celu efektywnego wykorzystania biowęglu i minimalizacji negatywnego wpływu na środowisko, konieczne jest uwzględnienie tych czynników i odpowiednie dostosowanie procesów jego produkcji i zastosowań (Harsono i in. 2013).

### 1.3.3. Kierunki zagospodarowania biowęglu

Biowęgiel, będący termicznie przetworzoną formą biomasy, zyskuje na znaczeniu w gospodarce o obiegu zamkniętym. Jest wykorzystywany nie tylko jako magazyn węgla, ale także jako kluczowy element w rolnictwie, energetyce, budownictwie oraz technologiach ochrony środowiska (por. tab. 1).

**Tab.1.** Kierunki zagospodarowania biowęglu z podziałem na stosowane technologie oraz wdrażane

Kierunek zagospodarowania	Opis	Literatura	
<b>Wdrożone</b>	<b>sekwestracja węgla</b>	<b>zmniejszenie ilości CO<sub>2</sub> w atmosferze przez sekwestrowanie węgla w postaci dodatku do źródeł emisji</b>	<b>(Stegenta-Dąbrowska i in. 2024)</b>
	ulepszanie gleby	poprawa struktury gleby, zdolności zatrzymywania wody i składników odżywczych, pH	(Lorenz i Lal 2014)
	filtracja i rekultywacja	wykorzystanie właściwości adsorpcyjnych biowęglu do oczyszczania wody i gleby z zanieczyszczeń substytut węgla aktywnego	(Faheem i in. 2020)
	<b>wzbogacenie kompostu</b>	<b>użycie biowęglu jako dodatku do kompostu w celu poprawy zawartości składników odżywczych w kompoście</b>	<b>(Stegenta-Dąbrowska i in. 2024)</b>
	<b>produkcja energii</b>	<b>użycie biowęglu jako alternatywa dla tradycyjnych paliw kopalnych w elektrociepłowniach i procesach współspalania</b>	<b>(Syguła 2019)</b>
	produkcja materiałów budowlanych	dodatek poprawiający izolacyjność termiczną w produkcji cegieł i innych materiałów budowlanych	(Blanco-Canqui 2017)
	<b>dodatek do procesu fermentacji</b>	<b>wspomaganie mikroorganizmów w procesie fermentacji metanowej, stabilizacja procesu, poprawa jakości produktów</b>	<b>(Syguła, 2023)</b>
<b>Innowacyjne i wdrażane</b>	suplement w paszy dla zwierząt	poprawa zdrowia i efektywności trawienia u zwierząt hodowlanych przez dodawanie biowęglu do pasz	(Qomariyah i in. 2023)
	<b>produkty na bazie biowęglu</b>	<b>wykorzystanie biowęglu do tworzenia produktów, np. materiałów kompozytowych, powłok ochronnych i biodegradowalnych opakowań</b>	<b>(Syguła 2022a)</b>
	<b>uwalnianie LZO z biowęglu</b>	<b>Biowęgiel uwalnia LZO, które potencjalnie wpływają na środowisko i ludzi pracujących przy nim</b>	<b>(Syguła, i in. 2024)</b>

\*podkreślone wiersze wskazują na udział autorki pracy w tej tematyce badań  
(opracowanie własne)

Biowęgiel może być wykorzystywany jako alternatywa dla tradycyjnych paliw kopalnych w spalarniach, elektrociepłowniach oraz w procesach współspalania. Wykorzystanie biowęglu w elektrociepłowniach oraz w innych instalacjach energetycznych może przyczynić się

do zwiększenia udziału odnawialnych źródeł energii w bilansie energetycznym kraju. Ponadto, biowęgiel charakteryzuje się wyższym ciepłem spalania w porównaniu do nieprzetworzonych odpadów, co sprawia, że jest atrakcyjnym surowcem w procesach energetycznych. Proces pirolizy, który jest wykorzystywany do produkcji biowęgla, pozwala na uzyskanie stałego paliwa o niskiej wilgotności i zwiększonej gęstości energetycznej, co dodatkowo podnosi jego wartość jako surowca energetycznego (Valentin i in. 2023). Biowęgiel, dzięki swoim unikalnym właściwościom, znajduje zastosowanie nie tylko jako alternatywne paliwo, ale także jako składnik poprawiający właściwości materiałów budowlanych. Dodatkowo, użycie biowęgla jako dodatku do cegieł może przyczynić się do redukcji śladu węglowego materiałów budowlanych przez sekwestrację węgla, co jest istotne z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju i budownictwa ekologicznego (Ryłko-Polak 2022). Proces produkcji biowęgla może być używany do sekwestracji dwutlenku węgla z atmosfery poprzez przechwytywanie i trwałe zatrzymywanie węgla organicznego. Dodatkowo, zastosowanie biowęgla w glebie nie tylko sekwestruje węgiel, ale również poprawia jakość gleby, zwiększając jej zdolność do przechwytywania i zatrzymywania węgla na jeszcze dłuższy czas. Wpływa to na poprawę struktury gleby, zwiększenie jej żyzności i lepsze zatrzymywanie wody, co dodatkowo sprzyja dalszej sekwestracji węgla przez rośliny (Yaashikaa i in. 2020). Dodatek biowęgla do kompostów zwiększa ich porowatość, retencję wody i zdolność zatrzymywania składników odżywczych (Stegenta-Dąbrowska i in. 2024). Nietypowe zastosowania obejmują wykorzystanie biowęgla w produkcji biodegradowalnych opakowań. Dodanie biowęgla do bioplastików może poprawić ich właściwości barierowe, ograniczając przenikanie tlenu i wilgoci. Biowęgiel dodany do kompozytów biodegradowalnych może również przyczynić się do zwiększenia ich sztywności i wytrzymałości mechanicznej, jednocześnie utrzymując ich biodegradowalność (Faheem i in. 2020). Biowęgiel dodawany do pasz dla zwierząt może poprawiać trawienie przez adsorpcję toksyn dla przeżuwaczy jak krowy czy owce. Działa także detoksykująco, co wspomaga ogólny stan zdrowia i wzmocnienie systemu odpornościowego zwierząt. Ponadto, jego zastosowanie w diecie zwierząt może przyczynić się do redukcji emisji metanu z hodowli, wspierając działania na rzecz ochrony klimatu (Qomariyah i in. 2023). Zastosowanie kompozytów biowęglowych, jak mieszanka biowęgla i siarki (SBC), pokazuje, że takie materiały mogą zwiększać wydajność produkcji biogazu, co potwierdzają badania wykazujące wyższą stałą szybkości produkcji biogazu przy użyciu SBC (Syguła 2022a). Może być również stosowany jako adsorbent w procesach usuwania zanieczyszczeń z powietrza i wody oraz jako substytut węgla aktywnego w przemyśle (Rajapaksha i in. 2016). Wszystkie wymienione kierunki zastosowania biowęgla są zgodne z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym (ang. circular economy), które stawiają na minimalizację marnotrawstwa zasobów poprzez ich ponowne wykorzystanie oraz regenerację (Hu i in. 2021).

#### ***1.3.4. Ocena ryzyka produkcji biowęgla***

Ocena ryzyka produkcji biowęgla jest kluczowym etapem w procesie jego wytwarzania, mającym na celu zidentyfikowanie potencjalnych zagrożeń i opracowanie środków ich minimalizacji. Podczas tej oceny należy uwzględnić wiele czynników, w tym bezpieczeństwo procesu. Analiza ryzyka powinna obejmować ocenę możliwych zagrożeń dla pracowników i środowiska, takich jak uwalnianie substancji toksycznych.

Uwalnianie substancji toksycznych podczas produkcji i magazynowania biowęgla może stanowić istotne zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska. Podczas procesu produkcji biowęgla może występować uwalnianie substancji toksycznych, takich jak tlenek węgla, tlenki azotu, związki siarki, benzen, toluen, etylobenzen i ksylol, a także inne różnorodne lotne związki organiczne. W Unii Europejskiej obowiązuje dyrektywa w sprawie kontroli uwalniania lotnych związków organicznych wynikających ze składowania paliwa i jego dystrybucji z terminali do stacji paliw (Dz. Urz. WE L 365/24). Dokument ten określa sposoby kontroli oraz wymagania powstające na skutek uwalniania LZO z paliw na różnych etapach ich magazynowania czy transportu. Dokument odnosi się do paliw, które w świetle prawa UE są definiowane w odmienny sposób niż paliwa niekonwencjonalne takie jak biowęgiel. W dokumencie podkreślono, że „uwalnianie lotnych związków organicznych z systemu magazynowania i dystrybucji wynoszą około 500 000 ton rocznie, co stanowi około 5% wszystkich uwalnianych LZO w UE. Te emisje są istotnym źródłem zanieczyszczeń powietrza, szczególnie w miastach”. Jest to ważny dokument, który podkreśla konieczność monitorowania uwalniania LZO, które stanowią zagrożenie rakotwórcze i teratogenne dla ludzi oraz ujemne skutki dla środowiska.

Dokumenty referencyjne BREF (ang. Best Available Techniques Reference) dotyczą różnych aspektów działalności przemysłowej. Oprócz branżowych dokumentów BREF, istnieją również dokumenty horyzontalne, takie jak uwalnianie LZO z magazynowania, które mają znaczenie dla różnych sektorów przemysłowych. Dokument BREF dotyczący uwalniania substancji lotnych z magazynowania, zwany EFS (ang. Emissions From Storage), został opracowany zgodnie z dyrektywą w sprawie emisji przemysłowych. Dokument dotyczący najlepszych technik dotyczących uwalniania substancji lotnych z magazynowania jest istotnym dokumentem określającym sposoby zapobiegania emisji (BAT UE BREF 07.2006). W dokumencie rozdział pierwszy przedstawia ogólne informacje na temat przechowywania i obsługi materiałów niebezpiecznych. Rozdział drugi omawia klasyfikację substancji pod względem toksyczności, palności i szkodliwości dla środowiska, w tym stopień ich dyspersji. Rozdział trzeci opisuje różne metody przechowywania cieczy i gazów oraz ich potencjalne emisje z instalacji magazynowania. Rozdział czwarty zawiera informacje na temat środków kontroli uwalniania LZO, zarówno dla cieczy i gazów, jak i pyłów z magazynowania i przeładunku materiałów stałych. Rozdział piąty skupia się na wyborze i opisie najlepszych dostępnych technik (BAT), zauważając konieczność uwzględnienia warunków lokalnych i ekonomicznych.

Ostatnim dokumentem unijnym jest rozporządzenie parlamentu w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008). Celem niniejszego rozporządzenia jest zapewnienie wysokiego poziomu ochrony zdrowia ludzi i środowiska, a także swobodnego przepływu substancji, mieszanin i wyrobów. W dokumencie określono definicje takie jak: klasa zagrożenia, która oznacza charakter zagrożenia wynikające z właściwości fizycznych; zagrożenia dla zdrowia ludzkiego lub dla środowiska; kategoria zagrożenia, która oznacza podział kryteriów w każdej klasie zagrożeń określających stopień zagrożenia. W przypadku klasy zagrożenia wyróżniamy toksyczność ostrą, działania żrące czy drażniące na skórę, poważne uszkodzenia oczu, zagrożenie dla środowiska wodnego z określeniem wartości granicznych podanych w procentach objętościowych. W tabeli 2 zdefiniowano poszczególne klasy zagrożeń wraz ze zwrotami określającymi rodzaj zagrożenia wynikającego z kontaktu z substancjami LZO wskazanymi w załączniku 1 ww. dokumentu.

Toksyczność ostra odnosi się do niekorzystnych efektów zdrowotnych po jednorazowym narażeniu przez spożycie, zetknięcie za skórą lub inhalację. Działanie żrące i drażniące na skórę oraz oczy powoduje nieodwracalne uszkodzenia tkanek. Substancje uczulające mogą prowadzić do nadwrażliwości dróg oddechowych lub reakcji alergicznych na skórze. Zagrożenia takie jak działanie mutagenne, rakotwórczość oraz szkodliwy wpływ na rozrodczość, odnoszą się do wpływu na DNA, zwiększając ryzyko mutacji, nowotworów i problemów z płodnością. Inne klasy zagrożeń obejmują toksyczne działanie na narządy docelowe, toksyczność wynikającą z aspiracji oraz zagrożenia dla środowiska, w tym środowiska wodnego i warstwy ozonowej.

Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia są częścią systemu klasyfikacji i oznakowania chemikaliów, znanego jako GHS (ang. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals). System ten jest stosowany na całym świecie, aby zapewnić jednolite i zrozumiałe informacje dotyczące zagrożeń związanych z używaniem chemikaliów. Każdy zwrot H określa specyficzny rodzaj zagrożenia, jakie dany produkt chemiczny może powodować, pomagając użytkownikom chemikaliów zrozumieć ryzyka związane z ich stosowaniem i podjąć odpowiednie środki ostrożności. Toksyczność ostra odnosi się do niekorzystnych skutków zdrowotnych, które pojawiają się po jednorazowej lub krótkotrwałej ekspozycji na substancję chemiczną. Zwroty wskazujące na toksyczność ostrą obejmują: H300, H301, H302, H310, H311, H312, H330, H331, H332. Działania żrące i drażniące na skórę obejmują skutki, które powodują uszkodzenia lub podrażnienia skóry po kontakcie z substancją chemiczną. Zwroty wskazujące na toksyczność ostrą obejmują: H314, H315, H318, H319. Substancje chemiczne mogą również powodować inne rodzaje zagrożeń (H334, H317, H340, H341, H350, H351, H360, H361, H362, H370, H371, H335, H336, H372, H373, H304, H400, H410, H411, H412, H413, H059).

**Tab.2.** Klasy zagrożeń oraz zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia wynikające z właściwościowości lotnych związków organicznych na ludzi i środowisko

Klasa zagrożenia	Definicja	Zwrot wskazujący rodzaj zagrożenia
<b>toksyczność ostra</b>	są to niekorzystne skutki występujące po podaniu drogą pokarmową lub po naniesieniu na skórę jednej dawki substancji bądź mieszaniny, lub też kilku dawek w przeciągu 24 godzin	H300, H301, H302, H310, H311, H312, H330, H331, H332
<b>działania żrące/ drażniące na skórę</b>	jest to powodowanie nieodwracalnego uszkodzenia skóry; tj. widocznej martwicy naskórka sięgającej aż do skóry właściwej, powstałej	H314, H315
<b>poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy</b>	oznacza spowodowanie uszkodzenia tkanki w oku lub poważne fizyczne pogorszenie widzenia, w następstwie nałożenia badanej substancji na przednią powierzchnię oka	H318, H319
<b>działanie uczulające na drogi oddechowe lub skórę</b>	jest to substancja, która indukuje nadwrażliwość układu oddechowego w następstwie jej wdychania. substancja działająca uczulająco na skórę jest to substancja, która wywołuje reakcję alergiczną w następstwie kontaktu ze skórą	H334, H317
<b>działanie mutagenne na komórki rozrodcze</b>	dotyczy przede wszystkim substancji, które mogą spowodować mutacje w komórkach rozrodczych u ludzi, które mogą zostać przekazane potomstwu	H340, H341
<b>rakotwórczość</b>	substancja lub mieszanina substancji powodujących powstanie raka lub zwiększających częstotliwość jego występowania. substancje, które spowodowały powstanie nowotworów łagodnych i złośliwych we właściwie przeprowadzonych badaniach doświadczalnych na zwierzętach uważa się również za substancje, co do których istnieje domniemanie lub podejrzewa się, że są rakotwórcze	H350, H351
<b>działanie szkodliwe na rozrodczość</b>	obejmuje niekorzystny wpływ na funkcje rozrodcze i płodność u dorosłych osobników płci męskiej i żeńskiej oraz toksyczność rozwojową u potomstwa	H360, H361, H362
<b>działanie toksyczne na narządy docelowe</b>	działanie toksyczne na narządy docelowe określa się jako niepowodujące śmierci działanie toksyczne na narządy docelowe, wynikające z jednorazowego narażenia na działanie substancji lub mieszaniny	H370, H371, H335, H336, H372, H373
<b>zagrożenie spowodowane aspiracją</b>	kryteria te zapewniają sposób klasyfikacji substancji lub mieszanin, które mogą stwarzać zagrożenie toksycznością spowodowane aspiracją u ludzi, która rozpoczyna się w momencie wzięcia wdechu, w czasie potrzebnym na zrobienie jednego wdechu, gdy następuje utknięcie materiału powodującego zagrożenie na przecięciu górnych dróg oddechowych i przewodu pokarmowego	H304
<b>stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego</b>	toksyczność ostra dla środowiska wodnego oznacza właściwość substancji w postaci szkodliwości dla organizmu po krótkotrwałym narażeniu na jej działanie	H400, H410, H411, H412, H413
<b>stwarzające zagrożenie dla warstwy ozonowej</b>	substancja stwarzająca zagrożenie dla warstwy ozonowej oznacza substancję, która na podstawie dostępnych dowodów dotyczących jej właściwości oraz jej przewidywanego i obserwowanego losu środowiskowego i zachowania może stwarzać zagrożenie dla warstwy ozonowej	H059

opracowanie własne na podstawie (Dz. Urz. L 353/I WE NR 1272/2008)

## 1.4. Lotne związki organiczne

### 1.4.1. Klasyfikacja lotnych związków organicznych

Lotne związki organiczne (LZO) są substancjami chemicznymi, które łatwo przechodzą w postać pary lub gazu. Charakteryzują się wysoką prężnością par i rozpuszczalnością w wodzie. Ich temperatura wrzenia mieści się zazwyczaj w zakresie 50–250°C w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Te substancje mogą mieć zarówno pochodzenie antropogeniczne, jak i naturalne. Większość LZO w atmosferze pochodzi z uwalniania naturalnych, zwanych biogennymi, emitowanych przez rośliny, zwierzęta lub mikroorganizmy. Uwalnianie LZO ma istotny wpływ na środowisko, zwłaszcza w kontekście zmian klimatycznych, które mogą prowadzić do zwiększenia uwalniania LZO z roślin. Źródła antropogeniczne emitują rocznie około 142 mln ton LZO, głównie poprzez wykorzystanie paliw, stosowanie rozpuszczalników, biopaliwa oraz spalanie biomasy (Goldstein i Galbally 2007). Niektóre LZO są szkodliwe dla zdrowia i środowiska, zwłaszcza gdy stanowią uboczne produkty procesów przemysłowych. W połączeniu ze światłem słonecznym mogą one wywoływać mgłę znaną jako smog fotochemiczny (Stepnowski i in. 2010b). Można wyszczególnić parę grup LZO wraz z najpowszechniej występującymi substancjami (por. tab. 3). Tabela przedstawia klasyfikację LZO wraz z przykładami należącymi do każdej grupy. Związki te są podzielone na kilka kategorii w zależności od ich struktury chemicznej.

**Tab.3.** Podział związków organicznych na grupy wraz z najpowszechniejszymi substancjami

Grupa związków	Przykłady lotnych związków organicznych
węglowodory alifatyczne	alkany, alkeny, alkiny, np. etan, etylen, acetylen, izobutan
węglowodory pierścieniowe*	cykloalkany
węglowodory aromatyczne*	benzen, toluen, etylobenzen, ksylen
węglowodory chlorowcowane*	chlorometan, trichloroetan
węglowodory nitrowane*	nitrobenzen
alkohole i fenole	metanol, etanol, propanole, butanole, fenol, krezole
karbonyłowe pochodne	formaldehyd, acetaldehyd, akroleina, aceton
kwasy karboksylowe i estry	kw. mrówkowy, octowy, masłowy, octan etylu
heterocykliczne związki organiczne	indol, skatol, pirydyna
alifatyczne związki siarki	merkaptany
aminy alifatyczne	trietyloamina
aminy aromatyczne	anilina

\*grupy związków, w których występują substancje potencjalnie niebezpieczne dla środowiska i ludzi  
opracowanie własne na podstawie: (KOBiZE 2012; Szczurek i Maciejewska 2013; Araya i in. 2019)

Wśród wymienionych kategorii LZO, węglowodory chlorowcowane są znane z wysokiej toksyczności, mogą powodować różnorodne problemy zdrowotne, w tym zaburzenia neurologiczne i raka (KOBiZE 2012). Z kolei węglowodory aromatyczne takie jak benzen i toluen są jednymi z najbardziej powszechnie występujących zanieczyszczeń w środowisku, szczególnie w obszarach miejskich i przemysłowych, gdzie są emitowane głównie przez spaliny samochodowe i różne procesy przemysłowe. Alkohole, takie jak metanol i etanol, również często pojawiają się w środowisku, przede wszystkim ze względu na ich szerokie zastosowanie w przemyśle



i stosunkowo niską toksyczność w porównaniu do innych LZO (Szczurek i Maciejewska 2013, Araya i in. 2019).

W Unii Europejskiej istnieje kilka definicji lotnych związków organicznych; LZO to jakikolwiek związek organiczny o początkowej temperaturze wrzenia mniejszej lub równej 250°C mierzonej pod standardowym ciśnieniem 101,3 kPa (Dz. Urz. WE L 143 2004/42/WE); LZO to każdy związek organiczny oraz frakcja kreozytu, które w temperaturze 293,15 K mają prężność par nie mniejszą niż 0,01 kPa, względnie posiadające analogiczną lotność w szczególnych warunkach użytkowania (Dz. Urz. WE L 334/17 2010/75/UE). Przytoczone wyżej definicje stosują różne kryteria kwalifikacji substancji do tej grupy, co może powodować problemy z jednoznacznym zakwalifikowaniem poszczególnych substancji do grupy LZO. Terminologia amerykańska definiuje LZO jako dowolny związek węgla uczestniczący w atmosferycznych reakcjach fotochemicznych, z wyjątkiem tlenku węgla, dwutlenku węgla, kwasu węglowego, węglików lub węglanów metali i węglanu amonu, które zostały określone jako posiadające znikomą reaktywność przez Agencję Ochrony Środowiska (www1). LZO to organiczne związki chemiczne, których skład umożliwia ich odparowanie w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia w pomieszczeniach zamkniętych. Jest to ogólna definicja LZO stosowana w literaturze naukowej, zgodna z definicją stosowaną w odniesieniu do jakości powietrza w pomieszczeniach zamkniętych. Ponieważ lotność związku jest na ogół tym wyższa, im niższa jest jego temperatura wrzenia, lotność związków organicznych jest czasami definiowana i klasyfikowana według ich temperatur wrzenia (Buss i Mašek 2016). Należy zaznaczyć, że w terminologii europejskiej stosowana jest temperatura wrzenia, a nie zmienność. Światowa Organizacja Zdrowia (ang. World Health Organization, WHO) klasyfikuje zanieczyszczenia organiczne w pomieszczeniach jako bardzo lotne (ang. very volatile organic compounds, VVOC), lotne (LZO) oraz półlotne (ang. semi-volatile organic compounds, SVOC) związki organiczne (por. tab. 4) (www2).

**Tab.4.** Klasy lotności związków organicznych wraz z temperaturami wrzenia

Klasa	Temperatury wrzenia, °C	Przykładowe związki
bardzo lotne związki organiczne	<0 do 50-100	propan, butan, chlorek metylu
lotne związki organiczne	50-100 do 240-260	formaldehyd, d-limonen, toluen, aceton, etanol (alkohol etylowy) 2-propanol (alkohol izopropylowy), heksanal
półlotne związki organiczne	240-260 do 380-400	pestycydy (ddt, chlordan, plastyfikatory (ftalany), środki zmniejszające palność (pcb, pbb)

*opracowanie własne na podstawie (www1, www2)*

Im wyższa lotność, czyli im niższa temperatura wrzenia, tym większe prawdopodobieństwo, że związek chemiczny zostanie uwolniony z produktu lub powierzchni do atmosfery. Bardzo lotne substancje organiczne są tak ulotne, że są trudne do zmierzenia i występują głównie w postaci gazów w powietrzu, a nie w materiale lub na powierzchniach. Z kolei substancje mniej lotne obecne w powietrzu stanowią znacznie mniejszą część wszystkich substancji obecnych

w zamkniętych pomieszczeniach, gdzie większość z nich występuje w postaci ciał stałych lub cieczy, lub na różnych powierzchniach (Buss i Mašek 2016).

#### 1.4.2. Metody identyfikacji lotnych związków organicznych

Chromatografia jest najczęściej stosowanym instrumentem chemii analitycznej. Za pomocą chromatografii można identyfikować składniki mieszanin: polarne, niepolarne, obojętne, zasadowe, kwasowe, organiczne, nieorganiczne monomery, polimery. Warto zaznaczyć, że techniki chromatograficzne posiadają stosunkowo małą zdolność identyfikacji rozdzielonych składników mieszaniny. Wynikiem tego jest łączenie technik chromatografii z technikami detekcji, np. spektroskopowymi, zwiększając możliwości identyfikacyjne składników mieszaniny (Witkiewicz i Wardencki 2023).

Chromatografia jest fizykochemiczną metodą polegającą na rozdzielaniu mieszanin w wyniku ich podziału między fazę ruchomą, a fazę nieruchomą. Proces ten opiera się na różnicach w skłonności poszczególnych składników mieszanki do tworzenia silniejszych połączeń, z którąś z tych faz (por. rys. 6) (Michalski 2014).



**Rys.6.** Metody analizy mieszanin fazy ruchomej i nieruchomej za pomocą chromatografii  
*opracowanie własne na podstawie (Michalski 2014; Witkiewicz i Wardencki 2023)*

W zależności od właściwości fizykochemicznych próbki, należy zastosować odpowiednią metodę chromatograficzną. Każda metoda chromatograficzna rozpoczyna się od separacji analizowanej mieszanki, po czym następuje detekcja i identyfikacja poszczególnych komponentów. Podstawowy sprzęt do analiz składa się z trzech głównych elementów. Pierwszym z nich jest piec chromatograficzny, w którym zachodzi separacja składników. Właśnie w tym miejscu znajduje się kolumna chromatograficzna, przez którą przechodzi próbka badawcza. Kolejnym elementem jest detektor, który lokalizuje składniki mieszaniny, zazwyczaj kolejnym elementem jest spektrofotometr sprzężony ze sprzętem chromatograficznym. Takie połączenie umożliwi dokładniejszą analizę mieszanin badawczych. Należy zaznaczyć, że wszystkie te elementy można łączyć w zależności od potrzeb analitycznych (Stepnowski i in. 2010a). W kolumnie chromatograficznej zachodzi rozdzielanie mieszanin jednorodnych pomiędzy dwie fazy układu chromatograficznego: nieruchomą stacjonarną oraz ruchomą poruszającą się wzdłuż fazy stacjonarnej. Składniki tej mieszaniny są w różny sposób rozdzielane pomiędzy dwie fazy oraz są przenoszone przez fazę ruchomą z różną prędkością. Istotnym elementem w procesie rozdzielania jest oddziaływanie pomiędzy składnikami mieszaniny, a fazami. Różnica pomiędzy

tymi oddziaływaniami w dwóch fazach polega na kinetycznym ruchu cząstek bądź ich bezruchu. W zależności od wyboru czynnika w fazie ruchomej czy nieruchomej będziemy mieli różnego rodzaju metody separacji w chromatografii. Fazą ruchomą może być gaz (chromatografia gazowa GC), ciecz (chromatografia cieczowa LC) oraz płyn w stanie nadkrytycznym (chromatografia nadkrytyczna SFC). Z kolei fazą nieruchomą może być ciało stałe, film cieczy na ciele stałym czy ciecz (Michalski 2014).

1. **Chromatografia nadkrytyczna (SFC)** wykorzystuje płyn nadkrytyczny jako fazę ruchomą. Płyny nadkrytyczne, takie CO<sub>2</sub> w stanie nadkrytycznym, łączą właściwości gazów i cieczy, co umożliwia im efektywne przenikanie przez stałe materiały oraz rozpuszczanie związków. Dzięki tym właściwościom, SFC jest wyjątkowo efektywna w separacji związków chemicznych, szczególnie tych trudno rozdzielnych w tradycyjnej chromatografii cieczowej czy gazowej. SFC często używa CO<sub>2</sub>, który jest tani i łatwo dostępny. Ponadto, procesy te często działają przy niższych temperaturach niż GC. Procesy SFC mogą być znacznie szybsze niż tradycyjne metody HPLC (wysokosprawna chromatografia cieczowa, ang. high-performance liquid chromatography), dzięki lepszej dyfuzji i niższym lepkościom płynów nadkrytycznych.
2. **Chromatografia cieczowa (LC)** technika ta wykorzystuje ciecz jako fazę ruchomą, która przepływa przez kolumnę zawierającą fazę nieruchomą. LC jest niezwykle wszechstronna i pozwala na analizę szerokiego zakresu związków, od małych molekuł organicznych po duże molekuły. Ze względu na swoją wysoką czułość i dokładność, chromatografia cieczowa znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach, w tym w farmacji, biotechnologii i kontroli jakości żywności.
3. **Chromatografia gazowa (GC)** faza ruchoma to gaz i jest to zazwyczaj hel lub azot, który przepływa przez kolumnę chromatograficzną zawierającą fazę stacjonarną. Ta technika jest wysoce efektywna w rozdzielaniu składników na podstawie ich lotności i zdolności do adsorpcji. GC jest szeroko stosowana w przemyśle petrochemicznym, ochronie środowiska, toksykologii oraz w badaniach spożywczych. Do najczęściej wykorzystywanych detektorów w GC należą detektor jonizacji płomieniowej (FID) i spektrometria masowa (MS). Chromatografia gazowa GC jest najpowszechniej stosowaną metodą identyfikacji, ponieważ pozwala na identyfikację 20% związków chemicznych spośród ponad 100 mln zarejestrowanych w bazie CAS (ang. *Chemical Abstract Service*).
4. **Chromatografia adsorpcyjna** polega na rozdzielaniu związków na podstawie ich zdolności do adsorpcji na powierzchni fazy stacjonarnej. Technika ta jest często stosowana do oczyszczania i preparatyki związków organicznych. Faza stacjonarna może być wykonana z różnych materiałów adsorpcyjnych, takich jak węgiel aktywny lub krzemionka. Chromatografia adsorpcyjna znajduje zastosowanie w laboratoriach badawczych

oraz przemyśle chemicznym i farmaceutycznym. Ta metoda jest ceniona za swoją prostotę, niskie koszty i efektywność w separacji szerokiego zakresu związków.

5. **Chromatografia podziałowa** to technika, w której związki chemiczne są rozdzielane na podstawie różnic w ich rozpuszczalności między dwiema nierozpuszczalnymi w sobie fazami. Ta metoda jest szczególnie przydatna w analizie związków o niskiej odporności termicznej, które mogłyby ulec degradacji podczas stosowania metod bazujących na wysokich temperaturach. Chromatografia podziałowa jest stosowana w biochemii do analizy lipidów. Metoda ta umożliwia skuteczne oddzielanie związków o podobnych właściwościach fizycznochemicznych.
6. **Chromatografia jonowymienna** to technika separacji molekuł na podstawie ich ładunku jonowego. Wykorzystuje materiały, które posiadają na swojej powierzchni ładunki zdolne do przyciągania i wymiany jonów przeciwnie naładowanych. Jest to metoda szczególnie przydatna w separacji związków polarnych, takich jak aminokwasy, peptydy, białka, a także w analizie wody i monitoringu zanieczyszczeń środowiskowych. W chromatografii jonowymiennnej zastosowanie znajdują różne rodzaje żywic jonowymiennych, które można dobrać zależnie od rodzaju i właściwości analizowanych jonów. Technika ta umożliwia nie tylko efektywną separację, ale również oczyszczanie i koncentrowanie próbek. Chromatografia jonowymienna jest szeroko stosowana w przemyśle biotechnologicznym, farmaceutycznym oraz w badaniach biochemicznych, gdzie kluczowe jest rozdzielanie składników o wysokiej czystości.
7. **Chromatografia żelowa** jest techniką, która rozdziela cząsteczki na podstawie ich rozmiaru i kształtu, a nie interakcji chemicznych z fazą stacjonarną. W tej metodzie mniejsze molekuly są w stanie wnikać w porowatą strukturę używanych żeli, co opóźnia ich przepłukanie, podczas gdy większe cząsteczki są oddzielane szybciej. Jest to szczególnie przydatne do analizy dużych molekuł, takich jak białka, polisacharydy czy kwasy nukleinowe, umożliwiając określenie ich masy molekularnej i czystości. Chromatografia żelowa jest szeroko stosowana w biochemii i biologii molekularnej do oczyszczania białek oraz do badań nad ich strukturą i funkcjami (Michalski 2014).

Kolejnym elementem znajdującym się na wyjściu z kolumny jest detektor, który rejestruje różnice określonych właściwości fizycznochemicznych. Detektory zazwyczaj reagują na jedną ze zmian we właściwościach fizycznochemicznych (w fazie ruchomej eluowanego składnika mieszaniny). Gdyby było więcej takich sygnałów po zmianie paru właściwości, wtedy analiza byłaby ciężka do odczytania i samej interpretacji. Sygnał z detektora zazwyczaj jest zapisywany w formie chromatogramu. Detektor określa występowanie poszczególnych substancji w mieszaninie, jednak do dokładniejszej analizy poszczególnych składników niezbędne jest połączenie detektora ze spektrofotometrią (Witkiewicz i Wardencki 2023).

Najszerzym podziałem detektorów są detektory całkowite i różniczkowe. Różnica pomiędzy nimi polega na tym, że detektory całkowite akumulują całkowite stężenie próbki, a różniczkowe chwilowe stężenie składnika w eluencie. Detektory można podzielić na wiele grup jednak najpowszechniejszy jest podział na uniwersalne oraz selektywne. Detektory uniwersalne to detektory TCD i FID. TCD (ang. Thermal Conductivity Detector) wykrywa każdy rodzaj związku na podstawie jego zdolności do zmiany przewodności cieplnej gazu nośnego. Natomiast FID (ang. Flame Ionization Detector) reaguje na większość związków organicznych, dając sygnał proporcjonalny do liczby atomów węgla. Detektory selektywne to w pierwszej kolejności detektor fotometryczny płomieniowy FPD (ang. Flame Photometric Detector), który selekcjonuje siarkę lub fosfor w związkach organicznych. Kolejny to detektor chemiluminescencji siarki SCLD (ang. Sulfur Chemiluminescence Detector), wysoce selektywny dla siarki. Następnym detektorem jest detektor jonizacji termicznej TID (ang. Thermal Ionization Detector), wysoce selektywny, stosowany np. w analizie pestycydów. Detektor selektywny ECD (ang. Electron Capture Detector) jest wyjątkowo czuły na związki zawierające halogeny. Detektor argonowy ArD (ang. Argon Detector) specjalizuje się w wykrywaniu konkretnych rodzajów związków z wyłączeniem gazów trwałych. Detektor jonizacji helowej HeID (ang. Helium Ionization Detector) charakteryzuje się wysoką czułością i może służyć do oznaczania śladowych ilości zanieczyszczeń. Detektor fotojonizacji PID (ang. Photoionization Detector) wykrywa związki zdolne do absorpcji promieni UV i ich jonizacji. Detektor jonizacji wyładowczej DID (ang. Discharge Ionization Detector) używany do detekcji szerokiego zakresu związków organicznych i nieorganicznych jest dość uniwersalny i wysokoczuły. Kolejny to detektor ultrafioletu próżniowego VUV (ang. Vacuum Ultraviolet Detector), który ma możliwość detekcji i analizy różnorodnych związków, w tym tych trudno dostępnych dla innych detektorów. Ostatnim detektorem jest detektor jonizacji wyładowczej bariery BID (ang. Barrier Ionization Discharge Detector), który jest znany ze swojej wyjątkowej zdolności do detekcji niskich stężeń związków, włączając te trudne do wykrycia innymi technikami detekcyjnymi (Witkiewicz i Wardencki 2023).

Po detekcji zidentyfikowane piki są analizowane przy użyciu jednej lub więcej technik spektrometrycznych. Te metody pozwalają na dalszą analizę chemiczną, dostarczając informacji o strukturze molekularnej, masie, wzorcach absorpcji światła i innych charakterystycznych cechach związków. To umożliwia dokładne zidentyfikowanie co konkretnie zostało wykryte. Możemy wyszczególnić poniższe sprzężenia chromatografii ze spektrometrią (Stepnowski i in. 2010a):

1. **Spektrometria masowa (MS)** - technika ta mierzy masę cząsteczek, analizując ich wzorce fragmentacji po jonizacji. Najczęstsze połączenie: chromatografia gazowa (GC-MS) i chromatografia cieczowa (LC-MS) dla identyfikacji i kwantyfikacji związków.
2. **Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)** - analizuje absorpcję promieniowania podczerwonego przez związki chemiczne, co ujawnia charakterystyczne

grupy funkcyjne. Najczęstsze połączenie: chromatografia cieczowa (LC-FTIR) lub gazowa (GC-FTIR).

3. **Spektrometria ruchliwości jonów (IMS)** - oddziela jony na podstawie ich mobilności w polu elektrycznym, co dostarcza informacji o wielkości i kształcie cząsteczek. Najczęstsze połączenie: chromatografia cieczowa (LC-IMS-MS).
4. **Absorpcyjna spektrometria atomowa (AES)** - analizuje promieniowanie emitowane przez atomy wzbudzone w wyniku wysokotemperaturowej plazmy. Najczęstsze połączenie: chromatografia cieczowa (LC-AES) lub gazowa (GC-AES) do analizy zawartości pierwiastków.
5. **Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)** - analizuje sygnały magnetyczne jąder atomowych w polu magnetycznym, co pozwala na dokładną identyfikację struktury związków. Najczęstsze połączenie: chromatografia cieczowa (LC-NMR) w badaniach farmaceutycznych i biochemicznych.
6. **Spektroskopia w nadfiolecie widzialnym (UV-Vis)** - mierzy absorpcję promieniowania ultrafioletowego i widzialnego przez cząsteczki, identyfikując je na podstawie charakterystycznych długości fal. Najczęstsze połączenie: chromatografia cieczowa (LC-UV-Vis) dla analizy barwników, związków aromatycznych i leków.
7. **Spektroskopia fluorescencyjna** - analizuje światło emitowane przez cząsteczki po ich wzbudzeniu, co jest bardzo czułe i specyficzne. Najczęstsze połączenie: chromatografia cieczowa (LC-FLD) dla identyfikacji związków fluorescencyjnych lub oznakowanych.
8. **Spektroskopia Ramana** - wykorzystuje rozpraszanie światła przez cząsteczki, co pozwala na ich identyfikację na podstawie charakterystycznych sygnałów Ramana. Najczęstsze połączenie: chromatografia cieczowa (LC-Raman) lub gazowa (GC-Raman) dla analizy struktury związków organicznych.
9. **Spektroskopia rentgenowska (XRF)** - mierzy promieniowanie rentgenowskie emitowane przez pierwiastki, co pozwala na ich identyfikację. Najczęstsze połączenie: chromatografia cieczowa (LC-XRF) do analizy składu pierwiastkowego.
10. **Spektroskopia atomowa (AAS)** - mierzy absorpcję promieniowania przez atomy w stanie gazowym, co umożliwia analizę pierwiastków w próbce. Najczęstsze połączenie: chromatografia cieczowa (LC-AAS) lub gazowa (GC-AAS) do analiz środowiskowych i toksykologicznych.

Najczęściej stosowaną kombinacją sprzętu analitycznego w identyfikacji lotnych związków organicznych pochodzących z materiałów stałych takich jak biowęgiel jest GC-MS. Połączenie tych dwóch technik (GC-MS) umożliwia precyzyjną identyfikację i ilościowe oznaczanie LZO w próbkach badawczych (Witkiewicz i Wardencki 2023).

### ***1.4.3. Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią masową***

Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią masową jest jedną z najpowszechniej stosowanych technik w analizie zanieczyszczeń środowiska. Układ GC-MS zwykle służy do badań mieszanin o złożonej budowie, przede wszystkim dla analiz jakościowych i ilościowych. Do identyfikacji tych składników służą biblioteki widm związków chemicznych znajdujące się na systemach komputerowych. W analizach za pomocą sprzętu GC-MS nie jest wymagane wydzielenie oraz oczyszczanie składników mieszaniny, ponieważ zasadnicze informacje pochodzą z widm masowych (Pani i Górecki 2006). Analiza lotnych związków organicznych za pomocą sprzętu GC-MS przebiega w kilku etapach. W pierwszej kolejności należy przygotować próbkę do badania, czasami jest konieczna jej ekstrakcja dla próbek ciekłych czy stałych lub koncentracja dla gazowych. W przypadku próbek ciekłych ekstrakcja polega na przeniesieniu wybranych składników z pierwotnego roztworu (matrycy próbki) do roztworu w innej cieczy, zwanej matrycą odbierającą lub wtórną. Natomiast przy analizie próbek w postaci stałej proces ekstrakcji obejmuje rozpuszczenie wybranych składników w cieczy, a następnie oddzielenie tego roztworu od reszty nierozpuszczalnych elementów matrycy (Witkiewicz i Wardnecka, 2018).

Wybór techniki ekstrakcji zależy od właściwości fizykochemicznych substancji ekstrahowanych i matrycy, a także końcowego celu stosowanego procesu. Jedną z kluczowych właściwości analitu jest jego rozpuszczalność w ekstrakcyjnej cieczy, co umożliwia przeniesienie go z matrycy pierwotnej do roztworu w innej cieczy zwanej matrycą odbierającą. Poza rozpuszczalnością, warto również uwzględnić fizyczną postać analitu, jego lotność, zdolność do sublimacji czy stabilność termiczną (Panasiuk i in. 2020). Ważnym aspektem jest także potencjał sorpcji na powierzchni. Te właściwości, razem z charakterystyką matrycy, wpływają na wybór parametrów procesu ekstrakcji, takich jak temperatura, rodzaj oddziaływań fizycznych czy intensywność mieszania. Wybór techniki ekstrakcji jest również podyktowany fizykochemicznymi właściwościami analitu i matrycy oraz zamierzonym celem analizy. Celem może być wyizolowanie pojedynczej substancji, grupy związków, czy przeprowadzenia analiz ilościowych i jakościowych (Stepnowski i in. 2010a).

Wyróżniamy wiele metod ekstrakcji substancji jednak w analizach próbek stałych za pomocą sprzętu GC-MS najczęściej stosowana jest metoda SPME (ang. Solid Phase Microextraction), czyli mikroekstrakcja do fazy stałej najczęściej w układzie statycznym (Pawliszyn, 2003). Technika mikroekstrakcji SPME wykorzystuje strzykawkę, w której znajduje się włókno z sorbentem w stalowej rurce. Uchwyt igły pozwala na ustawienie włókna zarówno wewnątrz rurki, jak i na zewnątrz. Podczas ekstrakcji włókno może być zanurzone bezpośrednio w próbce ciekłej, co określane jest jako bezpośrednie zanurzenie (ang. direct immersion, DI-SPME), lub może być umieszczone w fazie gazowej nad próbką ciekłą lub stałą, co znane jest jako przestrzeń nad próbką (ang. head space, HS-SPME). Po zakończeniu ekstrakcji włókno jest chowane z powrotem do igły. Aby zachować ekstrakt na włóknie do momentu analizy, koniec igły jest zabezpieczony, na

przykład przy pomocy uszczelki chromatograficznej. Następnie, dla przeprowadzenia analizy chromatograficznej, igła jest wprowadzana do dozownika w chromatografie gazowym. Włókno z sorbentem wysuwane jest wówczas do przestrzeni dozownika, gdzie dochodzi do desorpcji analitów do fazy gazowej. Matrycą odbierającą w GC-MS jest gaz. Gaz nośny transportuje je dalej do kolumny chromatograficznej, gdzie składniki są efektywnie rozdzielane. Substancja rozdzielona w kolumnie chromatograficznej kierowana jest wraz z fazą ruchomą do spektrometru mas, gdzie następuje jonizacja i ewentualna fragmentacja. W kolejnym kroku w analizatorze powstające jony są rozdzielane na grupy o tej samej masie (stosunku masy do ładunku). Później dochodzi do detekcji jonów w postaci widma mas, zapis intensywności poszczególnych widm daje informacje o rodzaju związku i stanowi podstawę do jego identyfikacji. Pozwala to na skuteczne wydzielenie interesujących nas związków do dalszej analizy, co jest kluczowe w ocenie ich składu i właściwości. Próbka badawcza umieszczana jest w szklanej fiolce z septą, która umożliwia zachowanie szczelności próbki oraz wprowadzenie do niej igły, w której znajduje się włókno (Stepnowski i in. 2010; Witkiewicz i Wardencki 2023). Wybór odpowiedniego włókna do SPME w analizie GC-MS head space (ang. head space - przestrzeń nad powierzchnią próbki) zależy od właściwości fizykochemicznych związków, które docelowo będą analizowane, a także od charakterystyki próbki.

HS-SPME to metoda analizy półlotnych i lotnych związków z próbki badawczej, jak na przykład płyn czy ciało stałe. Proces ten polega na umieszczeniu włókna pokrytego fazą sorpcyjną w przestrzeni nad powierzchnią próbki. Podczas gdy lotne związki zazwyczaj łatwo migrują do tej fazy nadpowierzchniowej, związki silniej związane z matrycą próbki mogą wymagać dodatkowego stymulowania, na przykład przez podgrzewanie próbki. Czasami czas stymulowania próbki jest długi, a w celu przyspieszenia procesu można użyć rozpuszczalnika. W wyniku tego procesu, rozpuszczalność w wodzie wielu związków średnio polarnych ulega zwiększeniu. Dodatkowo, podwyższenie temperatury i ciśnienia obniża napięcie powierzchniowe wody i jej lepkość, co skutkuje lepszą wydajnością ekstrakcji. Zaletami technik przyspieszonej ekstrakcji jest przede wszystkim krótki czas ekstrakcji wynikający z kinetyki, brak wymagania suszenia próbki czy łatwość automatyzacji procesu. Przyspieszona ekstrakcja wodą jest metodą, która bezpośrednio nie może być stosowana w chromatografii, lecz może być używana w połączeniu z techniką fazy stałej SPME. Wynika to z możliwości ekstrakcji z wody do rozpuszczalnika organicznego lub do fazy stałej SPME. Technika przyspieszonej ekstrakcji z rozpuszczalnikiem była początkowo używana do wydobywania organicznych, śladowych zanieczyszczeń z gleby i osadów ściekowych. EPA (Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska) uznała tę metodę za standardową do izolacji organicznych analitów ze środowiskowych próbek stałych, w tym trwałych zanieczyszczeń organicznych (Pani i Górecki 2006).



#### ***1.4.4. Uwalnianie lotnych związków organicznych z biowęgla***

Badania nad biowęgłem znacząco zyskały na popularności w ciągu ostatnich lat, zwłaszcza w kontekście poszukiwania alternatywnych i bardziej ekologicznych źródeł energii oraz zastosowań w ochronie środowiska. Jednak różnorodność metod produkcji biowęgla oraz substratu, z którego został wytworzony, sprawia, że otrzymane produkty mogą znacznie się różnić pod względem właściwości fizycznych, chemicznych i potencjalnych efektów ubocznych. Jednym z pierwszych badań, które zwróciły uwagę na potencjalne ryzyka związane z uwalnianiem LZO z biowęgla, były badania Spokasa i innych, które opublikowane zostały w 2011 roku. Spokas i in. (2011), zgłosili obecność aż 140 różnych związków w biowęglach. Wykazano, że wśród najczęściej obserwowanych związków w biowęglach pochodzących z pirolizy znajdują się takie substancje jak aceton, benzen, metyloetyloketon, toluen, octan metylu, etanol, fenol i krezole (Spokas i in. 2011). Dodatkowo, inne badania, na przykład te przeprowadzone przez Bussa i współpracowników (2015), wykazały podwyższone poziomy kwasów alifatycznych i naftalenu (Buss i in. 2015). W kontekście analizy LZO, badania przeprowadzone przez Białowca i in. (2019) wykazały identyfikację aż 84 różnych związków uwalnianych z biowęgla uzyskanego z RDF (ang. Refuse Derived Fuel) (Białowiec i in. 2019b). W kontekście bezpieczeństwa i zdrowia, istnieje zasadnicza potrzeba zrozumienia wpływu uwalniania LZO z biowęgla na otoczenie oraz ludzkie zdrowie. W kolejnych badaniach Białowca i in. (2018) stwierdzono, że uwalnianie niektórych LZO z biowęgla może przekroczyć dopuszczalne wartości standardów zdrowia, co ma potencjalne negatywne konsekwencje dla środowiska naturalnego i zdrowia ludzi (Białowiec i in. 2018). Buss i Masek (2016) opublikowali badania, w których zidentyfikowali LZO w biowęglu, które mogą być potencjalnym źródłem zanieczyszczeń i fitotoksyczności. Wskazano, że biowęgiel może uwalniać szkodliwe LZO, które mogą negatywnie wpływać na kiełkowanie nasion (Buss i Masek 2016). Allaire i współpracownicy (2015) przeanalizowali biowęgiel pod kątem zawartości 26 LZO (Allaire i Lange 2015). Badanie to podkreśliło potrzebę dokładniejszego zrozumienia możliwych negatywnych skutków ekologicznych i zdrowotnych związanych z zastosowaniem biowęgla. Z kolei Taherymoosavi i in. (2016) zidentyfikowali LZO w biowęglu produkowanym z kompostu. Badanie to zwróciło uwagę na specyficzne LZO wchodzące w skład grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksylen), które są znane ze swojej toksyczności (Taherymoosavi i in. 2016).

Badania te potwierdzają skalę problemu uwalniania lotnych związków organicznych z biowęgla, zależnego od surowca i warunków, w jakich biowęgiel jest produkowany. Wyniki tych badań podkreślają znaczenie dokładnej analizy potencjalnego ryzyka związanego z użyciem biowęgla w środowisku, rolnictwie i zarządzaniu odpadami. Przedstawione problemy związane z oceną wpływu biowęgla na zdrowie ludzkie otwierają nowe możliwości badań i eksperymentów. Dlatego kluczowe jest przeprowadzenie dalszych badań nad mechanizmem uwalniania LZO z biowęgla, z uwzględnieniem różnych czynników wpływających na ten proces.

## 2. Cel i zakres badań

---

Zidentyfikowanym problemem badawczym było określenie warunków oraz skali uwalniania lotnych związków organicznych z biowęgla, które mogą mieć potencjalny wpływ na zdrowie ludzi i środowisko. Geneza pracy wynika z rosnącego zainteresowania zastosowaniami biowęgla jako alternatywnego źródła energii i narzędzia w ochronie środowiska. Podkreśla to potrzebę dokładnej analizy potencjalnych efektów ubocznych wynikających z jego magazynowania i użytkowania.

Celem przeprowadzonych badań w ramach projektu Preludium BIS I (2019/35/O/ST8/03353) była ocena wpływu temperatury torfikacji/pirolizy oraz składu strukturalnego biomasy (lignina, celuloza oraz hemiceluloza) na jakościowe uwalnianie potencjalnie szkodliwych lotnych związków organicznych z biowęgla. Uzasadnienie tej hipotezy opiera się na założeniu, że wyższa temperatura pirolizy prowadzi do większej dekompozycji organicznych prekursorów LZO, a skład chemiczny biomasy, w tym zawartość ligniny, celulozy i hemicelulozy, wpływa na rodzaj i liczbę produkowanych LZO. Badania te miały na celu zidentyfikowanie klas zagrożenia tych związków, które mają największy potencjał do negatywnego wpływu na środowisko i zdrowie ludzi, szczególnie w kontekście ich zastosowania w rolnictwie, środowisku i zarządzaniu odpadami. W ramach badań określono również, które lotne związki organiczne uwalniane z biowęgla są najbardziej dominujące i szkodliwe dla środowiska w zależności od warunków torfikacji/pirolizy i składu biomasy. Biowęgiel został przeanalizowany również pod aspektem właściwości paliwowych w celu określenia optymalnych warunków nie tylko pod względem samego uwalniania LZO. Parametry paliwowe określające właściwości biowęgla zostały zestawione z wynikami LZO, co pozwoliło określić model dopasowania danych pomiędzy tymi parametrami.

Dotychczasowe badania naukowe ograniczały się do minimalnej ilości informacji na temat uwalniania LZO z biowęgla, a także brakowało danych dotyczących wpływu warunków produkcji. Zrozumienie tych mechanizmów jest niezbędne do opracowania strategii minimalizacji negatywnych skutków związanych z wykorzystaniem biowęgla. Wyniki tych badań przyczyniają się do lepszego projektowania procesów torfikacji/pirolizy w sposób, który zmniejsza ryzyko uwalniania szkodliwych LZO, jednocześnie maksymalizując korzyści środowiskowe wynikające z zastosowania biowęgla. Badanie to wpisuje się w szeroko zakrojone działania mające na celu poprawę zrozumienia procesów przemysłowych wykorzystujących biomasy i ich wpływu na środowisko naturalne i zdrowie publiczne. W kontekście globalnych wysiłków na rzecz redukcji uwalniania szkodliwych związków oraz promocji technologii przyjaznych dla środowiska, niniejszy projekt badawczy miał na celu dostarczenie wartościowych danych, które będą wspierać rozwój zrównoważonych praktyk środowiskowych ze wskazaniem konieczności monitoringu zanieczyszczeń w celu ochrony zdrowia ludzkiego.

### 3. Materiały i metody

#### 3.1. Materiały

##### 3.1.1. Sztucznie wytworzona biomasa lignocelulozowa

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano polimery stanowiące składniki strukturalne biomasy drzewnej: ligninę (L), celulozę (C) oraz hemicelulozę (H) oraz ich mieszanki (LCH) w określonych proporcjach wagowych. Drewno głównie składa się z celulozy, stanowiącej 50- 75%, hemicelulozy w ilości 25-35%, ligniny w ilości 20-30%, oraz 1-10% ekstraktów i części mineralnej, wynoszącej 0-0,5% (Bujak-Pietrek i in. 2024). Naturalna biomasa drzewna charakteryzuje się dużą zmiennością składu, co jest wynikiem różnic gatunkowych, warunków wzrostu, a także specyfiki danej części drzewa. Z kolei chemicznie syntetyzowana biomasa jest pozbawiona tych zmiennych, co umożliwia pełną kontrolę nad proporcjami składników. Dzięki temu możliwe jest precyzyjne modelowanie i przewidywanie właściwości biomasy w procesach przemysłowych. Dodatkowym atutem wyboru tego materiału do badań jest uniwersalność, ponieważ w każdym rodzaju biomasy można określić zawartość składników strukturalnych. Materiały zawierające ligninę, celulozę i hemicelulozę to głównie naturalne produkty pochodzenia roślinnego. Te trzy polimery są kluczowymi składnikami strukturalnymi roślin i pełnią ważne funkcje w ich wzroście oraz stabilności. Należy zaznaczyć, że prócz drewna czy biomasy przeznaczonej na cele energetyczne, takie materiały jak papier, karton, odpady organiczne, tkaniny celulozowe, biokompozyty mogą zostać sklasyfikowane za pomocą składników strukturalnych. W wyniku tego, zastosowanie mieszanek LCH stanowi bardzo uniwersalne narzędzie do przewidywania uwalniania LZO z produktów wytworzonych w procesach termicznych.

Do badań wykorzystano komponenty zakupione od autoryzowanych dostawców zapewniających kartę charakterystykę produktu, lignina alkali CAS 8068-05-1, celuloza mikrokrystaliczna CAS 9004-34-6 oraz ksylan CAS 9014-63-5. W chemicznych mieszankach, na podstawie badania składu elementarnego, obliczono bezpopiołową masę molową względem jednego mola węgla, która stała się zmienną niezależną eksperymentu. Zmienna ta pozwoliła na parametryzację udziału składników strukturalnych w materiałach badawczych. Procedura obliczeniowa opiera się na danych laboratoryjnych składu elementarnego CHNSO badanych mieszanek (*Pelkin Elmer CHNS 2400, Waltham, Massachusetts, USA*). Procedura obliczeniowa opiera się na bezpopiołowej masie molowej, która została określona na podstawie pomniejszonej zawartości składników elementarnych o procentowy udział zawartości mineralnych.

Na podstawie składu elementarnego oraz zawartości popiołu w próbce biomasy wyznaczono bezpopiołową zawartość poszczególnych pierwiastków w biomacie ( $\%Cont.(C;H;N;S;O)_{(DAF)}$ ) na podstawie równania 1.

$$\%Cont.(C;H;N;S;O)_{(DAF)} = \frac{\%Cont.(C;H;N;S;O) \cdot 100\%}{(100\% - Ash\%)} \quad (1)$$

gdzie:

$\%Cont.(C;H;N;S;O)_{(DAF)}$  bezpopiołowa zawartość pierwiastków, %

$C$  zawartość węgla, %

$H$  zawartość wodoru, %

$N$  zawartość azotu, %

$S$  zawartość siarki, %

$O$  zawartość tlenu, %

$Ash\%$  zawartość popiołu w procentach suchej pozostałości, %

Następnie uzyskane wartości bezpopiołowej zawartości poszczególnych pierwiastków przekonwertowano na jednostkę masy (g) uznając, iż masa całkowita próbki bezpopiołowej wynosi 100 gramów. Stąd też uzyskano masy poszczególnych pierwiastków w 100 gramach próbki bezpopiołowej  $gM(C;H;N;S;O)_{(DAF)}$ . Uzyskane masy pierwiastków podzielono przez masy atomowe celem wyliczenia liczby moli poszczególnych pierwiastków w bezpopiołowej próbce 100 g biomasy  $Lmol(C;H;N;S;O)_{(DAF)}$  zgodnie z równaniem 2.

$$Lmol(C; H; N; S; O)_{(DAF)} = \frac{gM(C; H; N; S; O)}{(12; 1; 14; 32; 16)} \quad (2)$$

gdzie:

$Lmol(C;H;N;S;O)_{(DAF)}$  bezpopiołowa liczba moli pierwiastków w 100 g biomasy, mol

$gM(C;H;N;S;O)_{(DAF)}$  bezpopiołowa masa pierwiastków w 100 g biomasy, g

$12$  masa atomowa węgla, u

$1$  masa atomowa wodoru, u

$14$  masa atomowa azotu, u

$32$  masa molowa siarki, u

$16$  masa atomowa tlenu, u

Kolejno, liczbę moli poszczególnych pierwiastków odniesiono do liczby moli węgla, zakładając, iż będzie to pierwiastek referencyjny, w stosunku, którego, wyznaczona została masa jednego mola biomasy bezpopiołowej. W ten sposób wyznaczono względną (w stosunku do węgla) liczbę moli poszczególnych pierwiastków  $(L/C)mol(C;H;N;S;O)_{(DAF)}$  (por. wzór 3).

$$(L/C)mol(C; H; N; S; O)_{(DAF)} = \frac{Lmol(C; H; N; S; O)_{(DAF)}}{Lmol(C)_{(DAF)}} \quad (3)$$

gdzie:

$(L/C)mol(C;H;N;S;O)_{(DAF)}$  bezpopiołowa względna liczba moli pierwiastków, mol

$Lmol(C;H;N;S;O)_{(DAF)}$  bezpopiołowa liczba moli pierwiastków w 100 g biomasy, mol

$Lmol(C)_{(DAF)}$  bezpopiołowa liczba moli węgla, mol

Następnie, celem wyznaczenia bezpopiołowej masy molowej biomasy (względem 1 mola węgla)  $Mmol$ , pomnożono względne (w stosunku do węgla) liczby moli poszczególnych pierwiastków przez masy atomowe tych pierwiastków  $Mdaf(C;H;N;S;O)$ , a następnie zsumowano wyznaczone masy poszczególnych pierwiastków zgodnie ze wzorem 4.

$$M_{daf} = \sum \left( ((L/C)mol(C)_{(DAF)} \cdot 12); ((L/C)mol(H)_{(DAF)} \cdot 1); ((L/C)mol(N)_{(DAF)} \cdot 14); ((L/C)mol(S)_{(DAF)} \cdot 32); ((L/C)mol(O)_{(DAF)} \cdot 16) \right) \quad (4)$$

gdzie:

$M_{daf}$  bezpopiołowa masa molowa biomasy,  $g \cdot mol^{-1}$

$(L/C)mol(C)_{(DAF)}$  bezpopiołowa względna liczba moli węgla, mol

$(L/C)mol(H)_{(DAF)}$  bezpopiołowa względna liczba moli wodoru, mol

$(L/C)mol(N)_{(DAF)}$  bezpopiołowa względna liczba moli azotu, mol

$(L/C)mol(S)_{(DAF)}$  bezpopiołowa względna liczba moli siarki, mol

$(L/C)mol(O)_{(DAF)}$  bezpopiołowa względna liczba moli tlenu, mol

Przykładowe wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 5.

**Tab.5.** Przykład procedury obliczeniowej bezpopiołowej masy molowej biomasy w odniesieniu do 1 mola węgla w cząsteczce biomasy

Parametr biomasy	Skład pierwiastkowy, % s.m.	Skład pierwiastkowy bezpopiołowy, % s.m.	Masa składników w 100 g biomasy, g	Liczba moli pierwiastków, mol	Względna liczba moli poszczególnych pierwiastków	Masy poszczególnych pierwiastków w 1 molu biomasy, g
Oznaczenie	%Cont.(C; H;N;S;O)	%Cont.(C;H;N;S; O) <sub>(DAF)</sub>	$gM(C;H; N;S;O)_{(DA)}$ <i>F</i>	$Lmol(C;H ;N;S;O)_{(D)}$ <i>AF</i>	$(L/C)mol(C; H;N;S;O)_{(DA)}$ <i>F</i>	$M_{daf}$ C;H;N;S;O)
C	42,80	44,48	44,48	3,71	1,000	12,00
H	5,92	5,15	5,15	5,15	1,660	1,66
N	0,19	0,20	0,20	0,01	0,004	0,05
S	1,59	1,65	1,65	0,05	0,014	0,45
O	45,72	47,52	47,52	12,89	0,801	12,87
Popiół	3,78	-	-	-	-	-
Suma	100,00	100,00	100,00	12,89	3,479	<b>26,978</b>

\*szarym kolorem wyróżniono bezpopiołową masę molową biomasy (względem 1 mola węgla)  $M_{daf}$  (opracowanie własne)

Podejście to pozwala na oszacowanie wpływu innych pierwiastków niż węgiel na masę molową biomasy. Zakładając zawartość węgla na poziomie 100%, masa molowa biomasy wyniesie 12 g. Wzrost udziału każdego z pierwiastków (H, N, S, O) powoduje zwiększenie masy molowej biomasy. Dla wszystkich mieszanek chemicznych na podstawie badania składu elementarnego obliczono bezpopiołową masę molową względem jednego mola węgla, która stała się zmienną niezależną eksperymentu. Zmienna ta pozwoliła na parametryzację udziału składników strukturalnych z materiałów badawczych. Procedura obliczeniowa opiera się na danych laboratoryjnych składu elementarnego CHNSO badanych mieszanek. Charakterystyka chemicznych mieszanek została przedstawiona w tabeli 6 z uwzględnieniem bezpopiołowej masy molowej. Zakres masy molowej chemicznie wytworzonych mieszanek jest dość szeroki, ponieważ skrajne wartości stanowią czyste składniki biomasy, takie jak lignina, która ma najniższą masę molową zawierającą około  $21 g \cdot mol^{-1}$ , oraz hemiceluloza ( $32 g \cdot mol^{-1}$ ) i celuloza ( $36 g \cdot mol^{-1}$ ). Pozostałe dziewięć mieszanek znajduje się w zakresie od 24,8 do 27,8  $g \cdot mol^{-1}$ .

**Tab.6.** Mieszanki chemicznie wytworzonych składników biomasy

mieszanka	masa molowa, g·mol <sup>-1</sup>	Lignina		Celuloza		Hemiceluloza	
		udział procentowy, %	udział wagowy, g	udział procentowy, %	udział wagowy, g	udział procentowy, %	udział wagowy, g
CB1	27,4	20	10,0	50	25,0	30	15,0
CB2	26,6	25	12,5	50	25,0	25	12,5
CB3	24,8	30	15,0	50	25,0	20	10,0
CB4	26,9	20	10,0	55	27,5	25	12,5
CB5	26,5	25	12,5	55	27,5	20	10,0
CB6	26,2	30	15,0	55	27,5	15	7,5
CB7	27,8	15	7,5	60	30,0	25	12,5
CB8	26,7	20	10,0	60	30,0	20	10,0
CB9	26,7	25	12,5	60	30,0	15	7,5
CB10	21,0	100	50,0	-	-	-	-
CB11	32,1	-	-	100	50,0	-	-
CB12	35,9	-	-	-	-	100	50,0

*(opracowanie własne)*

Każda z próbek badawczych docelowo ważyła około 50 gramów co pozwoliło na wytworzenie wystarczającej ilości biowęgla do badań. Substraty były w formie sproszkowanej o granulacji około  $\pm 0,1$  mm. Za pomocą wagi analitycznej odmierzone określone porcje chemicznych komponentów do mieszanek. Substrat był przechowywany w hermetycznie zgrzewanych workach, co zapobiegło zmianom właściwości. Na rysunku 7 przedstawiono mieszanki przed procesem pirolizy.

**Rys.7.** Chemiczne mieszanki biomasy umieszczone w metalowych boksach*(opracowanie własne)*

### 3.1.2. Rzeczywista biomasa lignocelulozowa

W celu oceny poprawności danych uzyskanych w eksperymencie z wykorzystaniem chemicznych komponentów biomasy, została przeprowadzona walidacja. Biomasa, która została wybrana do analizy, to drewno twarde, liściaste jabłoń, drewno miękkie, iglaste sosna oraz słoma konopna, roślina jednoroczna. Jabłoń jest drewnem twardym, liściastym charakteryzującym się wyższą gęstością i twardszą strukturą. Jest bogate w celulozę i ma mniejszą zawartość ligniny niż drewno iglaste, co może wpływać na jego zachowanie w procesach przetwarzania, takich jak piroliza. Jabłoń jest popularnie występującym drewnem. Sosna, czyli drewno miękkie, zazwyczaj zawiera więcej ligniny i mniej celulozy w porównaniu do drewna twardego, co sprawia, że reaguje inaczej w procesach przetwórczych. Sosna jest reprezentatywnym przykładem drewna miękkiego, co umożliwia analizę i porównanie z drewnem twardym w kontekście przemysłowym. Słoma konopna znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach, w tym w produkcji materiałów budowlanych, izolacji termicznej, a nawet w wyrobie papieru. Ponadto, ze względu na swoje

właściwości izolacyjne i ekologiczne, słoma konopna jest coraz częściej wykorzystywana jako surowiec do produkcji ekologicznych opakowań oraz wyrobów rzemieślniczych. Wybór tak różnorodnych materiałów do badań jest uzasadniony potrzebą dogłębnego zrozumienia i porównania ich właściwości oraz zachowania w procesach technologicznych, co ma kluczowe znaczenie dla efektywnego i zrównoważonego wykorzystania biomasy na skalę przemysłową.

Drewno różnych gatunków drzew różni się pod względem składu chemicznego i struktury. Jabłoń ma relatywnie niską zawartość ligniny w swoim drewnie. Lignina jest jednym z głównych składników ścian komórkowych drzewa, nadając mu twardość i odporność na działanie czynników zewnętrznych. Drewno jabłoni zawiera stosunkowo dużo celulozy. Celuloza jest głównym składnikiem strukturalnym ścian komórkowych, nadając drzewu wytrzymałość i sztywność (de Gruyter 1989). Zawartość hemicelulozy w drewnie jabłoni może być średnia, lecz może różnić się w zależności od wieku drzewa. Drewno sosny ma wyższą zawartość ligniny niż drewno jabłoni. Jest to częściowo odpowiedzialne za odporność sosny na warunki atmosferyczne oraz za jej charakterystyczny kolor. Sosna ma również znaczną zawartość celulozy, która stanowi istotny składnik strukturalny drzewa. Zawartość hemicelulozy w drewnie sosnowym, podobnie jak w przypadku jabłoni, może być średnia i zależy od czynników takich jak gatunek sosny, wiek drzewa, warunki wzrostu, pora roku, genetyka i zanieczyszczenia środowiskowe. Słoma konopna zawiera stosunkowo małą ilość ligniny w porównaniu z drewnem drzewnym. Jest to ważne, ponieważ słoma konopna jest używana w wielu procesach przemysłowych, gdzie niższa zawartość ligniny może ułatwiać przetwarzanie. Słoma konopna ma znaczną zawartość celulozy, co sprawia, że jest atrakcyjnym surowcem do produkcji papieru, włókien i innych materiałów. Podobnie jak w przypadku drewna drzewnego, zawartość hemicelulozy w słomie konopnej może być istotna, choć może być różna w zależności od odmiany rośliny oraz warunków uprawy (Rowell 2012). Podsumowując, drewno jabłoni, sosny i słoma konopna różnią się pod względem zawartości ligniny, celulozy i hemicelulozy, co wpływa na ich właściwości fizyczne.

Materiał badawczy został zakupiony w sklepie zoologicznym co zapewniło niskie ryzyko wystąpienia zanieczyszczeń w biomasie. W celu określenia zawartości składników strukturalnych biomasy zlecono badania w *Laboratorium Analitycznym Katedry Żywienia Zwierząt i Paszoznawstwa Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu*. Wyniki analizy składu strukturalnego przedstawiono w tabeli 6. Bezpopiołowa masa molowa została policzona analogicznie jak dla chemicznie wytworzonych mieszanek. Obliczenia wykonano na podstawie badania składu elementarnego materiałów walidacyjnych oraz zawartości popiołu.

**Tab.7.** Zawartość składników strukturalnych w biomasie lignocelulozowej

Biomasa	Masa molowa, g·mol <sup>-1</sup>	mix	Linina, %	Celuloza, %	Hemiceluloza, %
Słoma konopna	23,65	CB9	18,28	47,64	24,91
Sosna	23,75	CB3	30,27	46,32	18,49
Jabłoń	23,95	CB4	24,75	38,97	24,73

(opracowanie własne)

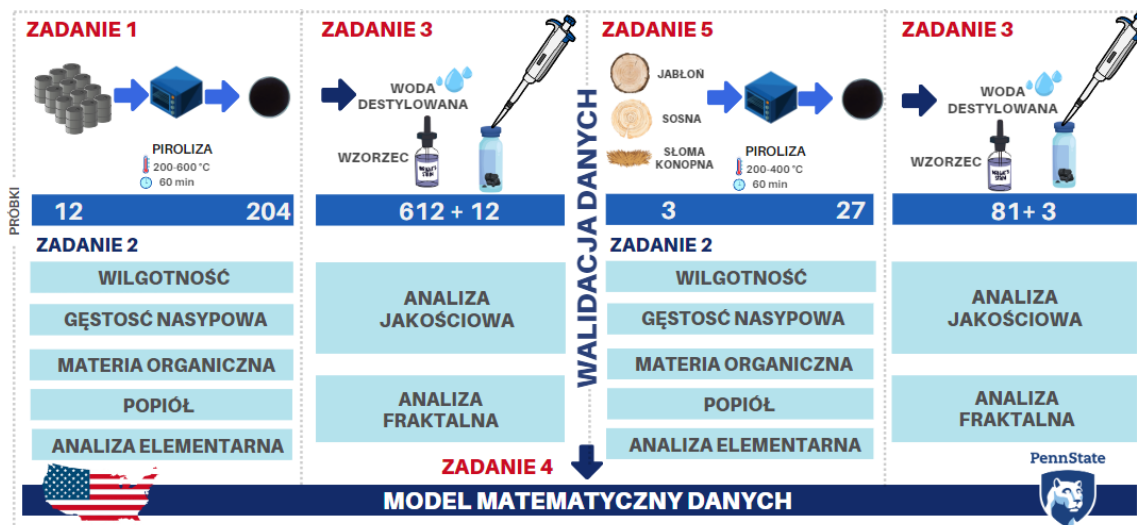
Na podstawie zawartości składników strukturalnych biomasy określono odpowiedniki chemicznie wytworzonych mieszanek. Słoma konopna - mieszanka z niższą zawartością ligniny i wyższą zawartością celulozy oraz hemicelulozy. Najbliższe wartości to mieszanka CB9 (lignina: 25%, celuloza: 60%, hemiceluloza: 15%). Sosna - mieszanka z wyższą zawartością ligniny i celulozy, ale niższą hemicelulozy. Najbliższe wartości to mieszanka CB3 (lignina: 30%, celuloza: 50%, hemiceluloza: 20%) Jabłoń - mieszanka z umiarkowaną zawartością wszystkich trzech komponentów. Najbliższe wartości to mieszanka CB4 (lignina: 20%, celuloza: 55%, hemiceluloza: 25%). W biomase rzeczywistej mogą występować niewielkie różnice pomiędzy tym parametrem ze względu na stosunkowo zbliżony skład strukturalny. Należy pokreślić, że analizowana biomasa znajduje się w zakresie masy molowej chemicznie wytworzonych mieszanek co pozwala na jej porównywanie.

W przeprowadzonych badaniach każda próbka biomasy została odpowiednio przygotowana. Granulacja próbek została ujednoczona za pomocą młynka nożowego (*Testchem, model LMN-100, Pszów, Polska*), następnie w celu weryfikacji granulacji próbka została przesiana na sicie o granulacji  $\pm 0,1$  mm. Kolejno każda z próbek została zapakowana w hermetycznie zgrzewane worki, co zapobiegło zmianom właściwości biomasy. Analiza biomasy rzeczywistej odbywała się po wykonaniu wszystkich analiz chemicznych mieszanek, dzięki czemu do walidacji wykonano biowęgle jedynie do  $400^{\circ}\text{C}$ . Powodem zawężenia temperatury procesu wytwarzania biowęgla badawczych była analiza LZO w biowęglu wytworzonym z chemicznych mieszanek. W przypadku biowęgla wytworzonych powyżej  $400^{\circ}\text{C}$  uwalnianie LZO nie zostało potwierdzone.

## 3.2. Metody

### 3.2.1. Plan badań laboratoryjnych

Badania zostały wykonane zgodnie z planem przewidzianym w projekcie badawczym Preludium BIS I (2019/35/O/ST8/03353). W projekcie poszczególne czynności zostały podzielone na pięć zadań zgodnie z rysunkiem 8.



Rys.8. Plan badań laboratoryjnych podzielony na poszczególne zadania (opracowanie własne)

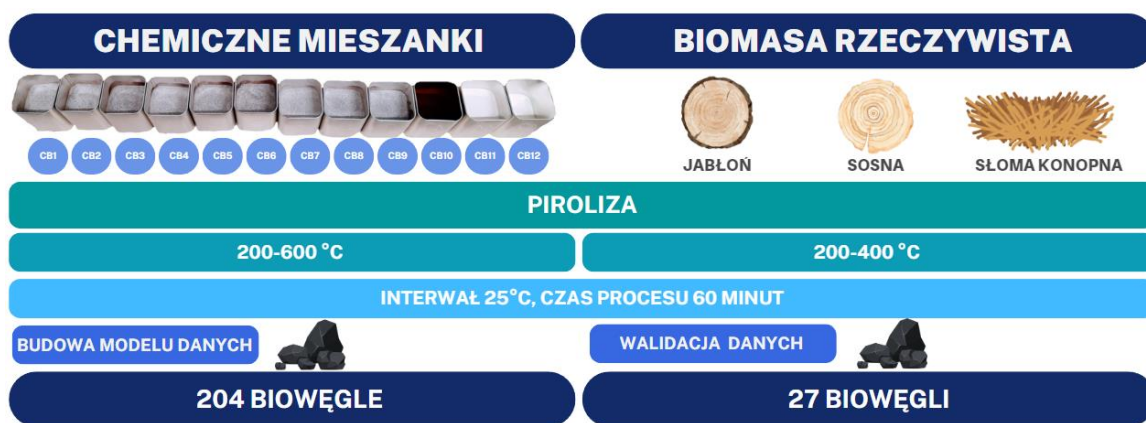


Należy zaznaczyć, że zadanie 1 wraz z analizami z zadania 2 zostało wykonane w laboratorium Biomasy i Odpadów w Katedrze Biogospodarki Stosowanej na Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu. Zadanie 3 dotyczące badania uwalniania lotnych związków organicznych wykonano w laboratorium Chemii i Biokatalizy w Katedrze Chemii również na Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu. Zadanie piąte dotyczące walidacji danych wykonano na sześciomiesięcznym międzynarodowym stażu naukowym w Department of Agricultural and Biological Engineering w Pennsylvania State University, State College w USA. Zadanie 1 - generowanie biowęgla ze składników biomasy. Celem zadania była produkcja biowęgla ze składników biomasy (lignina, celuloza, hemiceluloza) w kontrolowanych warunkach pirolizy. Zadanie 2 - określenie właściwości fizycznych i chemicznych mieszanek biomasy i biowęgla. Celem zadania była fizyczna i chemiczna charakterystyka surowców i biowęgla do oceny zjawiska transformacji zanieczyszczeń po obróbce termicznej. Zadanie 3 - badanie uwalniania LZO z biowęgla. Celem zadania była charakterystyka jakościowa uwalnianych zanieczyszczeń z biowęgla oraz ocena wpływu biowęgla na środowisko i zdrowie człowieka. Zadanie 4 - określenie modelu wpływu parametrów technologicznych produkcji biowęgla na uwalnianie LZO z biowęgla. Celem badania było zbudowanie modelu matematycznego. Zadanie 5 - walidacja modelu wpływu parametrów technologicznych produkcji biowęgla na uwalnianie LZO z biowęgla. Celem zadania była ocena poprawności predykcji uwalniania lotnych związków organicznych poprzez porównanie z rzeczywistymi pomiarami.

### **3.2.2. Generowanie biowęgla ze składników biomasy**

Biowęgiel został wyprodukowany w metalowych zamykanych puszkach o wymiarach 57×57×82mm. W przykrywce puszek wykonano otwór o wymiarach ±5 mm w celu wyrównania ciśnienia panującego w puszcze. Dwanaście chemicznych mieszanek oraz trzy rodzaje biomasy lignocelulozowej były zważone za pomocą wagi analitycznej z dokładnością do czterech miejsc po przecinku. Substraty badawcze wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C przez 24 godziny (*WAMED, model KBC-65W, Warszawa, Polska*). Następnie próbki badawcze zostały umieszczone w piecu muflowym (*SNOL 8.1/1100, Ucinia, Litwa*). W celu zapewnienia atmosfery beztlenowej w trakcie procesu pirolizy komorę reaktora wypełniono dwutlenkiem węgla. Wartość przepływu gazu wynosiła 10 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, przy szybkości ogrzewania reaktora 50°C·min<sup>-1</sup>. Ogrzewanie reaktora rozpoczynało się po pięciu minutach dostarczania gazu inertnego do komory reaktora. Wytworzone biowęgle po wystudzeniu były przechowywane w hermetycznie zamykanych zgrzewanych workach, które zapewniły zachowanie właściwości próbek biowęgla.

Na rysunku 9 przedstawiono procedurę wytwarzania biowęgla z chemicznych mieszanek oraz biomasy. Wyprodukowano 204 biowęgle z chemicznych mieszanek oraz 27 biowęgla z rzeczywistej biomasy lignocelulozowej. Walidacja danych została przeprowadzona do 400°C, ponieważ powyżej tej temperatury nie występowały widma lotnych związków chemicznych. Czas trwania procesu był niezmienny i wynosił 60 minut.



**Rys.9.** Procedura wytwarzania biowęgla z mieszanek chemicznych oraz z biomasy rzeczywistej (opracowanie własne)

Na podstawie różnicy masy próbki przed i po przeprowadzeniu procesu pirolizy obliczono wydajność masową zgodnie ze wzorem numer 5, gęstość energii zgodnie ze wzorem numer 6 oraz wydajność energetyczną zgodnie ze wzorem numer 7.

$$M_y = \frac{m_b}{m_a} \cdot 100 \quad (5)$$

gdzie:

$M_y$  wydajność masowa procesu, %

$m_a$  masa suchego materiału przed procesem, g

$m_b$  masa biowęgla, g

$$E_d = \frac{HHV_b}{HHV_a} \quad (6)$$

gdzie:

$E_d$  zagęszczenie energii, %

$M_y$  wydajność masowa procesu, %

$HHV_b$  ciepło spalania biowęgla,  $J \cdot g^{-1}$

$HHV_a$  ciepło spalania suchego materiału przed procesem,  $J \cdot g^{-1}$

$$E_y = E_d \cdot M_y \quad (7)$$

gdzie:

$E_y$  wydajność energetyczna procesu, %

$E_d$  zagęszczenie energii, %

$M_y$  wydajność masowa procesu, %

### 3.2.3. Określenie właściwości składników biomasy i wygenerowanych biowęgla

#### Gęstość nasypowa

Gęstość nasypowa materiału została wyznaczona metodą wagową przy użyciu znormalizowanego cylindra pomiarowego zgodnie z normą PN-EN ISO 17828:2016-02. Próbki badawcze zostały wysuszone w temperaturze 105°C przez 24 godziny do osiągnięcia stałej masy oraz zmielone do granulacji około  $\pm 0,1$  mm. Czysty suchy cylinder pomiarowy został zważony, następnie na poziomej powierzchni został napełniony próbką badawczą do górnej krawędzi.

Następnie cylinder wypełniony próbką badawczą był ważony na wadze laboratoryjnej z dokładnością do czterech miejsc po przecinku. Badanie zostało wykonane w trzech powtórzeniach, a obliczenia gęstości nasypowej zostały wykonane zgodnie ze wzorem 8.

$$\rho_n = \frac{m_1 - m_2}{V} \quad (8)$$

gdzie:

$\rho_n$  gęstość nasypowa,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$m_1$  masa cylindra pomiarowego z próbka, g

$m_2$  masa cylindra pomiarowego, g

$V$  – pojemność cylindra pomiarowego,  $\text{cm}^3$

### Wilgotność

Wilgotność materiału została określona za pomocą metody suszarkowej w atmosferze powietrza suchego. Zmielenie materiału doprowadziło do ujednoczenia jego struktury. Masa została zmierzona na wadze analitycznej z dokładnością do czterech miejsc po przecinku. Obliczanie suchej masy na podstawie pozostałości i zawartości wody przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 14346:2011. Sucha masa próbki to część masy próbki bez zawartości wody, wyrażona jako procent masy próbki. Wilgotność została określona zarówno dla materiałów surowych (12 mieszanek oraz 3 rodzaje biomasy) oraz dla biowęgeli (204 biowęgla z chemicznych mieszanek oraz 27 biowęgla z biomasy) na podstawie wzoru numer 9.

$$M_C = \frac{m_m - m_s}{m_m} \cdot 100\% \quad (9)$$

gdzie:

$M_C$  wilgotność materiału, %

$m_m$  masa mokrego materiału, g

$m_s$  masa suchego materiału, g

### Popiół

Oznaczenie suchej masy organicznej dla wytworzonych biowęgla oraz surowych materiałów wykonano zgodnie z normą PN-EN 15169:2011. Oznaczono zawartość popiołu zgodnie z normą PN-80/G-04512. W pierwszej kolejności próbka badawcza była ogrzewana w piecu muflowym (*SNOL 8.1/1100, Uciana, Litwa*) do  $550^\circ\text{C}$  w czasie 3 godzin w warunkach tlenowych w celu określenia zawartości suchej masy organicznej. Próbka badawcza była ważona przed analizą oraz po zakończeniu analizy, aby określić ubytek masy. W analizach wykorzystano wagę analityczną oraz sporządzano pomiary z dokładnością do czterech miejsc po przecinku. Zawartość popiołu została określona zgodnie ze wzorem numer 10.

$$\text{Ash}_{\%} = \left( \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \right) \quad (10)$$

gdzie:

$\text{Ash}_{\%}$  zawartość popiołu w procentach suchej pozostałości, %

$m_1$  masa pustego tygla, g

$m_2$  masa tygla z materiałem przed procesem, g

$m_3$  masa tygla z pozostałością po procesie spopielenia materiału w 550°C, g

Kolejno została określona sucha masa organiczna, zgodnie ze wzorem 11.

$$O_M = 1 - Ash_{\%} \quad (11)$$

gdzie:

$O_m$  sucha masa organiczna, %

$Ash_{\%}$  zawartość popiołu w procentach suchej pozostałości, %

#### **Analiza elementarna**

Analiza składu pierwiastkowego została wykonana za pomocą analizatora elementarnego (*Perkin Elmer CHNS 2400, Waltham, Massachusetts, USA*) zgodnie z normą PKN-ISO/TS 12902:2007. W próbkach badawczych surowych oraz biowęglach oznaczono węgiel, wodór, azot oraz siarkę, natomiast tlen został obliczony zgodnie ze wzorem 12. W analizie elementarnej wykorzystano kolumnę CHNS (ang. oxidation reduction tube). Przed przystąpieniem do badania urządzenie należało wygrzać oraz dokonać kalibracji kolumny analitycznej. Urządzenie było skonfigurowane zgodnie z wytycznymi dotyczącymi analizy pierwiastkowej CHNS. W tym celu przygotowywano standardowe wzorce, o znanym składzie pierwiastkowym. Za każdym razem wyniki kalibracji znajdowały się w granicach norm zalecanych przez producenta. Otrzymane wyniki były weryfikowane pod względem dokładności i precyzji, co zapewniało wiarygodność analiz. Wszelkie odchylenia od normy były natychmiast identyfikowane i korygowane. Proces analityczny odbywał się zgodnie z standardami jakości, aby uzyskać reprezentatywne i powtarzalne wyniki.

$$O = 100\% - C - H - N - S - Ash_{\%} \quad (12)$$

gdzie:

$C$  zawartość węgla, %

$H$  zawartość wodoru, %

$N$  zawartość azotu, %

$S$  zawartość siarki, %

$O$  zawartość tlenu, %

$Ash_{\%}$  zawartość popiołu w procentach suchej pozostałości, %

Procedura eksperymentu polegała na odważeniu  $\pm 500$  mg próbki analitycznej do cynowego tygla, który następnie był szczelnie zamykany. Zamknięta próbka w tyglu cynowym została umieszczona w urządzeniu z systemem automatycznego dozowania próbek. Maksymalna liczba próbek, podczas jednorazowej analizy to 60, czas trwania jednej analizy to około 8 minut. Analizy zostały przeprowadzone w trzech powtórzeniach dla wszystkich próbek badawczych. Wygenerowano 648 wyników dla chemicznych komponentów oraz 108 wyników dla biomasy lignocelulozowej.

### Ciepło spalania

Badanie zostało wykonane za pomocą bomby kalorymetrycznej (*IKA Werke GmbH, model C200, Staufen, Niemcy*) zgodnie z normą PN-Z-15008-04:1993. Celem badania było określenie ciepła spalania próbek. Na precyzyjnej wadze laboratoryjnej odważono  $\pm 0,3\text{g}$  próbki analitycznej, z dokładnością do czterech miejsc po przecinku. Następnie próbkę umieszczono w tyglu i umocowano w naczyniu z 10 ml wody destylowanej, a jej punkt zapłonu został połączony bawełnianym sznurkiem. W trakcie badania, w zamkniętym naczyniu, wytworzono ciśnienie wynoszące 30 bar. Pojedyncze badanie trwało 8 minut. Liczba przebadanych próbek to 204 biowęgle powstałych z mieszanek chemicznych oraz 27 biowęgli powstałych z biomasy lignocelulozowej oraz próbki nieprzetworzone. Badanie zostało wykonane w trzech powtórzeniach w wyniku czego wytworzono 648 wyników dla chemicznych komponentów oraz 108 wyników dla walidacji wykonanej z biomasy lignocelulozowej. Wynikiem eksperymentu laboratoryjnego było określenie ciepła spalania (HHV) materiałów badawczych. HHV uwzględnia energię, która jest odzyskiwana poprzez kondensację pary wodnej, co zwiększa całkowitą ilość wydzielonej energii. Kolejno obliczono bezpopiołowe ciepło spalania ( $\text{HHV}_{\text{daf}}$ ) jest korygowane o zawartość popiołu, który pozostaje po spaleniu paliwa. Popiół nie zawiera zwykle żadnej wartości energetycznej i może obniżyć rzeczywiste ciepło spalania paliwa (por. wzór 13).

$$\text{HHV}_{\text{daf}} = \frac{\text{HHV}}{m_2 - m_1} \quad (13)$$

gdzie:

$\text{HHV}_{\text{daf}}$  bezpopiołowe ciepło spalania,  $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

$\text{HHV}$  ciepło spalania,  $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

$m_1$  masa popiołu zawartego w suchym materiale, g

$m_2$  masa suchego materiału, g

#### 3.2.4. Badanie uwalniania LZO z biowęgla

Analiza lotnych związków organicznych została przeprowadzona przy użyciu chromatografu Shimadzu GCMS QP 2020 Plus (*Shimadzu, Kyoto, Japonia*) wyposażonego w kolumnę kapilarną ZB-5Msi  $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$  (*Phenomenex Ltd., Torrance, CA, USA*). Badania przeprowadzono w laboratorium *Chemii i Biokatalizy w Katedrze Chemii* również na *Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu*. Do separacji, identyfikacji i ilościowej analizy lotnych związków organicznych zastosowano chromatografię gazową GC-MS w połączeniu z mikroekstrakcją do fazy stałej w fazie gazowej (*SPME Arrow, włókno Arrow, Shimadzu, Kyoto, Japonia*). Warunki pracy chromatografu gazowego były następujące: temperatura portu wtryskowego  $50^\circ\text{C}$ , program temperaturowy rozpoczął się przy  $50^\circ\text{C}$  i utrzymywany był przez 2 minuty, następnie z prędkością  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  wzrastał do  $180^\circ\text{C}$ , a następnie z prędkością  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  do  $270^\circ\text{C}$ , utrzymując tę temperaturę przez 5 min. Gazem nośnym w badaniach był hel o przepływie  $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ekstrakcję LZO przeprowadzono za pomocą włókna *SPME Arrow*

o średnicy 1,10 mm DVB/C-WR/PDMS (*Supelco, Bellefonte, PA, USA*). Ekstrakcję przeprowadzono w wialkach o pojemności 20 ml ( $22,5 \times 75,5$  mm, gwint N18, 20 ml, szkło białe) przez 30 minut w temperaturze 45°C. Czas inkubacji wynosił 10 minut w tej samej temperaturze. Analizatory były desorbowane w warunkach portu wtryskowego GC przez 3 minuty. Warunki pracy masowego spektrometru MS były następujące: temperatura interfejsu 250°C, temperatura źródła jonów 250°C, skanowanie 40–400 m/z (Białowiec i in. 2019a; Łyczko i in. 2021).

W celu minimalizacji występowania niepożądanych zakłóceń w widmie chromatograficznym, analizy były wykonywane w określonym czasie oraz czystości. Aby utrzymać jednolite warunki analityczne, biowęgiel został poddany analizie w pierwszym tygodniu od jego produkcji. Każda z próbek była przechowywana w szczelnie zamkniętych zgrzewanych workach. Biowęgiel w ilości  $\pm 0,5$  g był odważany do 20 ml fiolek i szczelnie zamykany za pomocą aluminiowych magnetycznych nakrętek z septą PTFE (politetrafluoroetylen). Fiolki z nakrętkami i septami każdorazowo były nowe oraz dotykane za pomocą jednorazowych rękawiczek. Biowęgiel był otwierany tylko w celu odważenia próbek analitycznych do trzech fiolek, ponieważ badanie zostało wykonane z trzech powtórzeń. Czas odważania trzech próbek nie przekraczał 5 minut. Po przygotowaniu próbek w laboratorium *Biomasy i Odpadów w Katedrze Biogospodarki Stosowanej na Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu* próbki badawcze były transportowane w przeciągu godziny do laboratorium *Chemii i Biokatalizy w Katedrze Chemii również na Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu*. Następnie próbki były przygotowywane do badania na chromatografii gazowym. Do fiolek z próbkami badawczymi dodawano 0,5 ml wody destylowanej oraz 20 µg wzorca wewnętrznego kariofilenu o stężeniu  $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ . Ze względu na zdolności absorpcyjne biowęgla, wzorzec wewnętrzny był umieszczany na papierze filtracyjnym o wymiarach  $2 \times 2$  cm typu  $3 \text{ µg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Następnie próbki były umieszczane na rakach. Wygenerowane dane zostały porównane w programie LabSolutions z biblioteką bazy danych Shimadzu GCMS-QP™, która zawiera widma masowe ułatwiające identyfikację związków (*Shimadzu, Kyoto, Japonia*).

### **3.2.5. Bilans uwalniania LZO z biowęgla**

Bilans uwalniania lotnych związków organicznych jest kluczowym elementem analizy, opierającym się na obserwacji uwalniania LZO przed oraz po procesie pirolizy. Ocena wpływu parametrów technologicznych powinna odnosić się do stanu faktycznego zaistniałego przed procesem pirolizy. W badaniu uwalniania LZO we wszystkich materiałach badawczych została określona liczba uwolnionych LZO z uwzględnieniem substancji z załącznika 1 rozporządzenia UE w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008). W celu określenia bilansu na podstawie wygenerowanych wyników w programie LabSolutions policzono liczbę substancji LZO występującą w próbkach surowych i w biowęglach (*Shimadzu, Kyoto, Japonia*). Należy zaznaczyć, że indywidualny profil LZO posiadała każda próbka badawcza w stanie nieprzetworzonym (CB1 – CB12, jabłoń, sosna, słoma konopna)

oraz każdy wygenerowany biowęgiel w danej temperaturze. Dzięki policzeniu liczby substancji występujących przed procesem oraz po procesie na podstawie różnicy (por. wzór 14) określono wpływ procesu toryfikacji czy pirolizy na liczbę uwolnionych substancji LZO.

$$B_{voc} = LZO_b - LZO_s \quad (14)$$

gdzie:

$B_{voc}$  liczba substancji LZO netto, szt.

$LZO_b$  liczba substancji LZO po procesie termicznym, szt.

$LZO_s$  liczba substancji LZO przed procesem termicznym, szt.

W celu przedstawienia wyników tej analizy posłużono się zestawieniem ich na wykresie punktowym z liniami łączącymi w celu określenia trendu danych. Model liniowy zależny od temperatury został pogrupowany zgodnie z próbkami badawczymi. W rezultacie określono bilans uwalniania LZO dla każdej próbki badawczej o własnej charakterystyce zawartości składników strukturalnych (lignina, celuloza oraz hemiceluloza). Analizy zostały wykonane w sposób ujednoczony, co pozwoliło na porównywanie ze sobą wyników badań. Dzięki takiemu zestawieniu wyników określono wpływ temperatury oraz składników strukturalnych na uwalnianie LZO netto oraz uwalnianie niebezpiecznych LZO netto. Wyniki analizy są liczbami całkowitymi (ujemnymi oraz dodatnimi), co wskazuje na efekt uwalniania LZO z próbek badawczych. Dane znajdujące się poniżej osi y (temperatura) są najkorzystniejszą obserwacją ze względu na utratę LZO podczas procesu termicznego. Szczegółowe badanie szlaków przekształceń substancji będzie stanowić dalsze perspektywy analizy tych badań. Natomiast w ww. pracy skupiono się na ocenie ryzyka wynikającego z uwalniania LZO oraz określeniu warunków optymalnych procesu. Bilans uwalniania LZO netto wyjaśnia efekt uwalniania LZO z biowęgli. Kluczowym elementem badania było zestawienie występowania niebezpiecznych LZO z zał. 5 rozporządzenia UE w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008). Określenie różnicy w występowaniu niebezpiecznych LZO przed oraz po procesie termicznych pozwala ocenić ryzyko płynące z jego produkcji w określonych warunkach (temperatura) dla konkretnych substratów (skład strukturalny).

### **3.2.6. Określenie modelu i walidacja wpływu parametrów technologicznych produkcji biowęglu na uwalnianie LZO z biowęglu**

#### **Analiza fraktalna**

Z uwagi na złożoność uzyskanych chromatogramów, w celu uzyskania ujednoczonej wartości charakteryzującej zmienność chromatogramów zaproponowano wyznaczenie wymiaru fraktalnego chromatogramu. Analiza fraktalna została wykonana dla wykresów chromatograficznych w celu oceny stopnia ich zmienności za pomocą programu Benoit 1.3 (*TruSoft International, St. Petersburg, FL*). Analiza wymiaru fraktalnego, w tym wymiaru pudełkowego (ang. box dimension), jest nowym narzędziem w badaniach chromatograficznych (Wu i in. 2020). Metodyka analizy wymiaru fraktalnego obejmuje obliczanie wymiaru fraktalnego

obiektów. Te metody analizy wymiaru fraktalnego są istotne w badaniach złożonych struktur i kształtów, umożliwiając matematyczne opisanie ich skomplikowania i nieregularności (Yiyu i in. 2003). Wymiar pudełkowy jest definiowany jako wykładnik  $D_b$  w związku:

$$N(d) = \frac{1}{d^{D_b}} \quad (15)$$

gdzie:

$N(d)$  liczba pudełek o rozmiarze liniowym

$d$  koniecznych do pokrycia zestawu danych punktów rozłożonych na płaszczyźnie dwuwymiarowej

$D_b$  wykładnik wymiaru pudełkowego

Aby pokryć zbiór punktów leżących na gładkiej linii, potrzebna jest pewna liczba pudełek proporcjonalna do  $\frac{1}{d}$ , aby pokryć zbiór punktów równomiernie rozłożonych na płaszczyźnie, proporcjonalnej do  $\frac{1}{d^2}$ . Ten wymiar jest czasami nazywany wymiarem siatki, ponieważ dla wygody matematycznej pudełka są zazwyczaj częścią siatki. Można zdefiniować wymiar pudełkowy, w którym pudełka są umieszczone w dowolnej pozycji i orientacji, aby zminimalizować liczbę pudełek potrzebnych do pokrycia zbioru. Oczywiście jest to bardzo trudny problem obliczeniowy, aby znaleźć wśród wszystkich możliwych sposobów pokrycia zbioru pudełkami o rozmiarze  $d$  konfigurację minimalizującą  $N(d)$ . Ponadto, jeśli nadmierne oszacowanie  $N(d)$  w wymiarze siatki nie zależy od skali, jeśli zbiór jest samopodobny, to stosowanie pudełek w siatce lub minimalizacją  $N(d)$  przez pozwalanie pudełkom na zajęcie dowolnej pozycji jest skazane na uzyskanie tego samego wyniku. Jest to spowodowane tym, że prawo potęgowe jak we wzorze numer 15 jest takie, że wykładnik nie zmienia się, jeśli pomnożymy  $N(d)$  lub  $d$  przez dowolną stałą. W praktyce, aby zmierzyć wymiar fraktalny  $D_b$ , liczy się liczbę pudełek o rozmiarze liniowym  $d$  koniecznych do pokrycia zbioru dla zakresu wartości  $d$  i przedstawia się logarytm liczby  $N(d)$  na osi pionowej w stosunku do logarytmu  $d$  na osi poziomej.

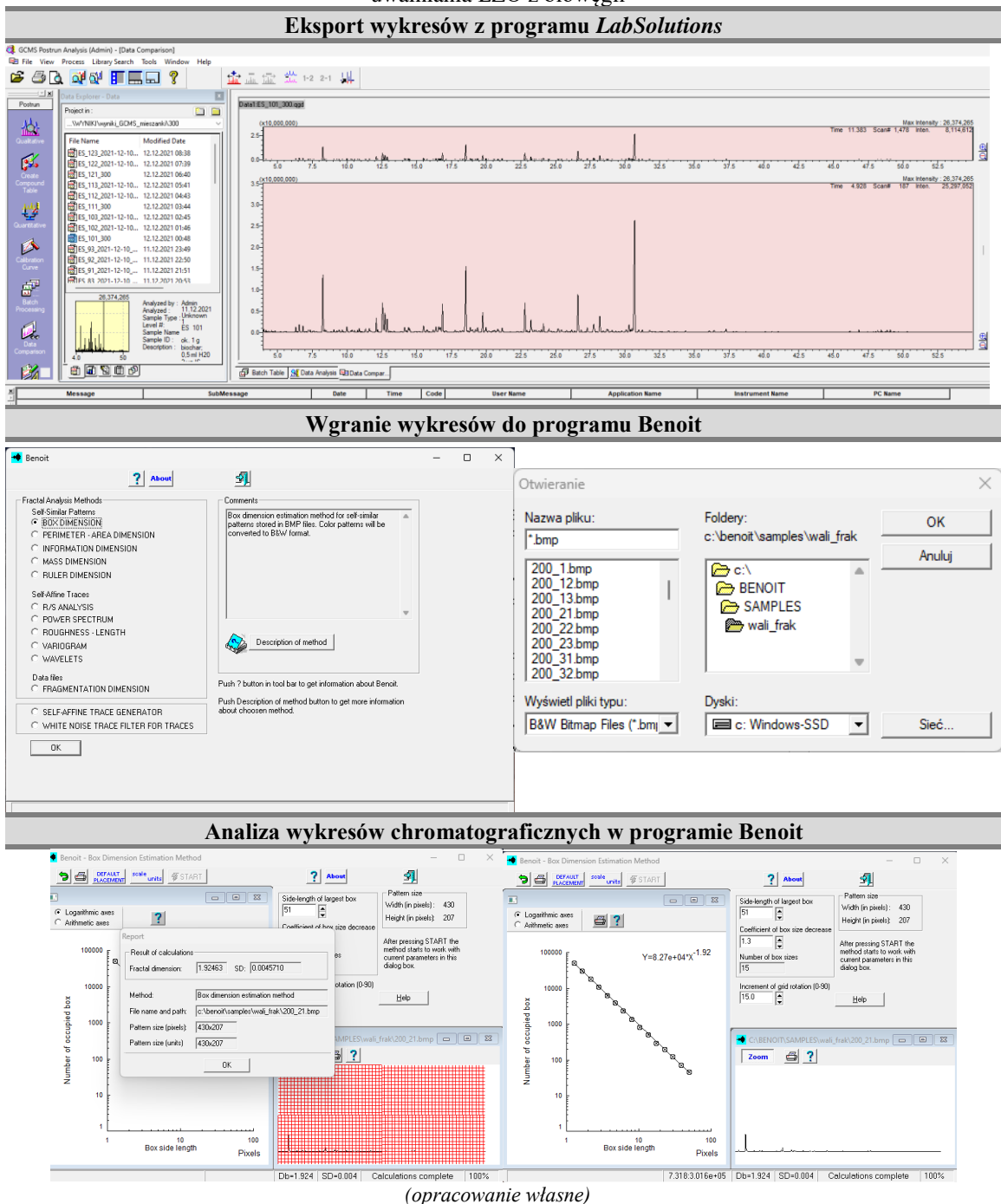
Techniczna procedura dotycząca analizy fraktalnej wykresów chromatograficznych została szczegółowo przedstawiona na rysunku 10. W pierwszej kolejności, z programu LabSolutions zostały wyeksportowane wykresy chromatograficzne (*Shimadzu, Kyoto, Japonia*). Każdy wykres został odpowiednio skalowany tak, aby wszystkie piki zostały ujęte na wykresie. Ustalono jednolitą skalę dla wszystkich wykresów chromatograficznych tak, aby zachować jednolitość wykresów. Kolejno wykres był eksportowany i wycinano z niego linie odniesienia oraz pik wzorca wewnętrznego, które mogłyby wpływać na wynik wymiaru fraktalnego. Wynikiem takiej decyzji była wyłączna analiza pików chromatograficznych występujących podczas badania. Pozostawienie linii odniesienia oraz pik wzorca wewnętrznego zwiększyłoby zakres wymiaru fraktalnego, a rzędna wyniku świadczy o zmienności danych.

Następnie wykresy zostały zaktualizowane pod względem rozdzielczości 96 dpi (ang. dots per inch), aby zapewnić spójność i dokładność dalszej analizy. Po przygotowaniu wykresów zostały



one zaimportowane do programu Benoit, gdzie przeprowadzono właściwą analizę fraktalną (*TruSoft International, St. Petersburg, FL, USA*). Gotowe obrazy zapisane w formacie BMP były wgrywane pojedynczo do programu Benoit przy wyborze analizy ang. *box dimension* - wymiar pudełkowy. Każdy wykres był wgrwany osobno do programu, a analizy zostały wykonane w trzech powtórzeniach dla każdej próbki badawczej. Analizę fraktalną wykonano dla wszystkich próbek badawczych, czyli chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej. W rezultacie tej analizy, uzyskano wykres fraktalny oraz wartość wymiaru fraktalnego, które są kluczowe dla interpretacji wyników i dalszych badań.

**Rys.10.** Procedura analizy fraktalnej za pomocą programu Benoit dla wykresów chromatograficznych uwalniania LZO z biowęgla



## Analiza statystyczna

Po przeprowadzeniu badań laboratoryjnych otrzymane wyniki w zakresie właściwości fizykochemicznych substratów oraz właściwego badania uwalniania LZO z biowęgla poddano weryfikacji statystycznej z wykorzystaniem programu Statistica 13 (*Tibco, Kalifornia USA*). Przeanalizowane charakterystyki substratów oraz produktów można podzielić na cztery działy: właściwości produkcyjne biowęgla, właściwości paliwowe, właściwości uwalniania LZO oraz analiza fraktalna. Wszystkie te analizy sprowadzają się do określenia parametrów, w których potencjalne uwalnianie LZO jest najbardziej niebezpieczne dla ludzi i środowiska. Ważnym aspektem analizy statystycznej jest określenie optymalnych warunków produkcyjnych ze względu na właściwości produktu, uwzględniając nie tylko aspekty fizykochemiczne, lecz przede wszystkim właściwości uwalniania LZO.

W ramach badania przeprowadzono analizę danych przy użyciu oprogramowania Statistica 13 (*Tibco, Kalifornia USA*), z wykorzystaniem wykresów powierzchniowych NKWO (najmniejszych kwadratów ważonych odległościami), która jest metodą wygładzenia danych. Metoda ta pozwala odfiltrować szum i przekształcić dane w gładką krzywą, która jest względnie nieobciążona obserwacjami odstającymi. Metoda ta została wybrana ze względu na jej zdolność do prezentacji trójwymiarowych powierzchni na podstawie punktów danych, przy uwzględnieniu nieliniowych zależności między zmiennymi. Wszystkie parametry zostały przedstawione za pomocą wykresów powierzchniowych, natomiast parametry, które były wykonane w trzech powtórzeniach zostały zweryfikowane statystycznie poprzez wykonanie analizy wariancji metodą ANOVA (na poziomie istotności  $p < 0.05$ ), mającej na celu sprawdzenie występowania istotnych różnic pomiędzy średnimi parametrów badanego procesu względem poszczególnych temperatur i bezpopiołowej masy molowej. Po przeprowadzeniu analizy ANOVA, w sytuacji potwierdzenia istotnych różnic pomiędzy średnimi dla danych temperatur oraz bezpopiołowej masy molowej, dozwolone jest przeprowadzenie testów post-hoc, mających na celu wskazanie, która z założonych temperatur różnicuje otrzymane średnie. Do tych analiz wykorzystano test Tukey'a (Rozsądnej Istotnej Różnicy RIR). Test Tukeya, znany również jako test porównań wielokrotnych Tukeya, jest powszechnie stosowaną techniką statystyczną do porównywania średnich pomiędzy wszystkimi możliwymi parami grup w analizie ANOVA (analizie wariancji).

Biowęgla, dla których określano uwalnianie lotnych związków organicznych, zostały przeanalizowane za pomocą funkcji regresji nieliniowej na podstawie równania wielomianowego (przy przyjętym poziomie istotności  $p < 0.05$ ) dla parametrów określających właściwości fizykochemiczne zależne od temperatury procesu pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej. Wyniki analizy przedstawiono w postaci równań opisujących daną zależność oraz współczynnik determinacji ( $R^2$ ) dopasowania danych empirycznych do teoretycznych. Wobec tego równania zastosowano regresję krokową wsteczną, aby wyeliminować parametry nieistotne. Ogólna postać zastosowanego równania wielomianowego ma postać:

$$y = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot m + a_5 \cdot m^2 + a_6 \cdot T \cdot m + a_7 \cdot T^2 \cdot m^2 \quad (16)$$

gdzie:

$y$  analizowana właściwość

$a_1$  wyraz wolny

$a_2$ - $a_7$  współczynniki regresji

$T$  temperatura procesu, °C

$m$  bezpopiołowa masa molowa  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Interpretacja wyników uzyskanych na podstawie modelu wielomianowego (wzór 16) pozwala na dokładne zrozumienie, które parametry mają większy wpływ na wartość zmiennej zależnej  $y$  oraz w jaki sposób te parametry oddziałują na siebie. Współczynniki  $a_2$  (wpływ liniowy) oraz  $a_3$  (wpływ kwadratowy) reprezentują wpływ temperatury procesu na zmienną zależną, co oznacza, że zmiany temperatury mogą zarówno bezpośrednio, jak i w sposób nieliniowy, wpływać na wartość  $y$ . Analogicznie, współczynniki  $a_4$  (wpływ liniowy) oraz  $a_5$  (wpływ kwadratowy) reprezentują wpływ bezpopiołowej masy molowej na zmienną zależną, wskazując, że ten parametr również wpływa na  $y$  w sposób zarówno bezpośredni, jak i nieliniowy. Dodatkowo, współczynniki  $a_6$  i  $a_7$  uwzględniają interakcje między temperaturą procesu a bezpopiołową masą molową. Oznacza to, że nie tylko indywidualne wartości tych parametrów, ale także ich wzajemne oddziaływanie, wpływają na wartość zmiennej zależnej  $y$ . Interpretacja współczynników modelu wskazuje, że wyższe wartości bezwzględne tych współczynników mają silniejszy wpływ odpowiednich zmiennych lub ich interakcji na wartość zmiennej zależnej  $y$ .

Dla wszystkich biowęgeli zastosowano ten sam stopień wielomianu, co zapewnia porównywalność wyników między sobą oraz umożliwia walidację modelu. Walidacja została wykonana do temperatury 400°C dla rzeczywistej biomasy, podczas gdy dla mieszanek chemicznych przeprowadzono ją do 600°C. Ta różnica nie wpływa jednak na porównywanie wyników, ponieważ głównym celem interpretacji jest zrozumienie wpływu temperatury procesu oraz bezpopiołowej masy molowej próbek badawczych na wartość zmiennej zależnej  $y$ , co jest możliwe na podstawie analizy i porównania poszczególnych czynników modelu. Dzięki temu interpretacja wyników modelu wielomianowego jest kompleksowa i pozwala na wyciągnięcie wiarygodnych wniosków dotyczących badanych parametrów i ich wpływu na zmienną zależną  $y$ .

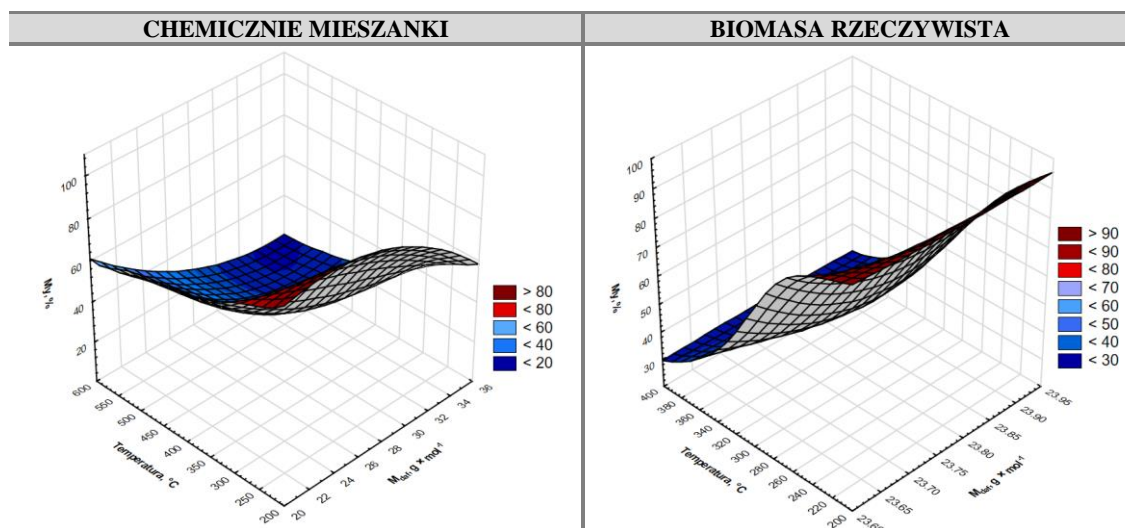
## 4. Wyniki badań i dyskusja

### 4.1. Generowanie biowęgla ze składników biomasy

#### 4.1.1. Efektywność produkcji biowęgla

Lignina, celuloza oraz hemiceluloza zostały wykorzystane do wytworzenia 12 mieszanek w proporcjach odpowiadających rzeczywistej biomase. Proces termiczny zawarty był w zakresie procesu toryfikacji oraz pirolizy od 200 do 600°C z interwałem 25°C oraz czasem przebywania próbki w docelowej temperaturze wynoszącym 60 minut. 12 mieszanek biomasy zostało poddanych procesowi w 17 różnych temperaturach oraz jednym czasie zatrzymania. W rezultacie otrzymano 204 biowęgla, które posłużyły do dalszych analiz. W przypadku walidacji zakres temperatury procesu pirolizy był mniejszy i wynosił od 200 do 400°C z interwałem 25°C i czasem trwania procesu 60 minut. Analizowanymi materiałami była sosna, słoma konopna i jabłón. W rezultacie otrzymano 27 biowęgla wytworzonych z rzeczywistej biomasy. Zakres temperatury oraz bezpopiołowa masa molowa znajduje się w zakresie wykonanych analiz, co pozwala na walidację danych.

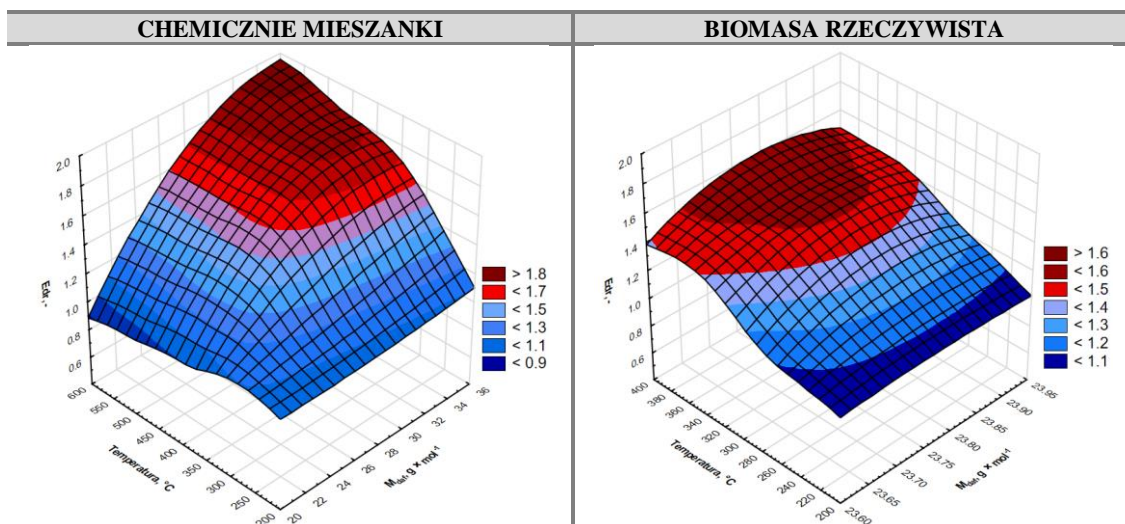
Podstawowym parametrem określającym efektywność procesu produkcji biowęgla jest wydajność masowa  $M_y$ , która została przedstawiona na rys. 11. Wydajność masowa malała wraz ze wzrostem temperatury procesu, co potwierdziło się w biowęglach pochodzących z chemicznych mieszanek oraz biomasy. Należy zaznaczyć, że w biomacie rzeczywistej również dostrzegalne są różnice w szczególności w miejscu zmiany koloru niebieskiego na czerwony.



**Rys.11.** Wydajność masowa ( $M_y$ ) procesu pirolizy chemicznych mieszanek oraz rzeczywiste biomasy walidacyjnej (opracowanie własne)

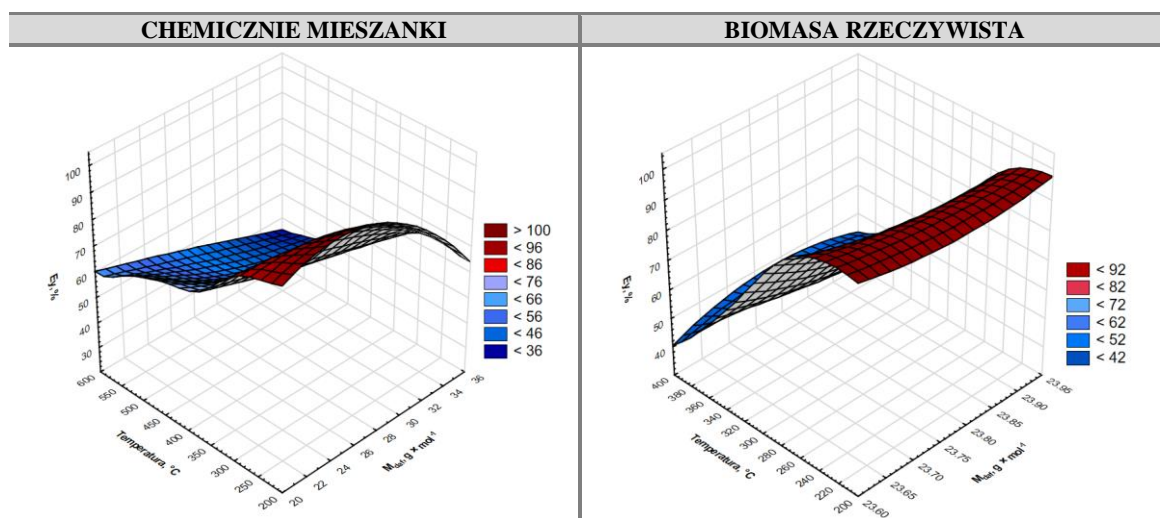
Dane dotyczące ciepła spalania substratów oraz produktów posłużyły do określenia współczynnika zagęszczenia energii  $Edr$ . Im wyższy współczynnik zagęszczenia energii, tym bardziej efektywny jest proces produkcji biowęgla. Wyższy współczynnik zagęszczenia energii oznacza, że uzyskany biowęgiel zawiera więcej energii w porównaniu do ilości energii zawartej w pierwotnym surowcu używanym do jego produkcji. Współczynnik zagęszczenia energii w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych wzrastał wraz z temperaturą oraz

bezpieczną masą molową. Na rysunku 12 przedstawiono współczynnik zagęszczenia energii mieszanek chemicznych oraz biomasy.



**Rys.12.** Współczynnik zagęszczenia energii ( $E_{dr}$ ) chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej na skutek procesu pirolizy (opracowanie własne)

Kolejnym współczynnikiem jest wydajność energetyczna  $E_y$ , która jest iloczynem wydajności masowej  $M_y$  oraz współczynnika zagęszczenia energii  $E_{dr}$ . Współczynnik ten maleje wraz ze wzrostem temperatury procesu pirolizy, co można tłumaczyć degradacją struktur organicznych w wyższych temperaturach, prowadzącą do mniejszej wydajności energetycznej produktu końcowego. Warto zauważyć, że spadki współczynnika są szczególnie widoczne dla próbek o najwyższej bezpopiołowej masie molowej, co jest charakterystyczne dla celulozy (por. rys. 13). Współczynnik wydajności energii maleje od 350°C dla chemicznych mieszanek o niższej bezpopiołowej masie molowej. W przypadku biomasy rzeczywistej spadek współczynnika  $E_y$  zaczyna się w temperaturze 275°C. Widoczne jest również zagięcie modelu w środkowej części, co świadczy o niższym współczynniku dla próbki o średniej bezpopiołowej masie molowej. Analiza ta wskazuje, że temperatura procesu oraz masa molowa są kluczowymi czynnikami.



**Rys.13.** Wydajność energetyczna ( $E_y$ ) procesu pirolizy chemicznych mieszanek oraz biomasy (opracowanie własne)

#### 4.1.2. Dyskusja

Zwiększenie udziału ligniny w próbkach badawczych skutkowało wzrostem wydajności masowej *My*. Lignina, ze względu na swoją bardziej skomplikowaną strukturę chemiczną i większą ilość wiązań chemicznych, jest bardziej stabilna termicznie niż pozostałe składniki. W chemicznych mieszankach zależność między zawartością ligniny a wydajnością masową jest bardziej widoczna niż w próbkach biomasy. W próbkach biomasy rzeczywistej różnice te są również zauważalne, szczególnie w miejscach zmiany koloru w modelu danych. W przypadku składu pierwiastkowego biowęgla, istotnym pierwiastkiem jest tlen, którego wyższa zawartość prowadzi do większych strat masy w postaci gazów, co wpływa na obniżenie wydajności masowej. Wyższe temperatury i dłuższy czas pirolizy zwykle prowadzą do większych strat masy, ale mogą poprawić jakość i stabilność końcowego produktu (Wiśniewska i in. 2022).

Współczynnik zagęszczenia energii *Edr* w biowęgłach wytworzonych z mieszanek chemicznych wzrastał wraz z temperaturą oraz bezpopiołową masą molową. Wyższa zawartość celulozy w substracie oraz wyższa temperatura procesu przetwarzania skutkowały wyższym *Edr*. W przypadku biomasy rzeczywistej najwyższe wartości współczynnika zagęszczenia energii uzyskiwała próbka o średniej masie molowej odpowiadającej sośnie, która zawiera większą zawartość ligniny. Warto zaznaczyć, że strukturalne składniki biomasy nie są jedynym parametrem wpływającym na jej ciepła spalania, co w konsekwencji wpływa na współczynnik zagęszczenia energii. Skład pierwiastkowy, a w szczególności tlen, wpływa istotnie na wartość zagęszczenia energii. Niższa zawartość tlenu w biowęgłach prowadzi do wyższego współczynnika zagęszczenia energii, ponieważ tlen wchodzi w interakcje, które prowadzą do powstawania gazów. Efektem tego jest utrata energii podczas trwania procesu w postaci gazów, co skutkuje mniejszą zawartością energii w produkcie końcowym (Seithtanabutara i in. 2023).

W procesie pirolizy obserwuje się, że współczynnik wydajności energetycznej zazwyczaj maleje wraz ze wzrostem temperatury. Wzrost temperatury procesu wpływa istotnie na ten współczynnik, zwiększając rozkład termiczny materiału, co może prowadzić do utraty części energii zawartej w surowcu w postaci gazów lub innych produktów ubocznych, zamiast przekształcenia jej w energię w pożądanym sposób. Im wyższy współczynnik wydajności energetycznej, tym bardziej efektywny jest proces przetwarzania biomasy w produkty energetyczne. Oznacza to, że uzyskuje się więcej energii w postaci produktów w stosunku do ilości energii zawartej w pierwotnym surowcu używanym do procesu pirolizy. Wydajność masowa i współczynnik zagęszczenia energii dla drzew owocowych oraz słomy konopnej jest podobny i zawarty zazwyczaj w granicach około 30-40% dla *My* oraz 1,2 do 1,4 dla *Edr*. Biowęgiel z sosny często charakteryzuje się wysoką wydajnością masową, zależnie od warunków pirolizy. Na przykład, przy pirolizie w temperaturze 350-450°C, można uzyskać wydajność masową rzędu 35-50%. Współczynnik zagęszczenia energii *Edr* dla biowęgla z sosny może wynosić od 1,3 do 1,5, co zależy od zawartości węgla i warunków produkcji (Wang i in. 2024).

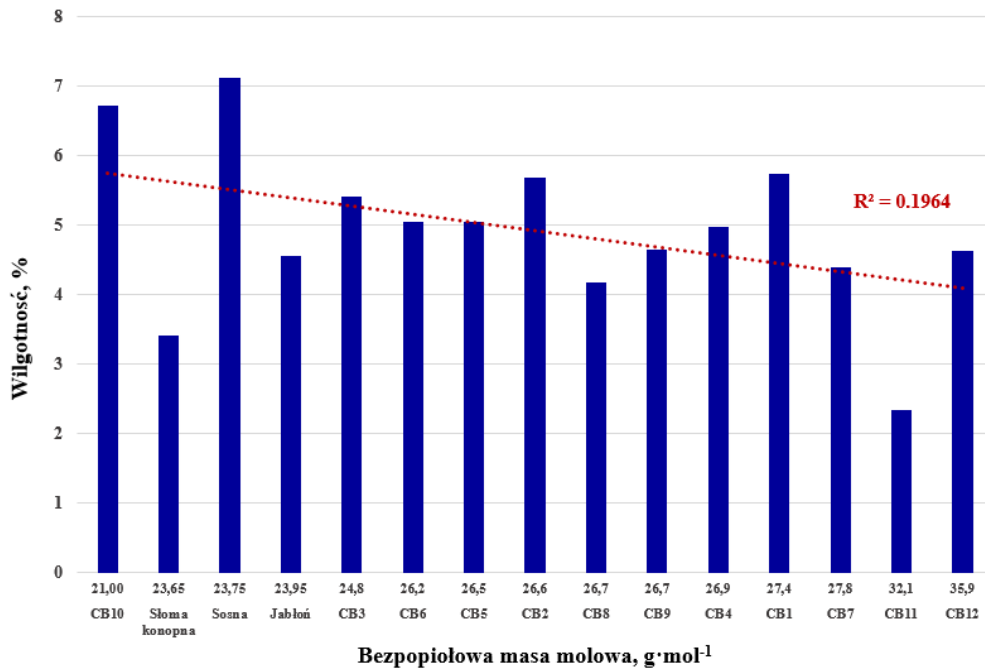


## 4.2. Określenie właściwości składników biomasy i wygenerowanych biowęgli

### 4.2.1. Właściwości wygenerowanych biowęgli

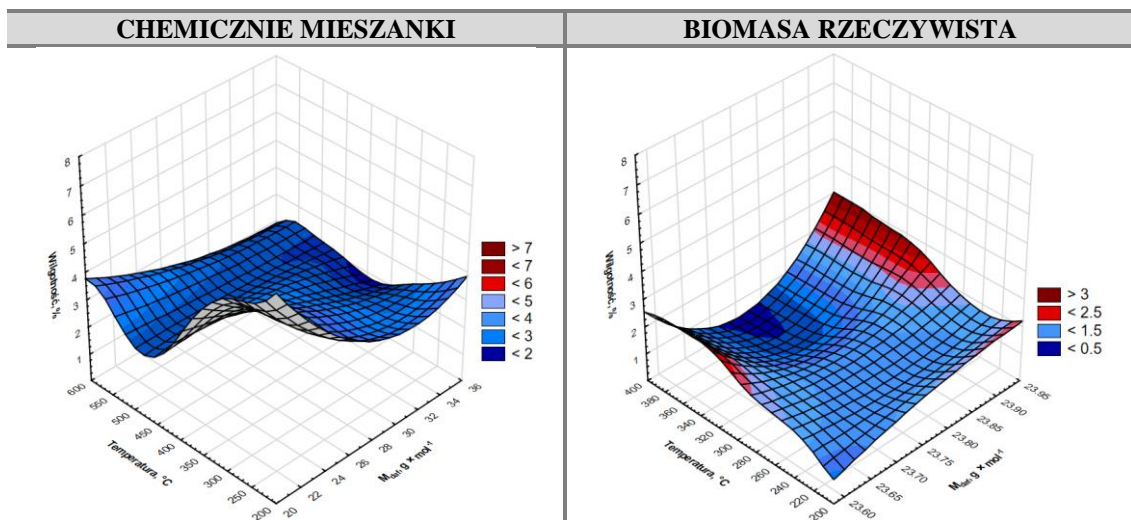
#### Wilgotność

Substraty badawcze, czyli mieszanki chemiczne ligniny, celulozy, hemicelulozy oraz biomasa walidacyjna w stanie nieprzetworzonym posiadały wilgotność do około 7% zawartości wody w stosunku do masy surowca (por. rys. 14). Najwięcej wilgoci posiadały próbki CB10 dla mieszanek chemicznych oraz sosna z biomasy walidacyjnej.



Rys.14. Wilgotność nieprzetworzonych materiałów w odniesieniu do bezpopiołowej masy molowej (opracowanie własne)

W przypadku wytworzonych biowęgli wilgotność chemicznych mieszanek była najwyższa w najniższych temperaturach procesu 200 do 275°C dla próbek o najniższej bezpopiołowej masie molowej. Wilgotność delikatnie wzrosła dla biowęgli wytworzonych w najwyższych temperaturach (por. rys. 15).

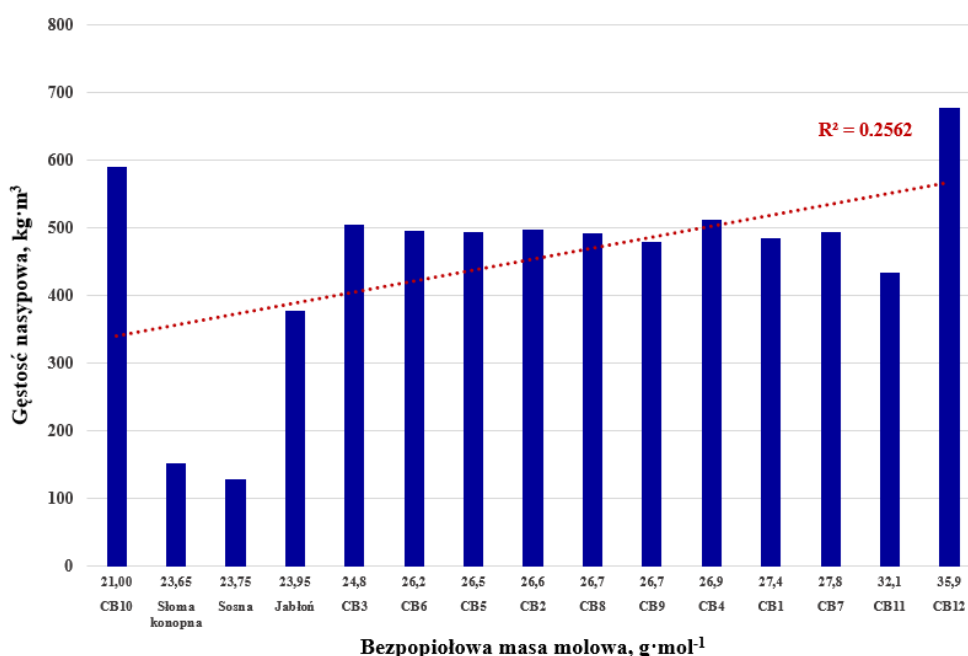


Rys.15. Zmiany zawartości wilgotności w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej w zależności od temperatury procesu oraz masy molowej (opracowanie własne)

Należy zauważyć, że najniższa wilgotność na całym przekroju masy molowej była w temperaturze od 450 do 525°C dla chemicznych mieszanek. W przypadku biomasy rzeczywistej największa wilgotność występowała w biowęglach wytworzonych w wysokich temperaturach od 275 do 400°C, ale tylko dla słomy konopnej i drewna jabłoni. Biomasa w postaci drewna sosny charakteryzowała się najniższą wilgotnością w wysokich temperaturach procesu od 300 do 400°C (por. rys. 15).

### Gęstość nasypowa

Substraty badawcze, czyli mieszanki chemiczne oraz biomasa walidacyjna w stanie nieprzetworzonym posiadały gęstość nasypową, która zgodnie z trendem na rysunku 16 wzrasta wraz z bezpopiołową masą molową o czym świadczy współczynnik  $R^2=0,26$ . W przypadku biomasy surowej dane dotyczące gęstości nasypowe są również odstające i są najniższe dla próbek słomy konopnej i sosny. Natomiast jabłoni ma najwyższą gęstość nasypową wynoszącą prawie 400  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  i zbliża się do wartości chemicznych mieszanek (por. rys. 16).

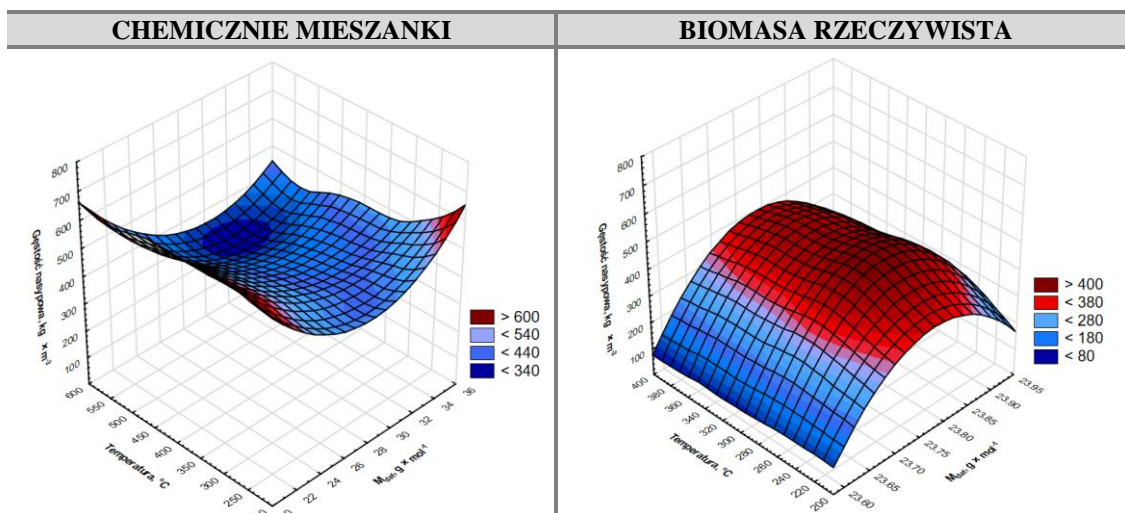


**Rys.16.** Gęstość nasypowa nieprzetworzonych materiałów w odniesieniu do bezpopiołowej masy molowej (opracowanie własne)

W przypadku gęstości nasypowej wytworzonych biowęgli najwyższą gęstością nasypową posiadały próbki wytworzone z chemicznych mieszanek, które charakteryzowały się najniższą masą molową. Lignina w pełnym zakresie temperatur oraz celuloza tylko w 200°C posiadały najwyższą gęstość nasypową (por. rys. 17). Najniższa gęstość nasypowa występowała w mieszankach o masie molowej w zakresie od 26 do 35  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  w wyższych temperaturach procesu od 425 do 600°C. Gęstość nasypowa rzeczywistej biomasy była najwyższa dla sosny, która posiada średnią masę molowa (23,75  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), ale najwyższą zawartość ligniny i najniższą zawartość hemicelulozy. Wartości te były wysokie dla biowęgli w całym zakresie temperaturowym jednak w temperaturze od 250 do 300°C były najwyższe i przekraczały 400  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Gęstość nasypowa słomy konopnej była niższa niż jabłoni w całym zakresie temperaturowym procesu.



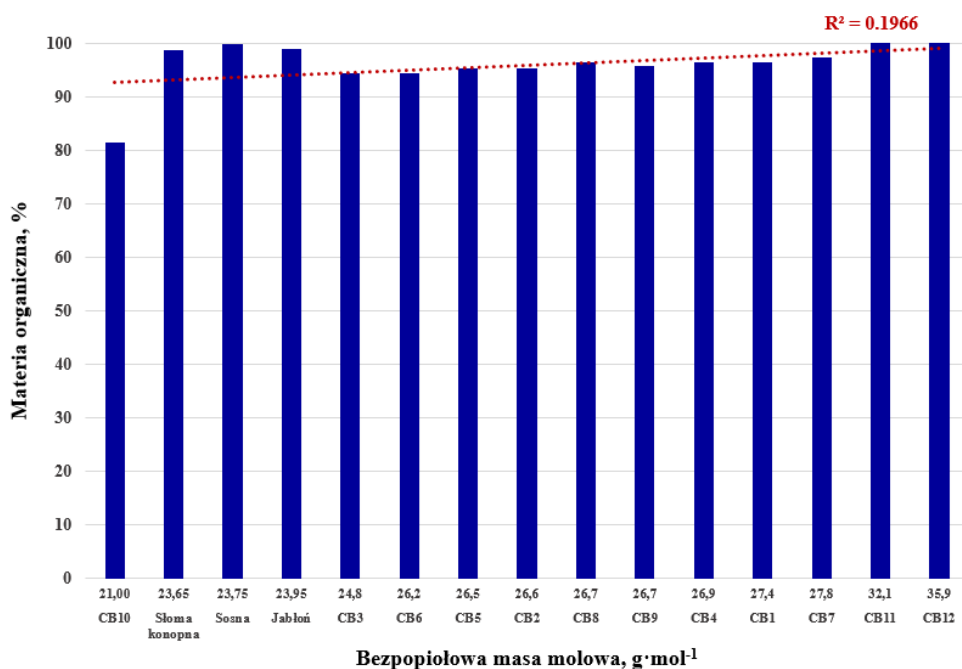
Słoma konopna posiadała gęstość nasypową oscylującą w granicach  $100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , natomiast jabłoni od 200 do  $300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .



**Rys.17.** Zmiany gęstości nasypowej w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej w zależności od temperatury procesu oraz masy molowej substratu (opracowanie własne)

### Materia organiczna oraz popiół

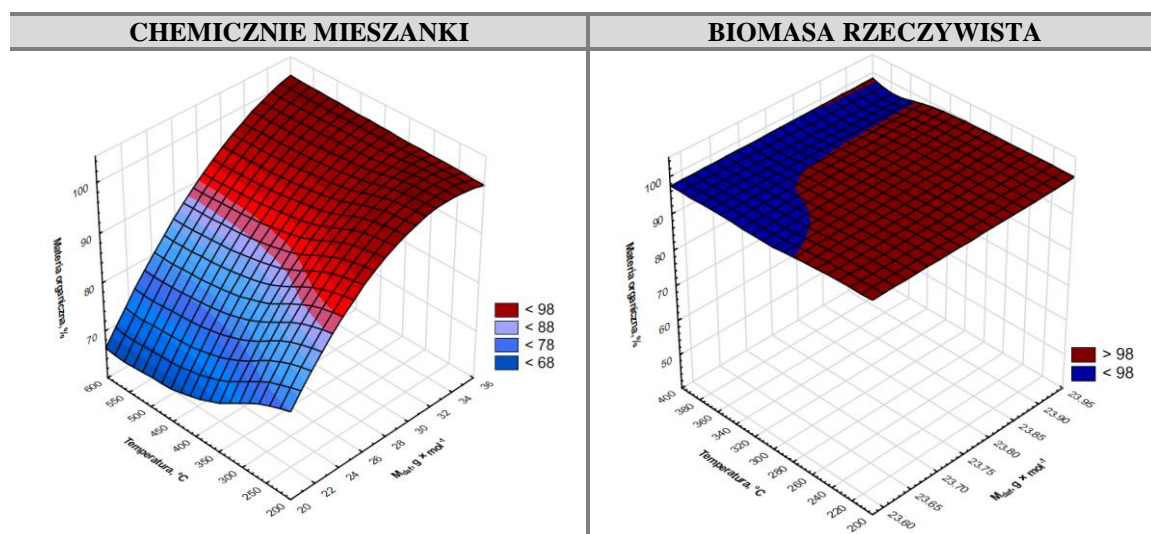
Zawartość materii organicznej w substratach badawczych, czyli mieszkach chemicznych oraz biomasy walidacyjnej w stanie nieprzetworzonym miała niską tendencję wzrostową wraz ze zwiększeniem się bezpopiołowej masy molowej współczynnik  $R^2=0,2$ . Najwyższą zawartością materii organicznej charakteryzowała się biomasa rzeczywista, co sugeruje, że naturalne materiały biologiczne mają wyższą zawartość składników organicznych w porównaniu do mieszanych lub syntetycznych substratów. Z kolei najniższą zawartość materii organicznej zaobserwowano w próbce o najniższej bezpopiołowej masie molowej, czyli w ligninie (por. rys. 18).



**Rys.18.** Wartość materii organicznej nieprzetworzonych materiałów badawczych w odniesieniu do bezpopiołowej masy molowej (opracowanie własne)

Zawartość materii organicznej w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek LCH była zróżnicowana i wynosiła od około 50% do prawie 100% (por. rys. 19). Najniższa zawartość materii organicznej zawarta była w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek o najniższej bezpopiołowej masie molowej. Im wyższa masa molowa, tym większa zawartość materii organicznej w biowęglach. Wyższa masa molowa związków organicznych w biomacie może sugerować bardziej złożone struktury molekularne, które są bardziej odporne na rozkład termiczny. Wyższa zawartość tlenu w biomacie może prowadzić do większej ilości reakcji utleniania podczas pirolizy, co z kolei może zmniejszyć ilość stabilnej materii organicznej w biowęglu. W rzeczywistości wyższa zawartość tlenu w biomacie może zmniejszać zawartość stabilnej materii organicznej w końcowym produkcie biowęgla. Wyższa masa molowa biomasy może jednak sprzyjać większej zawartości materii organicznej w biowęglu, pod warunkiem, że biomasa ta ma niską zawartość tlenu. Ze względu na temperaturę najwyższe wartości materii organicznej były w niskich temperaturach 200 do 300°C oraz od 500 do 600°C.

W przypadku biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej (słoma konopna, sosna, jabłoń), wszystkie wyniki sięgały niemal 100% zawartości materii organicznej. Poniżej 98% zawartości materii organicznej charakteryzowały się biowęgla wytworzone w wyższych temperaturach od 280°C ze słomy konopnej ( $23,65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) oraz z pozostałych biowęgla z biomasy rzeczywistej: jabłoń ( $23,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) i sosna ( $23,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) od 350°C.

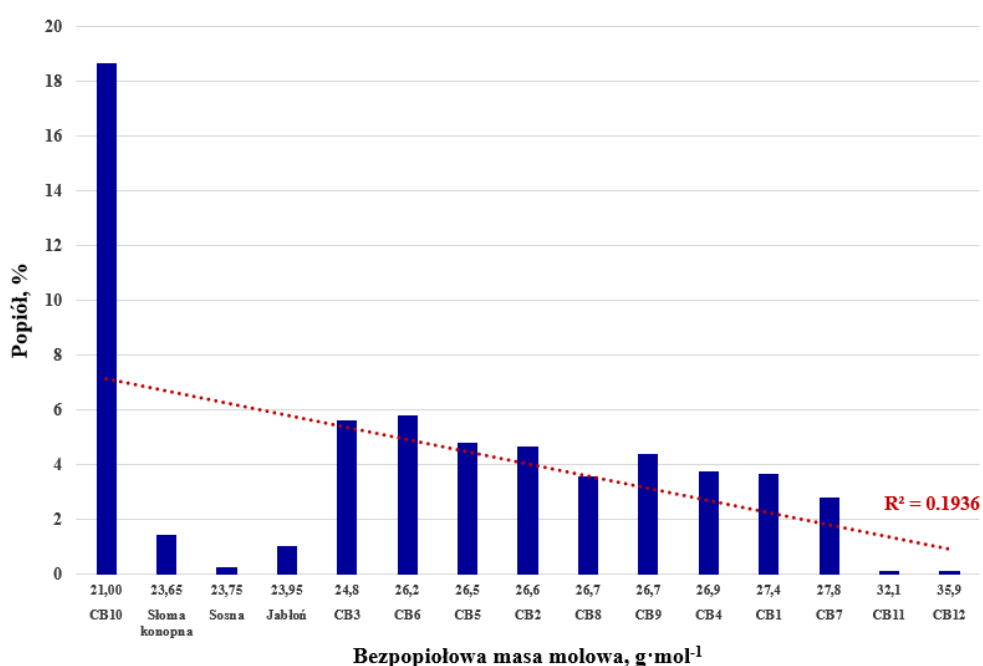


**Rys.19.** Zmiany zawartości materii organicznej w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej w zależności od temperatury procesu oraz masy molowej (opracowanie własne)

### Popiół

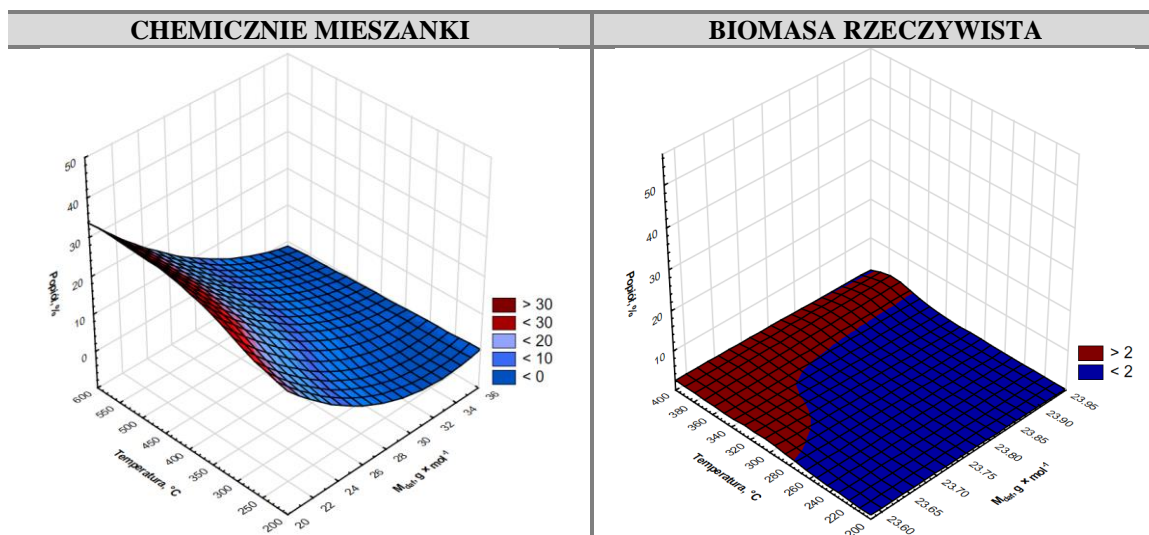
Zawartość popiołu w substratach badawczych mieszanek chemicznych oraz biomacie walidacyjnej w stanie nieprzetworzonym ma tendencję spadkową wraz ze zwiększeniem się bezpopiołowej masy molowej na poziomie  $R^2=0,19$ . Rysunek 20 przedstawia zawartość procentową popiołu w próbkach ułożonych według rosnącej bezpopiołowej masy molowej (od lewej najmniejsza bezpopiołowa masa molowa do prawej najwyższa bezpopiołowa masa molowa). Należy zaznaczyć, że próbki CB11 oraz CB12 odstają od pozostałych danych, osiągając zawartość

popiołu sięgającą około 1%. Próbką słomy konopnej wykazuje najniższą zawartość popiołu spośród wszystkich badanych próbek, z wartością bliską 1%. Zauważalne jest, że zawartość popiołu w przypadku próbek CB10 jest znacząco wyższa w porównaniu do innych próbek, z wartościami oscylującymi w okolicach 18%. Warto podkreślić, że sosna, jabłoń i słoma konopna mają relatywnie niską zawartość popiołu w porównaniu do chemicznych mieszanek, co wskazuje na ich potencjalne korzystne właściwości w kontekście niskiej zawartości popiołu. Słaba dopasowanie modelu liniowego ( $R^2=0,19$ ) sugeruje, że wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej, istnieje niewielka tendencja do wzrostu procentowej zawartości popiołu, ale związek ten nie jest silny. Jest to współczynnik determinacji określony dla materiałów nieprzetworzonych w stanie surowym.



**Rys.20.** Zawartość popiołu nieprzetworzonych materiałów badawczych w odniesieniu do bezpopiołowej masy molowej (opracowanie własne)

Zawartość popiołu w biowęglach wyprodukowanych z chemicznych mieszanek zawierała się od wartości bliskich zero do niemalże 40%. Zawartość popiołu w biowęgłach jest silnie uzależniona od składu pierwotnej biomasy. Biomasa o wysokiej zawartości mineralnej (np. rośliny bogate w krzemionkę, wapń, magnez) będzie generować biowęgiel o wyższej zawartości popiołu. Najwyższa zawartość popiołu była w całym przedziale temperaturowym dla biowęgla o niskiej bezpopiołowej masie molowej odpowiadającej czystej ligninie (por. rys. 21). W wyższych temperaturach procesu pozostaje wyższy procentowy udział popiołu w końcowym produkcie. Biowęgły wytworzone z rzeczywistej biomasy charakteryzowały się niską zawartością popiołu nie przekraczającą 5%. Wyższe zawartości popiołu występowały w biowęglach wytworzonych w wyższych temperaturach powyżej 280°C dla słomy konopnej (23,60 g·mol<sup>-1</sup>), natomiast dla pozostałych biowęgla jabłoni (23,95 g·mol<sup>-1</sup>) i sosny (23,75 g·mol<sup>-1</sup>) od 340°C.

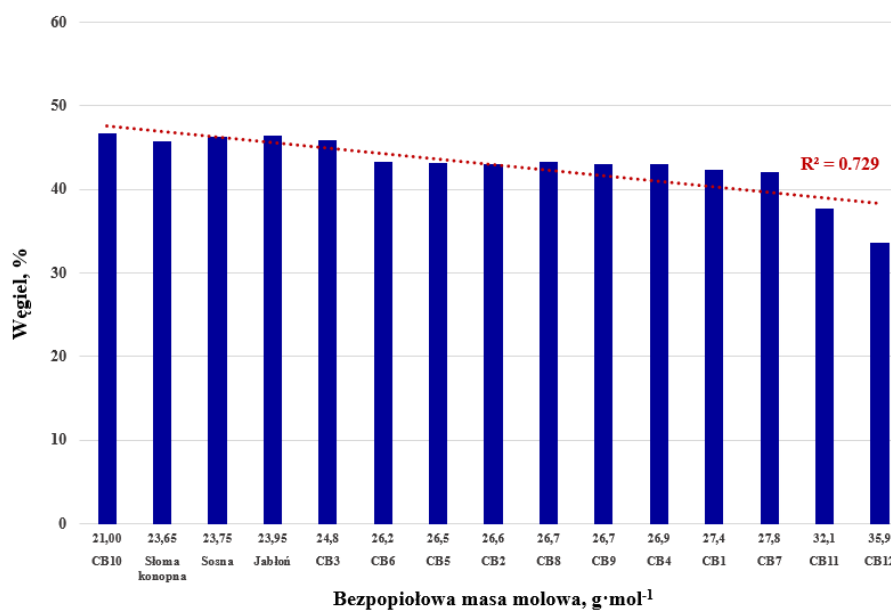


**Rys.21.** Zmiany zawartości popiołu w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej w zależności od temperatury procesu oraz masy molowej substratu (opracowanie własne)

### Analiza elementarna

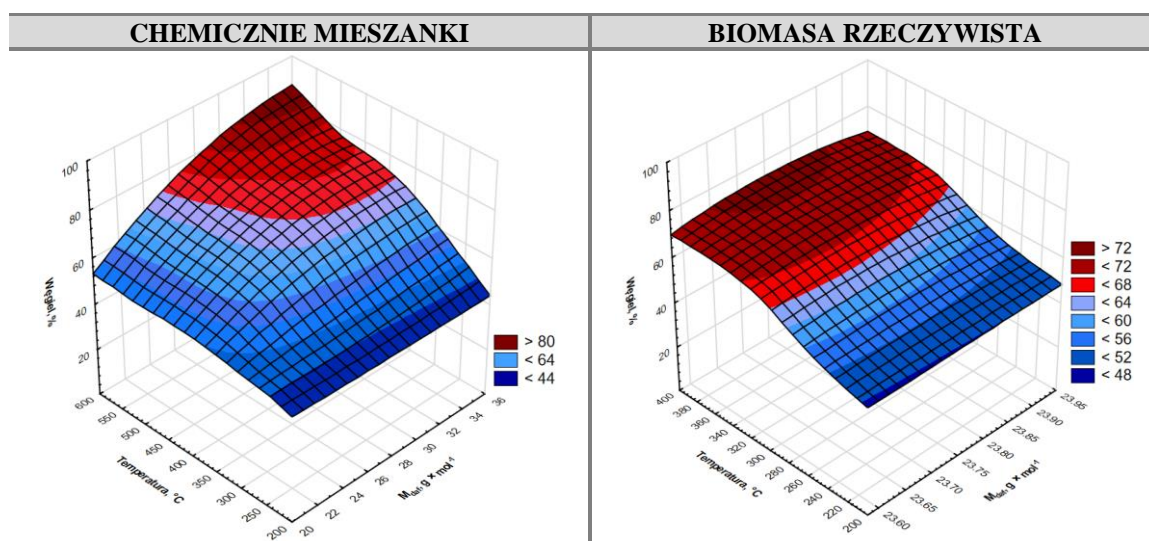
#### Węgiel

Zawartość węgla elementarnego w substratach badawczych, czyli mieszanek chemicznych oraz biomasy walidacyjnej w stanie nieprzetworzonym, ma tendencję spadkową wraz ze zwiększaniem się bezpopiołowej masy molowej (por. rys. 22). Współczynnik determinacji wyniósł  $R^2=0,73$ , co wskazuje na dość silne dopasowanie danych. Najwyższą zawartość węgla mają próbki CB10, słoma konopna, sosna oraz jabłoni, osiągając prawie 50%. Różnice w zawartości węgla elementarnego są niewielkie i znajdują się w zakresie od 32% do 48%, co wskazuje na stosunkowo niewielkie różnice. Próbki rzeczywistej biomasy nie wyróżniały się na tle mieszanek. Najniższa zawartość węgla elementarnego była dla próbki, która stanowiła czystą celulozę.



**Rys.22.** Zawartość węgla elementarnego w nieprzetworzonych materiałach badawczych w odniesieniu do bezpopiołowej masy molowej (opracowanie własne)

W przypadku biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek najniższa (poniżej 44%) zawartość węgla elementarnego była dla całego przedziału temperatury 200°C i stopniowo narastała (por. rys. 23). Najwięcej węgla elementarnego było w próbkach powyżej 26 g·mol<sup>-1</sup> w zakresie temperatury od 400 do 600°C. Szczyt zawartości węgla powyżej 80% był dla próbek od 32 g·mol<sup>-1</sup> odpowiadających czystej celulozie i hemicelulozie w temperaturze 575 i 600°C. W przypadku biomasy rzeczywistej zawartość węgla elementarnego narastała liniowo wraz ze wzrostem temperatury bez szczególnych różnic pomiędzy próbkami badawczymi. Różnice są dostrzegalne powyżej 375°C dla sosny (23,75 g·mol<sup>-1</sup>), która osiąga najwyższą zawartość węgla elementarnego właśnie powyżej tej temperatury.



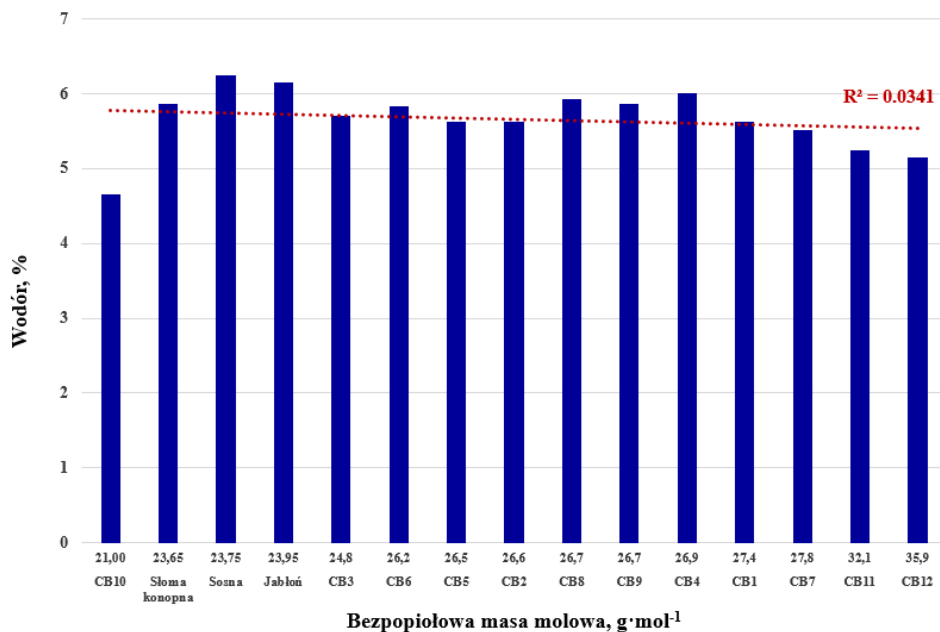
**Rys.23.** Zmiany zawartości węgla w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej w zależności od temperatury procesu oraz masy molowej substratu (opracowanie własne)

### Wodór

Zawartość wodoru w substratach badawczych, czyli mieszanek chemicznych oraz biomasy walidacyjnej w stanie nieprzetworzonym ma bardzo małą tendencję spadkową wraz ze zwiększaniem się bezpopiołowej masy molowej. Bardzo niski R<sup>2</sup> oznacza, że jedynie 0,03 zmienności zawartości wodoru można wyjaśnić zmiennością bezpopiołowej masy molowej dla nieprzetworzonych materiałów badawczych. Oznacza to, że praktycznie nie ma istotnej zależności między tymi zmiennymi.

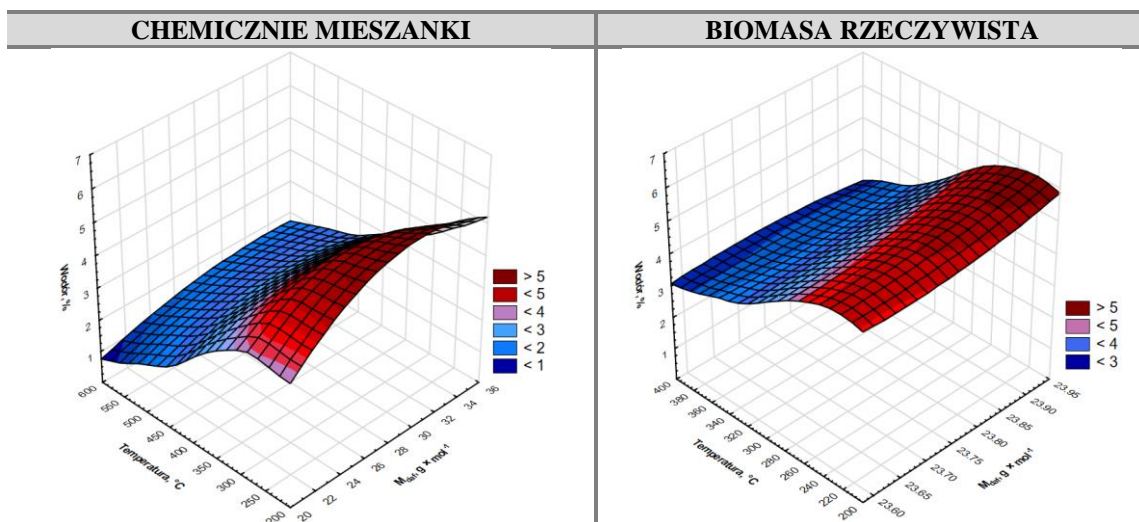
Rysunek 24 przedstawia zawartość procentową wodoru w próbkach ułożonych według rosnącej bezpopiołowej masy molowej (od lewej najmniejsza bezpopiołowa masa molowa do prawej najwyższa bezpopiołowa masa molowa). Najwyższą zawartość wodoru mają próbki sosny (23,75 g·mol<sup>-1</sup>) i jabłoni (23,95 g·mol<sup>-1</sup>), osiągając około 6%. Próbki słomy konopnej (23,65 g·mol<sup>-1</sup>) oraz CB10 (lignina 100%) mają najniższą zawartość wodoru, oscylującą wokół 5%. Pozostałe próbki, czyli CB3, CB6, CB5, CB2, CB8, CB9, CB4, CB1, CB7, CB11 oraz CB12, wykazują zawartość wodoru bliską wartości 6%.





**Rys.24.** Zawartość wodoru w nieprzetworzonych materiałach badawczych w odniesieniu do bezpokołowej masy molowej  
(opracowanie własne)

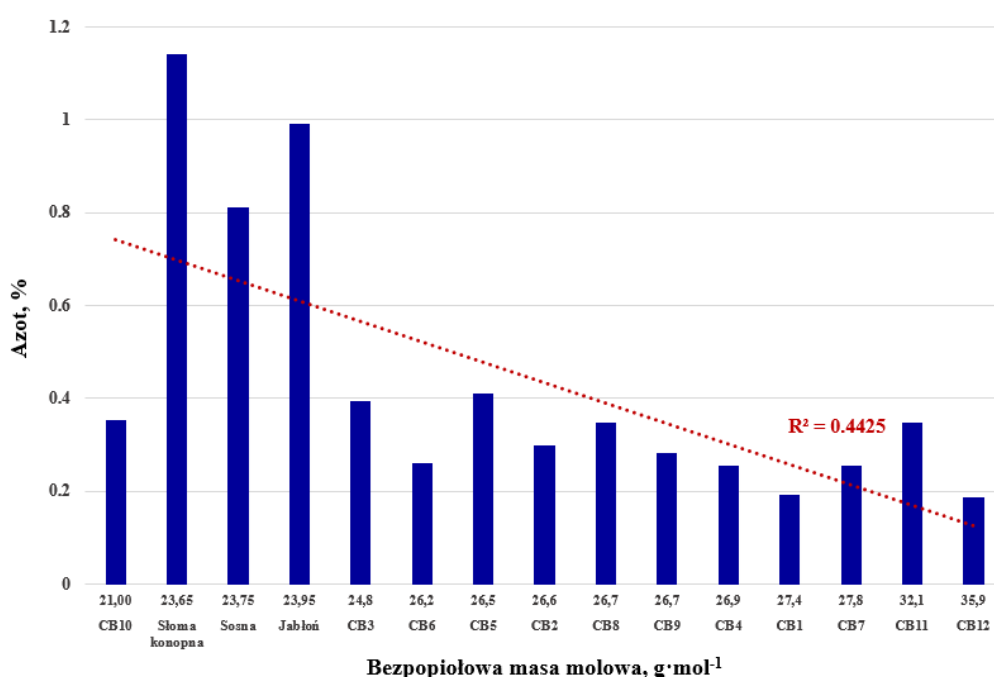
W przypadku biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek LCH, najmniej wodoru posiadała próbka o najniższej bezpokołowej masie molowej (lignina) w temperaturze 600°C (por. rys. 25). Najwięcej wodoru powyżej 5% było w pełnym zakresie bezpokołowej masy molowej w zakresie temperatury od 200 do 300°C. Najwyższe wartości bliskie 6% były dla próbek od 27 do 34 g·mol<sup>-1</sup> w temperaturze od 200 do 225°C. Biowęgłe wytworzone z rzeczywistej biomasy miały najwięcej wodoru w najniższych temperaturach od 200 do 275°C dla wszystkich próbek badawczych. Najwyższe wartości (około 6%) były w temperaturze od 200 do 250°C dla jabłoni (23,95 g·mol<sup>-1</sup>). Temperatura jest kluczowym czynnikiem wpływającym na zawartość wodoru w biowęgłu. Niższe temperatury sprzyjają wyższej zawartości wodoru, podczas gdy wyższe temperatury prowadzą do jego znaczącego usunięcia.



**Rys.25.** Zmiany zawartości wodoru w biowęgłach wytworzonych z chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej w zależności od temperatury procesu oraz masy molowej substratu  
(opracowanie własne)

### Azot

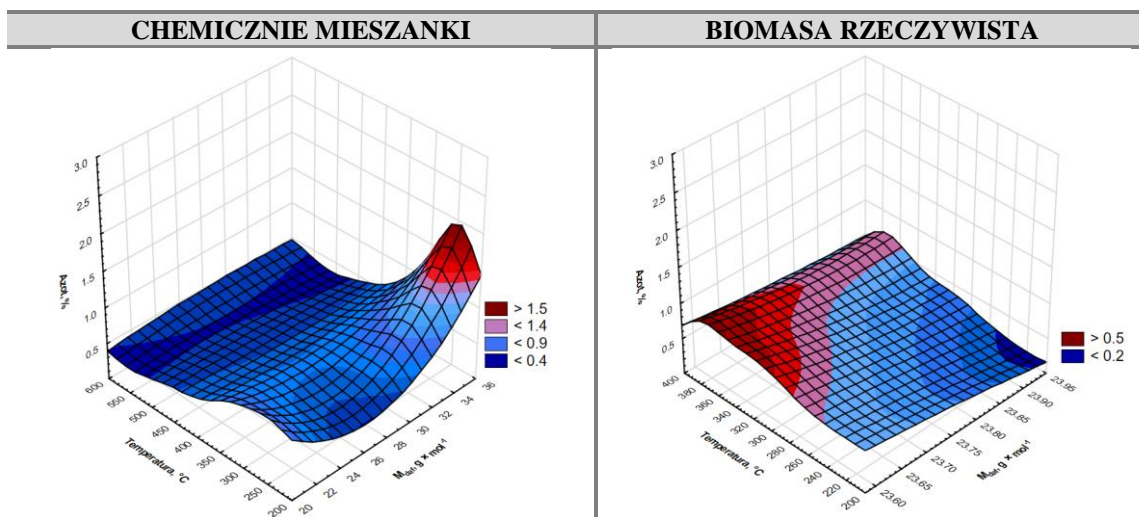
Zawartość azotu w substratach badawczych, czyli mieszankach LCH oraz biomase walidacyjnej w stanie nieprzetworzonym, ma tendencję spadkową wraz ze zwiększaniem się bezpopiołowej masy molowej (por. rys. 26). Najwyższą zawartość azotu mają próbki słomy konopnej i jabłoni, osiągając odpowiednio około 1,2% i 1%. Próbka sosny również wykazuje się stosunkowo wysoką zawartość azotu, z wartościami oscylującymi wokół 0,8%. Pozostałe próbki, czyli CB10, CB3, CB6, CB5, CB2, CB8, CB9, CB4, CB1, CB7 oraz CB12, mają niższą zawartość azotu, wynoszącą mniej niż 0,4%. Trend na wykresie wykazuje współczynnik determinacji  $R^2=0,4425$ , wskazuje na umiarkowane dopasowanie modelu danych, co oznacza, że 44% zmienności zawartości azotu można wyjaśnić zmiennością bezpopiołowej masy molowej dla nieprzetworzonych substratów.



**Rys.26.** Zawartość azotu w nieprzetworzonych materiałach badawczych w odniesieniu do bezpopiołowej masy molowej (opracowanie własne)

W przypadku biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek LCH najwięcej azotu powyżej 1,5% posiadają biowęgla w najniższych temperaturach 200 do 300°C dla próbki o najwyższej bezpopiołowej masie molowej, czyli czystej celulozie (por. rys. 27). Zawartość azotu spada wraz ze wzrostem temperatury. Niskie wartości azotu <0,4% również wystąpiły dla próbek z niskiej temperatury (200-250°C) dla mieszanek od 23 do 29 g·mol<sup>-1</sup>.

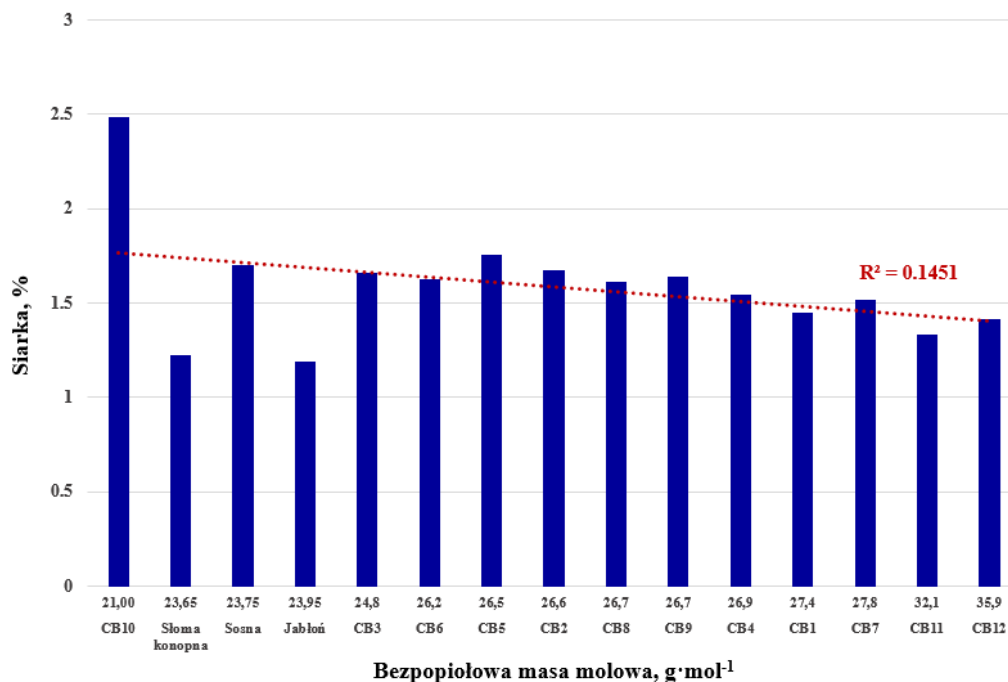
Biowęgiel wytworzony z rzeczywistej biomasy posiadał najniższe wartości azotu poniżej 0,2% dla próbki jabłoni (26,95 g·mol<sup>-1</sup>) w najniższych temperaturach 200 do 250°C. Zawartość azotu z biowęglach z realnej biomasy wzrasta wraz z temperaturą oraz obniżeniem bezpopiołowej masy molowej. Najwyższe zawartości azotu >0,5% posiadała słoma konopna w najwyższych temperaturach od 280 do 400°C.



**Rys.27.** Zmiany zawartości azotu w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej w zależności od temperatury procesu oraz masy molowej substratu (opracowanie własne)

### Siarka

Wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej, obserwuje się tendencję spadkową zawartości siarki w mieszankach chemicznych oraz w nieprzetworzonej biomasy walidacyjnej (por. rys. 28). Współczynnik determinacji wyniósł  $R^2=0.1451$ . Najwyższą zawartość siarki ma próbka CB10 (lignina 100%), osiągając około 2,5%. Próbkę słomy konopnej ( $26,60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), sosny ( $26,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) i jabłoni ( $26,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) mają niższą zawartość siarki, oscylującą wokół 1,5%. Pozostałe próbki, wykazują zawartość siarki w granicach 1,5-1,8%. Trend na wykresie wskazuje na słabe dopasowanie modelu danych między bezpopiołową masą molową, a procentową zawartością siarki, nie sugeruje wyraźnego związku między tymi dwoma parametrami.

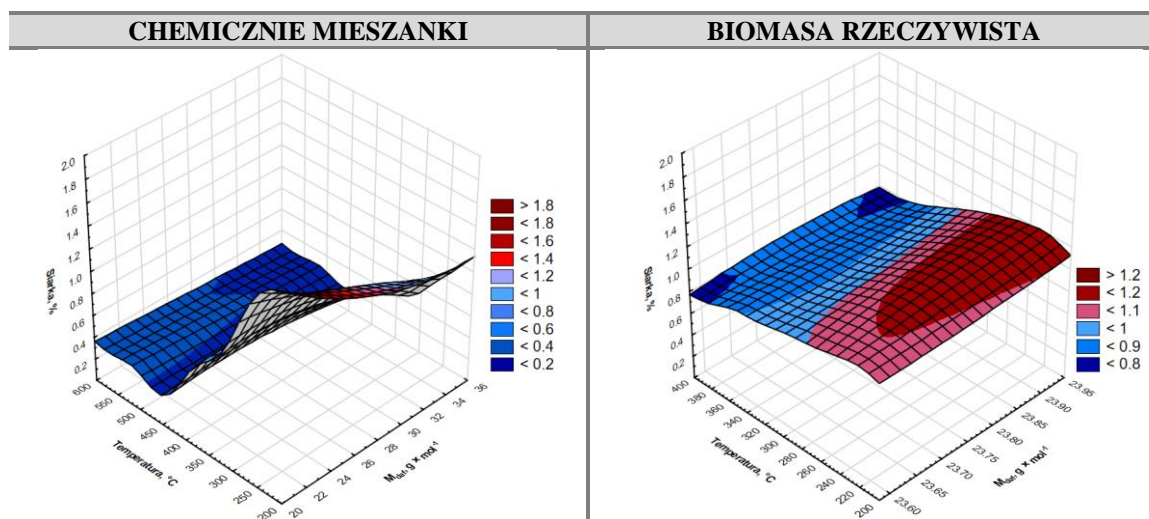


**Rys.28.** Zawartość siarki w nieprzetworzonych materiałach badawczych w odniesieniu do bezpopiołowej masy molowej (opracowanie własne)



W przypadku biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek LCH wzrost temperatury procesu oraz bezpopiołowej masy molowej skutkuje obniżaniem zawartości siarki w biowęglu (por. rys. 29). Najwyższe wartości zawartości siarki  $<1,4\%$  w biowęglach odnotowano w zakresie temperatury od 200 do 300°C dla masy molowej od 21 do 28  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

W przypadku biowęgla wytworzonych z rzeczywistej biomasy wzrost temperatury skutkuje obniżeniem zawartości siarki w biowęglu głównie dla słomy konopnej ( $26,65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) i jabłoni ( $26,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Najwyższe wartości zawartości siarki posiadają próbki jabłoni ( $26,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) oraz sosny ( $26,75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) w zakresie temperatur od 200 do 280°C.

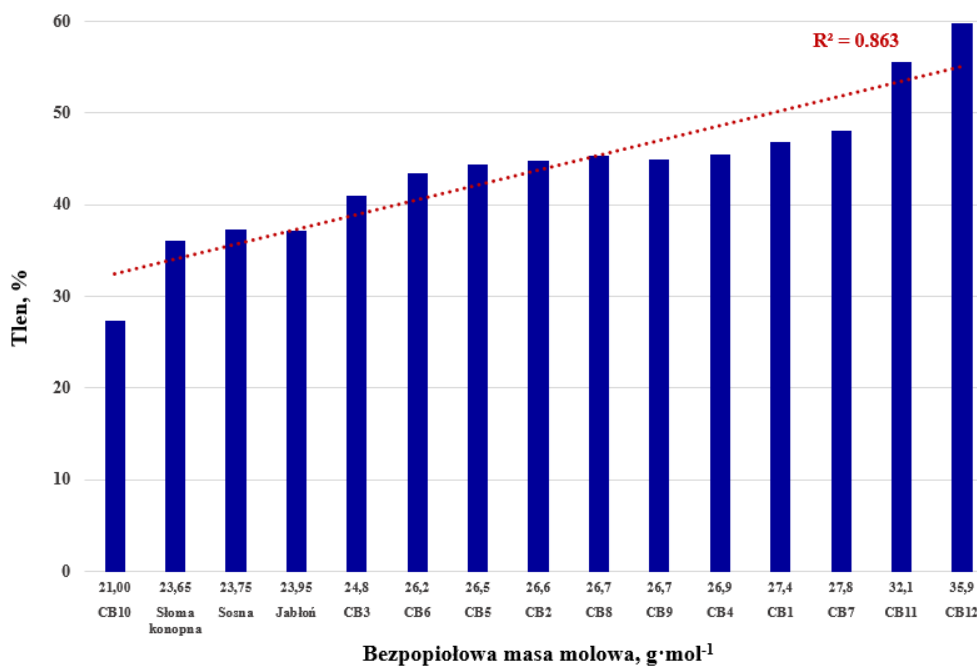


**Rys.29.** Zmiany zawartości siarki w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej w zależności od temperatury procesu oraz masy molowej substratu (opracowanie własne)

### Tlen

Wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej obserwuje się tendencję rosnącą zawartości tlenu w badanych substratach, czyli w mieszanekach ligniny celulozy i hemicelulozy, oraz w nieprzetworzonej biomasy walidacyjnej. Rysunek 30 przedstawia procentową zawartość tlenu w próbkach nieprzetworzonych ułożonych według rosnącej bezpopiołowej masy molowej (od lewej najmniejsza bezpopiołowa masa molowa do prawej najwyższa bezpopiołowa masa molowa). Najwyższą zawartość tlenu ma próbka CB12 (hemiceluloza 100%), osiągając około 60%. Próbka CB11 (lignina 100%) wykazuje również wysoką zawartość tlenu około 55%. Próbka CB10 (celuloza 100%) posiada najniższą zawartość tlenu w stanie nieprzetworzonym sięgającą 30%. Pozostałe próbki, czyli słoma konopna ( $26,60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), sosna ( $26,75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), jabłoń ( $26,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), CB3, CB6, CB5, CB2, CB8, CB9, CB4, CB1 i CB7, mają zawartość tlenu w granicach 30-45% i stopniowo narastają wraz ze zwiększającą się bezpopiołową masą molową.

Trend na wykresie wskazuje na silne dopasowanie modelu danych między bezpopiołową masą molową, a procentową zawartością tlenu  $R^2=0,86$ . Oznacza to, że wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej, zawartość tlenu wyraźnie rośnie. Dopasowanie tych danych modelu jest wysokie, co sugeruje istotny związek między tymi dwoma parametrami.

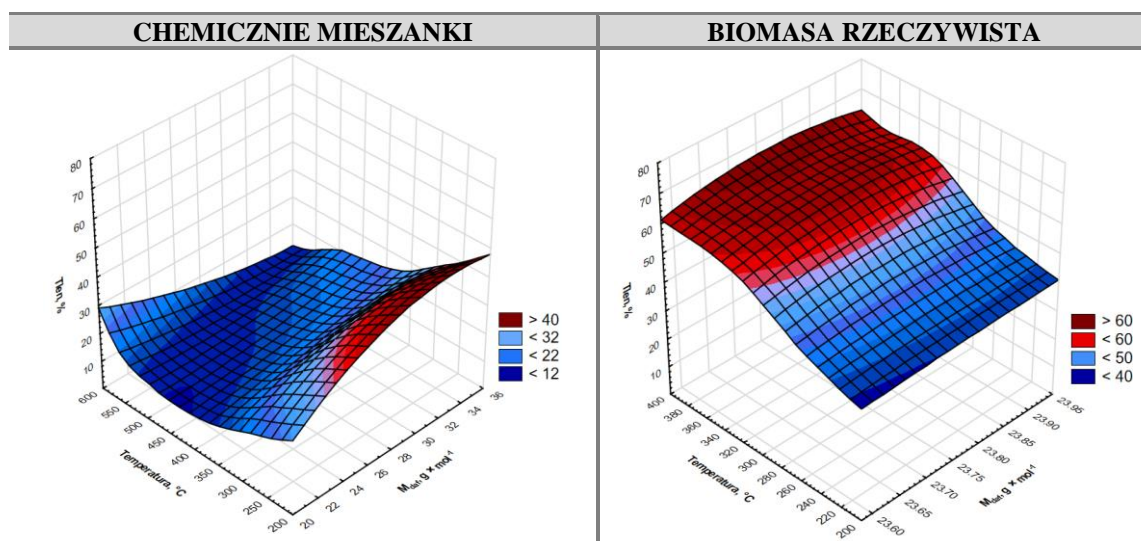


Bezpociółowa masa molowa, g·mol<sup>-1</sup>

**Rys.30.** Zawartość tlenu w nieprzetworzonych materiałach badawczych w odniesieniu do bezpociółowej masy molowej (opracowanie własne)

W biowęglach wyprodukowanych z chemicznych mieszanek najwięcej tlenu posiadały próbki w najniższych temperaturach od 200 do 275°C dla próbek o wyższej bezpociółowej masie molowej od 24 do 36 g·mol<sup>-1</sup> (por. rys. 31).

Wraz ze wzrostem temperatury udział tlenu w biowęglach spada. Dla próbek biowęglach o najniższej masie molowej odpowiadającej ligninie następuje wzrost z 10 do 30% zawartości tlenu w najwyższych temperaturach od 550 do 600°C. Biowęgle wyprodukowane z rzeczywistej biomasy posiadały najwięcej tlenu w najwyższych temperaturach procesu od 300 do 400°C. Próbką sosny (23,75 g·mol<sup>-1</sup>), w porównaniu do pozostałych produktów, osiąga wyższe wyniki zawartości tlenu sięgające 60%.

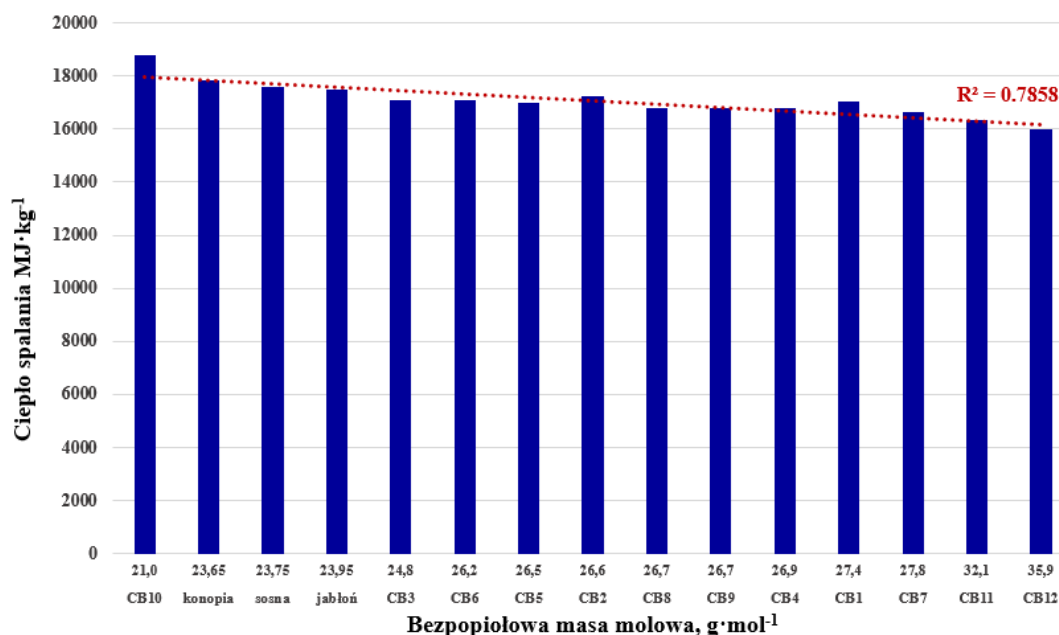


**Rys.31.** Zmiany zawartości tlenu w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej w zależności od temperatury procesu oraz masy molowej substratu (opracowanie własne)

## Ciepło spalania

Wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej, obserwuje się tendencję spadkową ciepła spalania w badanych substratach, czyli w mieszankach LCH oraz w nieprzetworzonej biomase walidacyjnej (por. rys. 32).

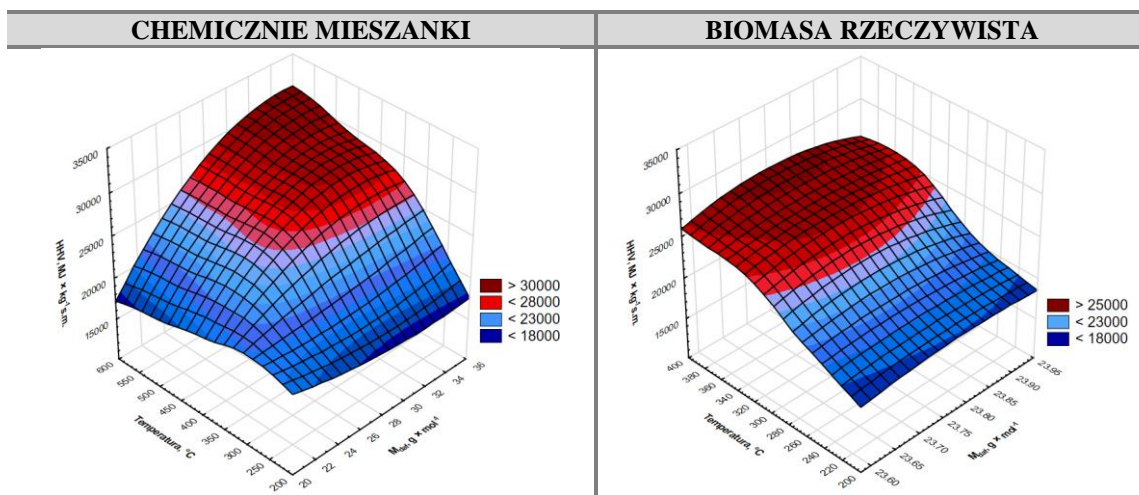
Najwyższym ciepłem spalania charakteryzowała się próbka CB10 (celuloza 100%), osiągając prawie 20 kJ·kg<sup>-1</sup>. Próbkę słomy konopnej (26,60 g·mol<sup>-1</sup>), sosny (26,75 g·mol<sup>-1</sup>) oraz jabłoni (26,95 g·mol<sup>-1</sup>) wykazują również wysokie ciepło spalania, wynoszącą około 18 kJ·kg<sup>-1</sup>. Pozostałe próbki mają nieco niższe ciepło spalania, oscylującą wokół 17 kJ·kg<sup>-1</sup>. Linia trendu na wykresie wskazuje na dopasowanie modelu liniowego między bezpopiołową masą molową, a ciepłem spalania na poziomie R<sup>2</sup>=0,79. Oznacza to, że wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej, ciepło spalania wyraźnie maleje. Dopasowanie modelu danych jest stosunkowo wysokie, co sugeruje istotny związek między tymi dwoma parametrami.



**Rys.32.** Ciepło spalania nieprzetworzonych materiałów badawczych w odniesieniu do bezpopiołowej masy molowej (opracowanie własne)

Dla biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek, wraz ze wzrostem temperatury procesu oraz bezpopiołowej masy molowej, wzrasta ciepło spalania (por. rys. 33). Najwyższe ciepło spalania było dla CB10 celulozy z temperatury procesu 600°C. Najniższe wartości posiadała CB11 lignina oraz mieszanki ze znaczną zawartością tego składnika. Warto zauważyć, że ciepło spalania ligniny delikatnie wrasta w 300°C i ponownie spada w 450°C.

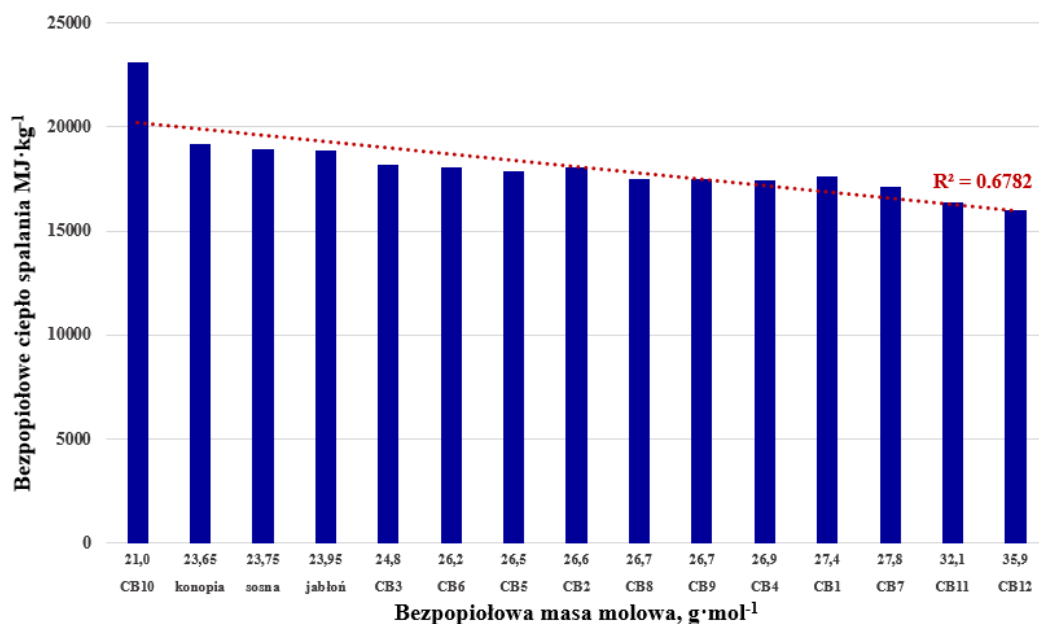
Ciepło spalania biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej rośnie wraz z narastającą temperaturą procesu. Sosna (23,75 g·mol<sup>-1</sup>) wyróżnia się na tle pozostałych biowęgla i osiąga wyższe ciepło spalania. Najwyższe wartości zaczynają się od 300 do 400°C, osiągając ponad 25 MJ·kg<sup>-1</sup>.



**Rys.33.** Zmiany ciepła spalania w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej w zależności od temperatury procesu oraz masy molowej substratu (opracowanie własne)

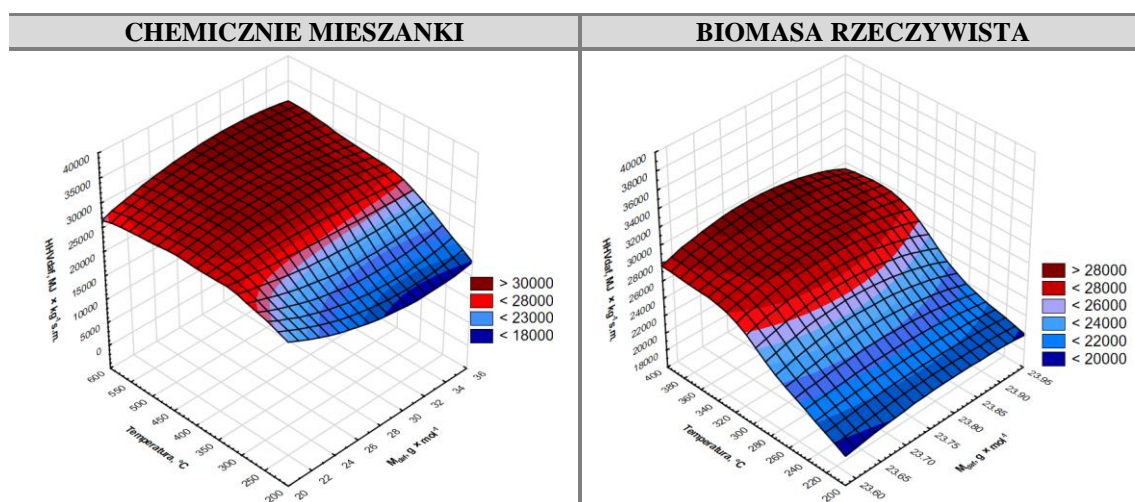
### Bezpopiołowe ciepło spalania

Wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej, obserwuje się tendencję spadkową bezpopiołowego ciepła spalania w badanych substratach, czyli w mieszankach LCH oraz w nieprzetworzonej biomase walidacyjnej (por. rys. 34). Bezpopiołowe ciepło spalania, czyli wartość energetyczna netto bez uwzględniania balastu. Najwyższe ciepło spalania ma próbka CB10 (lignina 100%), osiągając około  $23 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Słoma konopna ( $23,60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), sosna ( $23,75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) i jabłoń ( $23,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mają nieco niższe ciepło spalania, wynoszące około  $19 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Pozostałe próbki mają ciepło spalania w granicach  $15\text{-}20 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Linia trendu na wykresie wskazuje dopasowanie modelu liniowego danych między bezpopiołową masą molową, a ciepłem spalania. Oznacza to, że wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej, ciepło spalania wyraźnie maleje, a współczynnik determinacji wyniósł  $0,68$ .



**Rys.34.** Bezpopiołowe ciepło spalania w nieprzetworzonych materiałach badawczych w odniesieniu do bezpopiołowej masy molowej (opracowanie własne)

W przypadku biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek, najwyższe bezpopiołowe ciepło spalania powyżej  $30 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  jest dla próbek o bezpopiołowej masie molowej w zakresie od 27 do  $36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (por. rys. 35). Najniższe bezpopiołowe ciepło spalania było dla próbek biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek od 28 do  $36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  i sięga poniżej  $18 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ . W przypadku biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej, wraz z narastającą temperaturą procesu wzrasta bezpopiołowe ciepło spalania. Najwyższe wartości osiąga sosna ( $23,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (powyżej  $28 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).



**Rys.35.** Zmiany bezpopiołowego ciepła spalania w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek oraz biomasy rzeczywistej w zależności od temperatury procesu oraz masy molowej substratu (opracowanie własne)

#### 4.2.2. Dyskusja

W celu weryfikacji danych i wykonanych analiz przeprowadzono analizę wariancji ANOVA, aby zweryfikować istotne różnice parametrów (wilgotność, zawartość materii organicznej i popiołu, zawartość pierwiastków elementarnych i ciepło spalania) próbek biowęgla pochodzących z różnych temperatur oraz zawierających różną zawartość bezpopiołowej masy molowej, która jest odzwierciedleniem zawartości składników strukturalnych (lignina, celuloza i hemiceluloza). Wyniki analizy ANOVA znajdują się w aneksie pracy.

Różnice w wilgotności próbek mogą wynikać ze zmiennej zawartości składników strukturalnych. Sosna charakteryzowała się największym udziałem ligniny i najniższym udziałem hemicelulozy, przy podobnej zawartości celulozy jak w słomie konopnej. Surowe próbki sosny miały również najwyższą wilgotność przed procesem termicznym. Analiza wariancji wykazała istotne różnice w wilgotności między próbkami, szczególnie w temperaturze  $425^\circ\text{C}$  dla czterech próbek o najwyższej zawartości celulozy oraz w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  dla próbek o najniższej zawartości celulozy. ANOVA wykazała istotne różnice w zawartości składników elementarnych w próbkach biowęgla. Największe różnice zaobserwowano dla zawartości tlenu w próbkach w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ , wykazując silne dopasowanie modelu danych. Zawartość azotu wykazała istotne różnice w próbkach słomy konopnej i jabłoni, szczególnie w temperaturze  $375^\circ\text{C}$ . Zawartość siarki różniła się istotnie między próbkami, zwłaszcza w temperaturach od  $200^\circ\text{C}$  do



300°C. Analiza ANOVA wskazała na istotne różnice w wartościach ciepła spalania między próbkami w różnych temperaturach oraz dla różnych chemicznych mieszanek. Największe różnice zaobserwowano w biowęglach wytworzonych z czystej ligniny w temperaturze 250°C, a także w próbkach z wysoką zawartością celulozy z przedziału temperatury od 275 do 600°C. Analiza wariancji wykazała również, że istotne różnice występują pomiędzy temperaturą a chemicznymi mieszkankami ligniny, celulozy i hemicelulozy. Najmniejsze różnice zaobserwowano w próbkach biowęgla powstałych w temperaturach od 200 do 250°C, podczas gdy wyższe temperatury od 275 do 600°C wykazały istotne różnice pomiędzy zawartością składników strukturalnych i temperaturą procesu. Wyniki ANOVA potwierdzają, że temperatura procesu oraz skład chemiczny próbek mają istotny wpływ na właściwości biowęgla, w tym jego wilgotność, zawartość węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu oraz ciepła spalania. Największe różnice obserwuje się w wysokich temperaturach oraz w próbkach z dużą zawartością celulozy. Wyniki te sugerują, że optymalizacja procesu produkcji biowęgla powinna uwzględniać zarówno temperaturę, jak i skład chemiczny biomasy.

Porównując wydajność masową z danymi literaturowymi, prawidłowym zjawiskiem jest, że wyższe temperatury prowadzą do niższej wydajności masowej, a dla zagęszczenia energii jest odwrotny efekt. W przypadku wydajności energetycznej, która jest iloczynem ww. dwóch czynników, niski współczynnik wydajności energetycznej oznacza, że proces konwersji energii biomasy do biowęgla nie jest efektywny. Oznacza to, że większość energii zawartej w pierwotnym materiale ulega stratom podczas pirolizy. Wysoki współczynnik wydajności energetycznej wskazuje na wysoką efektywność procesu pirolizy, gdzie większa część energii zawartej w pierwotnym materiale zostaje zachowana w końcowym produkcie biowęglowym. Oznacza to, że warunki procesu były optymalne, co minimalizowało straty energii (Szufa, i in. 2012). Niska wydajność energetyczna (31,39%) przy wysokich temperaturach 600°C wskazuje na to, że hemiceluloza jest mniej efektywnie przetwarzana w porównaniu do innych składników biomasy, takich jak celuloza czy lignina (Mirowski 2016). Porównanie wyników badań z literaturą wskazuje na zachowanie powiązań między chemicznymi mieszkankami, a wynikami badań innych autorów. Wyniki badacza Kurt i in. potwierdzają, że gęstość nasypowa biowęgla jest zależna od rodzaju biomasy i temperatury pirolizy. Wysoka zawartość ligniny w biomacie prowadzi do wyższej gęstości nasypowej biowęgla (Nagel i in. 2019). W przypadku takich parametrów jak materia organiczna, badania wykazały, że wyższą zawartość materii organicznej posiada biomasa rzeczywista. Zawartość popiołu jest ściśle skorelowana z zawartością materii organicznej, co przełożyło się na transparentność wyników, gdzie biomasa rzeczywista posiadała tego popiołu mniej niż chemiczne mieszanki. W przypadku badań Dorez i in., zawartość materii organicznej jest wyższa dla biowęgla z wyższą zawartością ligniny i celulozy. Zawartość materii organicznej, popiołu w biowęglach jest silnie zależna od składu chemicznego biomasy oraz temperatury pirolizy. Wyniki wskazują, że lignina odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu właściwości biowęgla, co jest zgodne z wynikami Dorez i in. (Dorez i in. 2014).

W przypadku wyników analizy elementarnej, zawartość węgla w substratach badawczych miała tendencję spadkową wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej. Biowęgle z rzeczywistej biomasy miały zawartość węgla narastającą liniowo wraz ze wzrostem temperatury. Podobne wyniki uzyskano w badaniach Soomro i in., gdzie wyższa zawartość węgla była związana z większą zawartością ligniny w biomacie (Soomro i in. 2021). Zawartość wodoru miała bardzo małą tendencję spadkową wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej. Najwyższe wartości wodoru miały próbki jabłoni. Biowęgle z rzeczywistej biomasy miały najwięcej wodoru w najniższych temperaturach procesu. Burhenne i in. również wskazują, że zawartość wodoru jest wyższa w biomacie drzewnej w porównaniu do biomasy z roślin zielnych (Burhenne i in. 2013). Zawartość azotu miała tendencję spadkową wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej. Najwyższą zawartość azotu miała czysta hemiceluloza w 250°C. Zawartość azotu maleje wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, co jest zgodne z przedstawionymi wynikami (Dorez i in. 2014). Zawartość siarki miała tendencję spadkową wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej. Biowęgle z chemicznych mieszanek miały najwyższe wartości siarki w niskich temperaturach procesu, natomiast biowęgle z rzeczywistej biomasy miały najwięcej siarki w najniższych temperaturach procesu. Zawartość siarki w biowęglach zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury pirolizy (Soomro i in. 2021). Zawartość tlenu miała tendencję rosnącą wraz ze wzrostem bezpopiołowej masy molowej. Biowęgle z chemicznych mieszanek miały najwyższą zawartość tlenu w niskich temperaturach procesu, natomiast biowęgle z rzeczywistej biomasy miały najwięcej tlenu w najwyższych temperaturach procesu. W swoich badaniach autorzy udowodnili, że zawartość tlenu była wyższa w biowęglach z biomasy drzewnej (Burhenne i in. 2013). W przypadku ciepła spalania, najwyższe wartości HHV dla celulozy i ligniny osiągnęte są w wysokich temperaturach 525°C i 400°C. Słoma konopna, hemiceluloza, jabłoni i lignina mają niższe wartości HHV przy niższych temperaturach. Wysoka temperatura procesu od 400 do 600°C, znacząco zwiększa ciepło spalania biowęgla. Biowęgiel z celulozy charakteryzuje się wysoką zawartością węgla, co przekłada się na wysokie wartości HHV. Hemiceluloza ma niższe ciepło spalania ze względu na niższą zawartość węgla i wyższą zawartość tlenu. Analiza biowęgla wykazała, że zawartość węgla rośnie wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, co prowadzi do wyższych wartości HHV. Wyniki uzyskane przez Giudicianni i in. (2013) wskazują, że ciepło spalania biowęgla z celulozy w temperaturach 400-600°C wynosiło od 29 000 do 32 000 kJ·kg<sup>-1</sup>, co jest zgodne z danymi uzyskanymi dla C10 w temperaturze 525°C (Giudicianni i in. 2013).

Wyniki badań potwierdzają, że zawartość materii organicznej i popiołu w biowęglach jest silnie zależna od składu chemicznego biomasy oraz temperatury pirolizy. Wyniki wskazują, że lignina, celuloza oraz hemiceluloza odgrywają kluczową rolę w kształtowaniu właściwości biowęgla, co jest zgodne z przedstawionymi wynikami badań. Potwierdzeniem tego jest częste występowanie skrajnych wyników badań dla próbek, które były czystymi komponentami. W tabeli 8 przedstawiono najwyższe oraz najniższe wartości poszczególnych parametrów. Pod uwagę

wzięto biowęgle wytworzone z chemicznych mieszanek oraz z biomasy rzeczywistej. Takie zestawienie wyników badań pozwoliło na określenie skrajnie występujących obserwacji.

**Tab.8.** Zestawienie skrajnych wyników badań dla chemicznych mieszanek oraz rzeczywistej biomasy

Parametr	Chemiczne mieszanki				Biomasa walidacyjna			
	Najwyższa wartość		Najniższa wartość		Najwyższa wartość		Najniższa wartość	
Wydajność masowa	C100	200	H100	600	Jabłoń	200	Słoma konopna	400
	97,71		16,32		96,50		29,01	
Zagęszczenie energii	C100	525	L15C60H25	250	Jabłoń	400	Sosna	200
	1,96		0,59		1,59		1,02	
Wydajność energetyczna	L15C60H25	225	H100	600	Słoma konopna	225	Słoma konopna	400
	107,58		31,39		99,91		41,66	
Wilgotność	L25C50H25	425	C100	600	Sosna	200	Jabłoń	325
	0,22		0,004		3,51		0,03	
Gęstość nasypowa	H100	200	C100	575	Sosna	275	Słoma konopna	250
	819,87		263,96		512,02		107,08	
Materia organiczna	C100	275	L100	500	Jabłoń	250	Sosna	375
	99,98		45,00		99,86		78,91	
Popiół	L100	450	Wiele próbek		Sosna	375	Jabłoń	250
	32,60		-		21,09		0,14	
Węgiel	H100	600	L30C50H20	300	Sosna	400	Jabłoń	200
	89,61		27,16		74,4		46,82	
Wodór	L15C60H25	250	L100	575	Jabłoń	225	Sosna	400
	6,91		0,69		6,18		2,85	
Azot	H100	250	H100	375	Jabłoń	375	Jabłoń	225
	6,98		0,00		1,43		0,1	
Siarka	L100	275	Wiele próbek		Sosna	225	Jabłoń	375
	2,43		-		1,29		0,67	
Tlen	L30C50H20	300	L25C55H20	500	Jabłoń	400	Jabłoń	200
	62,21		1,03		66,74		39,14	
Ciepło spalania	C100	525	C100	200	Słoma konopna	400	Jabłoń	200
	32 909		17 026		28 428		17 886	

(opracowanie własne)

### 4.3. Badanie uwalniania LZO z biowęgla

#### 4.3.1. Uwalnianie LZO z chemicznych mieszanek

W pierwszej kolejności przedstawiono wyniki badań uwalniania lotnych związków organicznych z chemicznych mieszanek w stanie nieprzetworzonym. Analiza materiału przed procesem pirolizy pozwoliła na identyfikację 32 związków, które występowały w materiałach surowych przed procesem pirolizy (por. tab. 9).

We wszystkich próbkach chemicznych mieszanek w stanie nieprzetworzonym wystąpiło 5 substancji niebezpiecznych znajdujących się w załączniku 1 rozporządzenia UE w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008). Tymi substancjami były furfural, benzaldehyd, benzen, etylo-, acetoferon oraz mechinol. Substancje te zostały wyszczególnione w tabeli 9, w której zestawiono wszystkie występujące substancje.

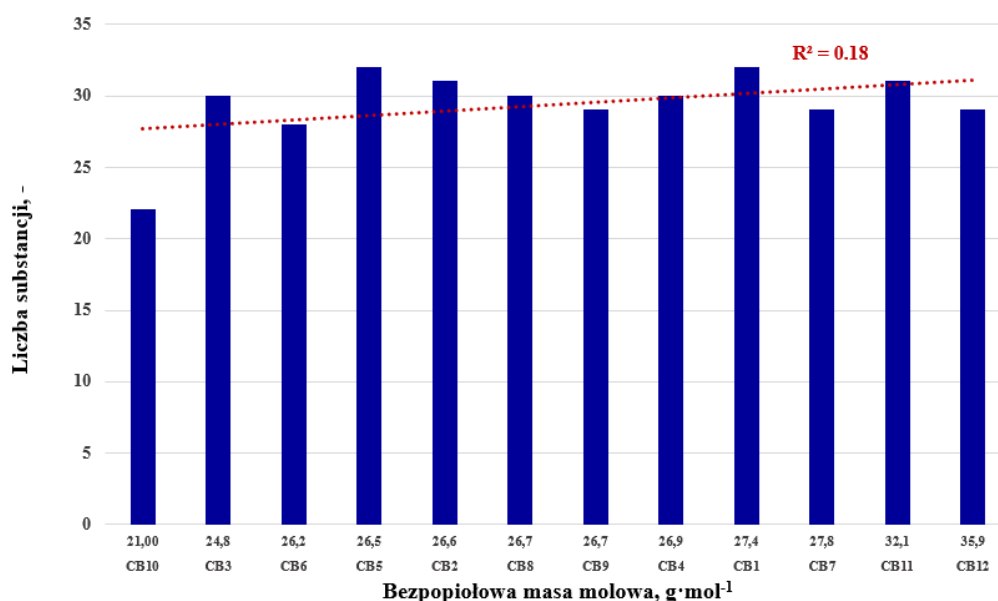


**Tab.9.** Wykaz lotnych związków organicznych, które zostały zidentyfikowane z nieprzetworzonych chemicznych mieszanek

Lp.	Substancje LZO	Lp.	Substancje LZO
1	fenol, 2-metoksy-	17	linalool
2*	furfural	18	octan benzylu
3*	benzaldehyd	19	kwas heptanowy, ester 2-propenyłowy
4	1-oktanol	20	kreozol
5	nonanal	21	dekanal
6	dodekan	22	werbenon
7*	benzen, etylo-	23	neral
8	trisiarczek dimetylu	24	karwon
9	kwas 4-hydroksybenzenofosfonowy	25	geranial
10	5-hepten-2-on, 6-metylo-	26	gwajakol <4-etylo->
11	octan heksylu	27	4,6-dimetyldodekan
12	1-heksanol, 2-etylo-	28	undecanon-2-on
13	2-metyloheksan	29	dodekan, 2,6,11-trimetylo-
14*	acetoferon	30	glicerol 1,2-diacetate
15	kwas heksanowy, ester 2-propenyłowy	31	eugenol
16*	mechinol	32	cytrynian <trioktylo->

\*w kolumnie 1 oraz 3 wskazano substancje, które są niebezpieczne zgodnie z Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008 (opracowanie własne)

Należy wspomnieć, że rzeczywista biomasa uwolniła dwie te same substancje (furfural i benzaldehyd) co chemiczne surowe mieszanki, i jedną spoza listy (2-etylo-cyklobutanol) dla surowych chemicznych mieszanek. Najmniej LZO uwolniło się w próbce CB10, czyli czysta lignina, natomiast najwięcej (32) substancje zidentyfikowano w próbkach CB1 i CB5 (por. rys. 36). Generalnie występuje niska zmienność danych dla wszystkich próbek, o czym świadczy słabe dopasowanie  $R^2=0,18$ . Należy zaznaczyć, że na osi  $x$  próbki zostały przedstawione w tendencji narastającej bezpopiołowej masy molowej, gdzie CB10 - najniższa bezpopiołowa masa molowa  $21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  oraz CB12 - najwyższa bezpopiołowa masa molowa  $35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

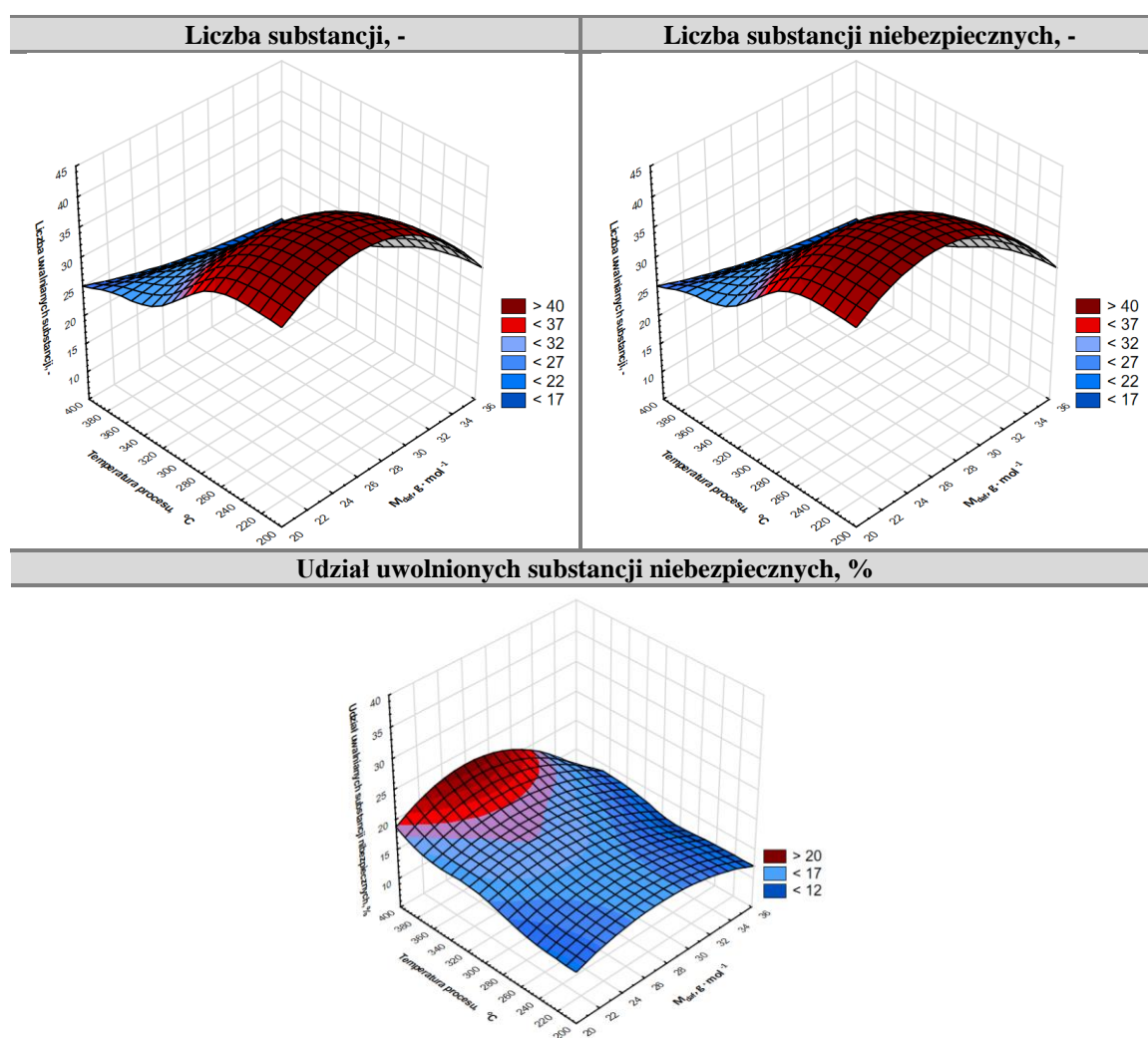


**Rys.36.** Liczba substancji uwalnianych z poszczególnych surowych mieszanek chemicznych (opracowanie własne)

#### 4.3.2. Uwalnianie LZO z biowęgla powstałego z chemicznych mieszanek

Uwalnianie lotnych związków organicznych z biowęgla powstałych z chemicznych mieszanek pozwoliła na identyfikację 101 różnych LZO, które wskazano w tabeli 10. Największym uwalnianiem LZO charakteryzowały się biowęgla powstałe w niskich temperaturach procesu w zakresie od 200 do 300°C oraz dla biowęgla o niższej bezpopiołowej masie molowej (por. rys 37). W podobny sposób kształtowały się dane dotyczące niebezpiecznych substancji z załącznika 1 rozporządzenia Parlamentu Europejskiego (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008).

Najniższe uwalnianie substancji niebezpiecznych występowało w biowęglach powstałych w wysokich temperaturach od 350°C do 400°C oraz dla wysokich bezpopiołowych mas molowych. W temperaturach powyżej 400°C nie identyfikowano występowania LZO we wszystkich wariantach mieszanek komponentów biomasy. Maksymalna liczba substancji niebezpiecznych, jaka wystąpiła, wyniosła 7 substancji z załącznika ww. rozporządzenia. Określenie udziału substancji niebezpiecznych w całym strumieniu uwalniania LZO z biowęgla wykazało największy udział substancji niebezpiecznych w biowęglach wytworzonych w wysokich temperaturach oraz dla niskiej bezpopiołowej masy molowej.



Rys.37. Liczbowe oraz jakościowe zestawienie substancji uwalnianych z biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek w różnych temperaturach procesu  
(opracowanie własne)

W tabeli 10 wskazano cały profil organicznych substancji lotnych występujących w biowęglach wytworzonych z chemicznych mieszanek. Należy zaznaczyć, że jest to całościowy profil LZO dla wszystkich biowęgli, który nie określa w tym miejscu pracy, które substancje występowały w konkretnych biowęglach. Dane te zostały użyte do określenia bilansu uwalniania LZO w celu zestawienia liczbowego efektu uwalniania po przeprowadzonym eksperymencie.

**Tab.10.** Wykaz LZO, które zostały zidentyfikowane z biowęgli wytworzonych z chemicznych mieszanek

Lp.	Substancja LZO	Lp.	Substancja LZO
1	2,3,4-trimetyloheptan	51	pinen <alfa->
2	2,3,5-trimetylofuran	52	2,3-dimetylo-2-cyklopenten-1-on
3	2,3-dimetylo cykloheksen	53	furan, 2-metylo-3-(metylotio)->
4*	furfural	54	7-etylocykloheptatrien
5*	benzen, etylo-	55*	benzaldehyd
6*	4-heptanon	56	trisiarczek dimetylu
7	2,3-dimetylo-tyofen	57	disiarczek etylo-izopropyl-
8	ester kwasu butanowego, 2-propen-2-yl	58	pinen <beta->
9	2,5-dimetyloheks-5-en-3-yn-2-ol	59	2,6-dimetylo-2,6-oktadien
10*	styren	60	disiarczek etylo-propyl-
11*	cykloheksanon	61	disiarczek diizopropyl-
12	3,3,5-trimetylo-cykloheksen	62	3,4-dimetylo-2-cykloheksen-1-on
13	furan <2-acetyl->	63	1,2,3,4,4a,8a-heksahydro-naftalen
14	3-metylo-3-izopropyl-diazyrydyna	64	disiarczek izopropyl-propyl-
15	2-cykloheksen-2-on	65*	acetofenon
16	2,3-dimetylo-2-cyklo-penten-2-on	66	2-nonanon
17	furfural <5-metylo->	67	2-etylo-3-metoksy-2-cyklo-penten-1-on
18	Purolan (375 do 425)	68	disiarczek dipropyl-
19	octan furfurylo-	69	2-metylo-5-(metylotio)tiopen
20	octan tetrahydrofurfurylo-	70	weratrole
21	cymen <para->	71	disiarczek n-propyl-sek-butylo-
22*	limonen	72	borneol
23	3,4-dimetylo-2-cykloheksen-2-on	73	gwajakol <4-etylo->
24	4-decyn	74	acetanizol <para->
25	tolualdehyd <para->	75	gwajakol <4-propyl->
26	n-butyryl anhydrydowy	76	copaen <alfa->
27	mechinol	77	longipinen <beta->
28	benzen, pentyl-	78	2-metylo-5-etyl-furan
29	kreozol	79	3-furaldehyd
30	dodekan	80	1-acetoksy-2-propanon
31	etylo-2-benzofuran	81	furan <2-acetyl->
32	4,6-dimetylo-dodekan	82	2-metylo-.delta.2-imidazoliny
33	tridekan	83	2,5-heksadion
34	2,6,22-trimetylo-dodekan	84	2-cykloheksen-1-on
35	4-metylo-tridekan	85	furfural <5-metylo->
36	3-etylo-2,6,20-trimetylo-undekan	86	corylon
37	2-nonanol, 2-metylo-propionat	87	benzaldehyd, 2-hydrokso-
38	gliceryna-trioctan	88	2-metylo-5-thiometylo-furan
39	copaen <alfa->	89	octan 3-pirydynylo-
40	tetradekan	90	4-(furan-2-yl)-butan-2-on
41	dodekanol	91*	mechinol
42	pentadekan	92	1,2-cykloheksanonidion, 3-metylo-
43	7-metylo-pentadekan	93	2-metylo-benzofuran

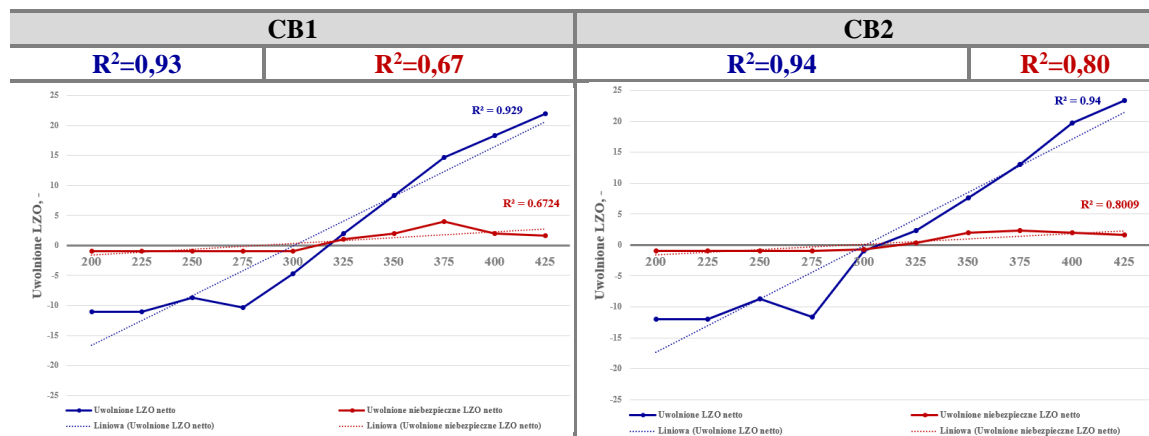
44	2,2,4-trimetylo-2,3-pentanodiol-diizobutyrat	94	akroleina <3(2-furyl)->
45	1,3-dimetylo cykloheksen	95	acetofenon <2'-hydroksy->
46	2(3h)-furanon, 5-metylo-	96	3-buten-2-on, 4-(2-furanylo)-
47	1-cykloheksen, 1-etynyl-	97	furan akroleina <2-, alfa-metylo->
48	2,4-dimetylo-tyofen	98	1-decen-3-ol
49	anizol	99	benzofuran, 2,3-dimetylo-
50	disiarczek metylopropylo-	100*	kwasy nonanowy
101	ester 1-metylopropylo-kwasu dodekanowego		

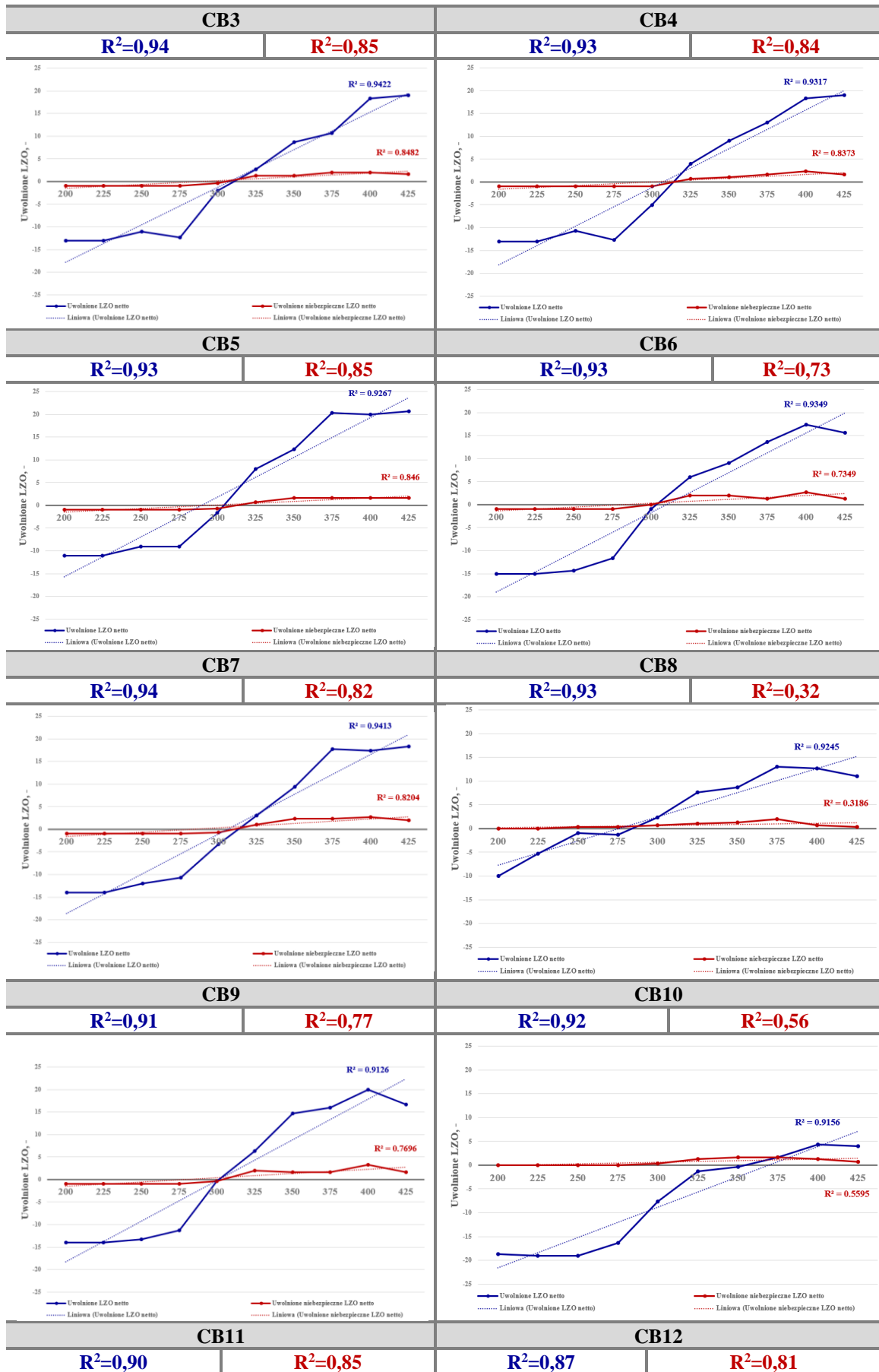
\* w kolumnie 1 oraz 3 wskazano substancje, które są niebezpieczne zgodnie z Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008 (opracowanie własne)

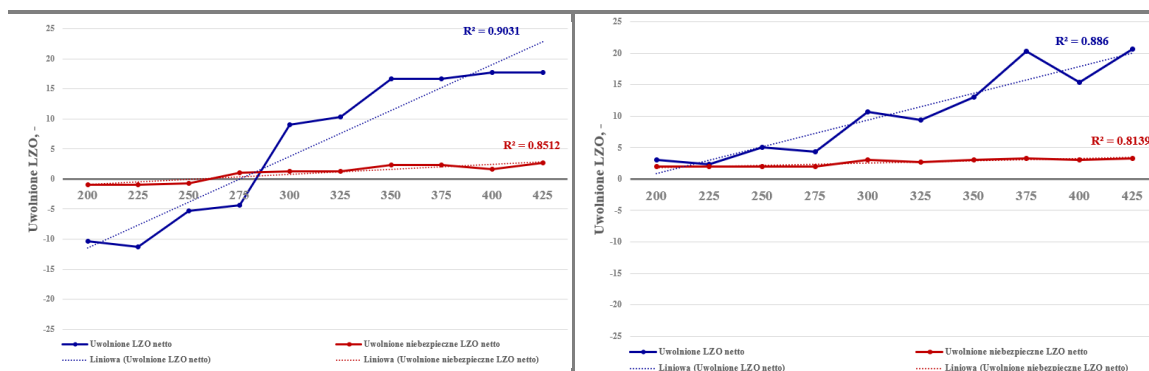
#### 4.3.3. Bilans uwalniania LZO dla chemicznych mieszanek

Bilans uwalniania lotnych związków organicznych jest kluczowym elementem analizy, opierającym się na obserwacji uwalniania LZO przed oraz po procesie. Ocena wpływu parametrów technologicznych powinna odnosić się do stanu faktycznego zaistniałego przed procesem pirolizy. W badaniu uwalniania lotnych związków organicznych we wszystkich materiałach badawczych została określona liczba uwolnionych LZO z uwzględnieniem substancji z załącznika 1 rozporządzenia UE w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008).

Uwalnianie LZO z biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek zostało odniesione do LZO, jaką te próbki posiadały przed procesem. Dla każdej chemicznej mieszanki stworzono bilans uwalniania LZO, który pozwala zaobserwować, w jakiej temperaturze uwalniane LZO są niższe/wyższe w porównaniu do substratu przed procesem (por. rys. 38). Dane, które znajdują się nad osią y, świadczą o zwiększonym uwalnianiu LZO z biowęgla w porównaniu do próbki nieprzetworzonej, natomiast poniżej osi y efekt ten jest ujemny, co świadczy o tym, że biowęgle uwalniają mniej LZO niż w stanie nieprzetworzonym. Niebieskim kolorem oznaczono uwolnione LZO netto, natomiast czerwonym kolorem uwolnione substancji niebezpiecznych netto zgodnych z ww. ustawą UE. Najkorzystniejszy efekt prowadzenia procesu jest wtedy, gdy obie funkcje znajdują się poniżej osi y. Wszystko, co znajduje się nad osią y, świadczy o wyższym uwalnianiu niż w próbce nieprzetworzonej. Należy podkreślić, że zaproponowane modele liniowe z podziałem na grupy dla poszczególnych próbek badawczych dobrze odzwierciedliły trend danych, o czym świadczą wysokie współczynniki determinacji  $R^2$ .





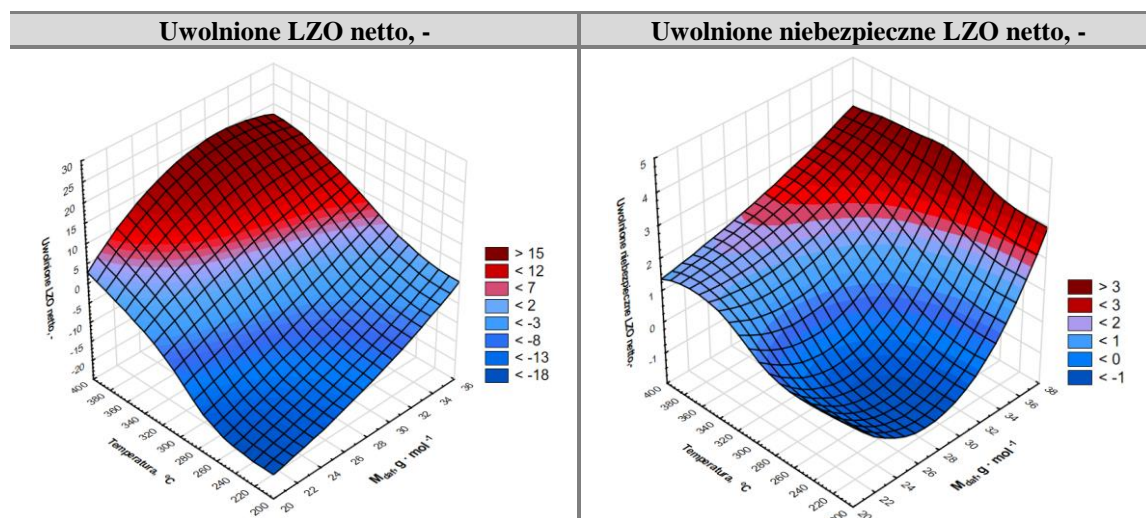


**Rys.38.** Bilans uwalniania lotnych związków organicznych z uwzględnieniem substancji niebezpiecznych (opracowanie własne)

W przypadku próbki CB1, poziom uwolnionych LZO był wyższy niż w próbce bazowej. W niskich temperaturach od 200 do 300°C biowęgle uwalniały mniej LZO, jak również zawartość niebezpiecznych substancji była niższa niż w próbce bazowej. Najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu dla tej mieszanki występowały do 300°C, powyżej tej temperatury uwolnione LZO były wyższe niż w próbce nieprzetworzonej. Dopasowanie danych do liniowego modelu dla uwolnionych LZO było bardzo wysokie ( $R^2=0,93$ ), natomiast dla substancji niebezpiecznych  $R^2=0,67$ . W próbce CB2, poziom uwolnionych LZO był wyższy niż dla próbki bazowej dla biowęgla wytworzonych w temperaturze od 300 do 425°C. W taki sam sposób występowały substancje niebezpieczne. Dopasowanie danych do modelu liniowego było wysokie i wyniosło dla uwolnionych LZO  $R^2=0,94$ , a dla substancji niebezpiecznych  $R^2=0,80$ . Najkorzystniejsza obserwacja dla próbki CB2 nastąpiła dla biowęgla wytworzonych w 275°C. Podobnie jak w pozostałych próbkach w mieszance CB3, poziom uwolnionych LZO był wyższy dla biowęgla od 325 do 425°C, uwalnianie niebezpiecznych LZO było niższe do 300°C. Współczynnik determinacji dla uwalnianych LZO netto wyniósł  $R^2=0,94$  oraz dla uwalnianych niebezpiecznych substancji  $R^2=0,85$ . W mieszance CB4, poziom uwalnianych LZO był wyższy w stosunku do próbki bazowej dla przedziału temperatury od 325 do 425°C. W temperaturze procesu 275°C zaobserwowano korzystne ujemne uwalnianie LZO, co oznacza, że biowęgiel wytworzony w tej temperaturze uwolnił mniej ogólnych i niebezpiecznych LZO niż substrat przed procesem. Współczynnik determinacji dla uwalnianych LZO netto wyniósł  $R^2=0,93$  oraz dla uwalnianych niebezpiecznych substancji  $R^2=0,84$ . W mieszance CB5, CB6 oraz CB7 poziom uwolnionych LZO był niższy niż w próbce bazowej dla biowęgla od 200 do 300°C. Natomiast poziom uwolnionych niebezpiecznych LZO dla próbki CB5 był niższy w porównaniu do próbki bazowej do 300°C. Ogólnie próbki CB1 do CB7 oraz CB9 charakteryzowały się podobnym profilem LZO. Współczynniki determinacji dla wszystkich uwolnionych LZO były wysokie nie spadając poniżej  $R^2=0,73$ . W mieszance CB8, poziom uwolnionych LZO z biowęgla był wyższy od 300°C do 400°C. Liczba substancji niebezpiecznych dla wszystkich temperatur procesu przekroczyła bądź była równa bazowym uwalnianiu LZO z surowej próbki. Współczynnik determinacji dla uwolnionych LZO netto wyniósł  $R^2=0,92$  oraz dla uwolnionych niebezpiecznych substancji  $R^2=0,32$ , i był to



najniższy wynik dla wszystkich mieszanek. Próbką CB10 jako jedyną charakteryzowała się niższym efektem uwalniania LZO w wyższych temperaturach od 375 do 425°C w porównaniu do próbki bazowej. Czysta lignina uwolniła najmniejszą liczbę LZO z biowęgla dla wszystkich temperatur procesu, maksymalna liczba substancji wyniosła 5 w 400°C. To wyróżniło tę próbkę spośród pozostałych. Poziom uwolnionych niebezpiecznych LZO był wyższy bądź równy dla wszystkich biowęgla w porównaniu z mieszankami nieprzetworzonymi. Współczynnik determinacji dla uwalnianych LZO netto wyniósł  $R^2=0,92$  oraz dla uwolnionych niebezpiecznych substancji  $R^2=0,56$  i był to najniższy wynik dla wszystkich mieszanek. W mieszance CB11 poziom uwolnionych LZO był wyższy w porównaniu do próbki bazowej od 300°C, jednak w temperaturze 275°C liczba substancji niebezpiecznych wzrosła. Współczynnik determinacji dla uwolnionych LZO netto wyniósł  $R^2=0,90$  oraz dla uwolnionych niebezpiecznych substancji  $R^2=0,85$ . Mieszanka CB12 najbardziej różniła się od wszystkich pozostałych, ponieważ poziom uwolnionych LZO netto oraz uwolnionych substancji niebezpiecznych były wyższe w porównaniu do próbki nieprzetworzonej dla wszystkich temperatur. W tej próbce nie zaistniała żadna obserwacja, w której poziom uwolnionych LZO był niższy niż w próbce nieprzetworzonej. Współczynnik determinacji dla uwolnionych LZO netto wyniósł  $R^2=0,87$  oraz dla uwolnionych niebezpiecznych substancji  $R^2=0,81$ .



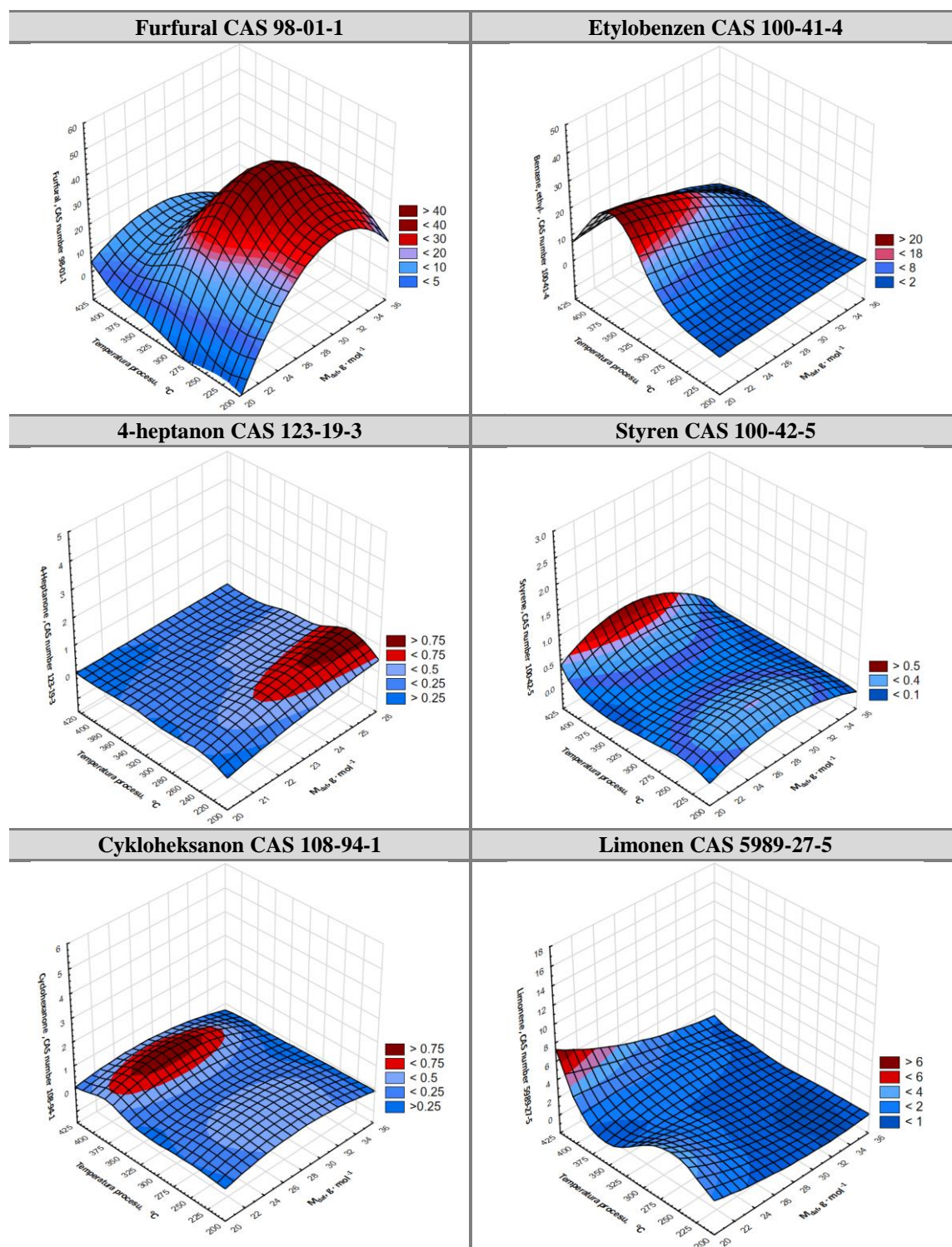
**Rys.39.** Wykresy powierzchniowe 3D przedstawiające uwolnione LZO netto oraz uwolnione niebezpieczne LZO netto dla biowęgla z chemicznych mieszanek pod względem temperatury procesu i bezpopiołowej masy molowej  
(opracowanie własne)

Dodatkowo dane dotyczące uwalniania LZO netto oraz substancji niebezpiecznych LZO netto zestawiono na wykresach 3D w celu obserwacji zmian względem bezpopiołowej masy molowej (por. rys. 39). W przypadku chemicznych mieszanek, ujemny bilans uwalniania LZO netto występował z najniższych temperaturach procesu od 200 do 300°C oraz dla najniższej bezpopiołowej masy molowej. Wzrost bezpopiołowej masy molowej oraz temperatury procesu skutkowało zwiększaniem uwalniania LZO względem próbki nieprzetworzonej. Uwalnianie niebezpiecznych LZO z biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek było najwyższe dla

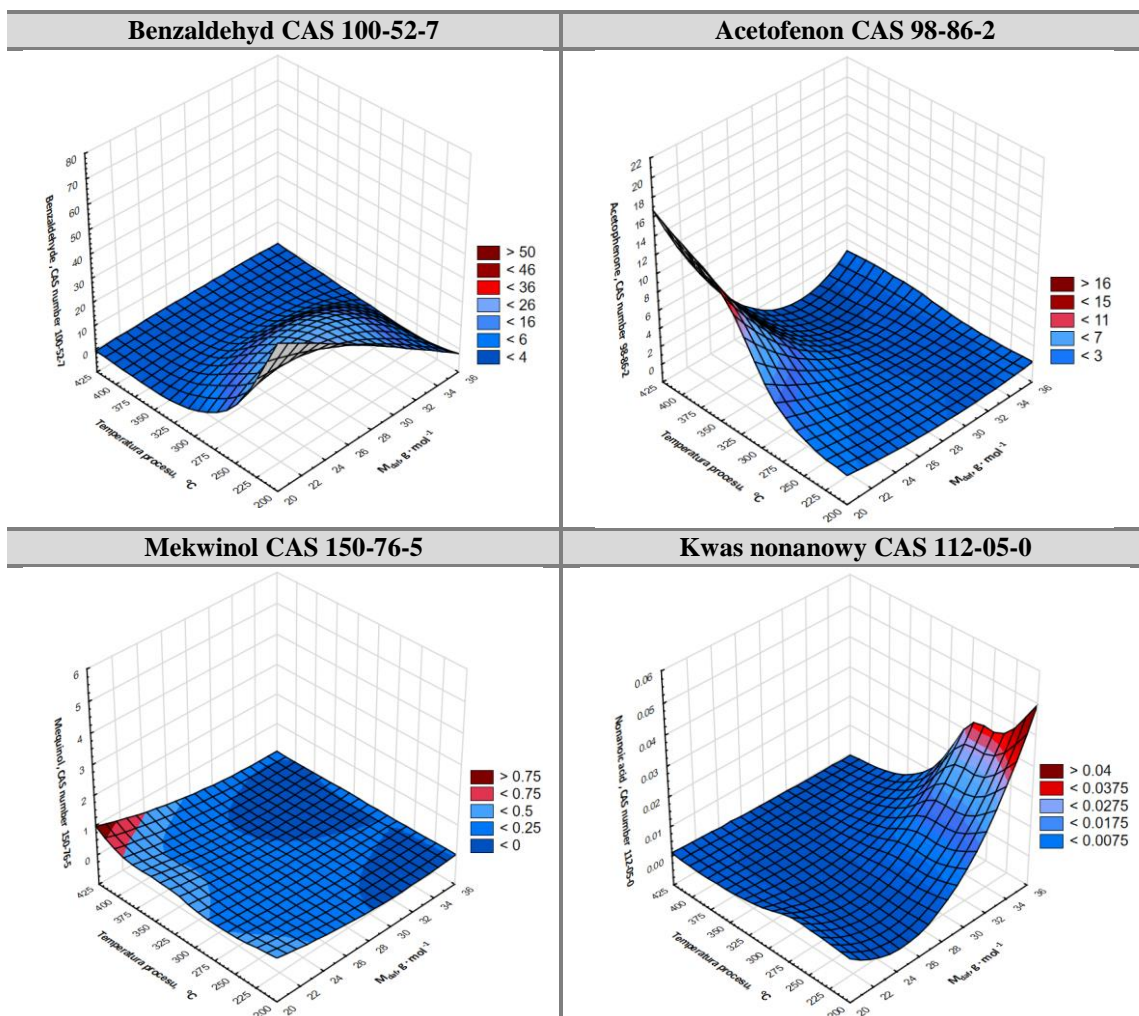
wysokich temperatur procesu oraz dużej bezpopiołowej masy molowej. Najmniejsze uwalnianie niebezpiecznych LZO z biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek wystąpiło dla najniższych temperatur, ale średniej (od 24 do 30 g·mol<sup>-1</sup>) bezpopiołowej masy molowej próbek.

#### 4.3.4. Identyfikacja niebezpiecznych LZO z biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek

W biowęgłach z chemicznych mieszanek zidentyfikowano łącznie 10 niebezpiecznych substancji klasyfikowanych w prawodawstwie europejskim jako niebezpieczne (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008) (por. rys 40).







\*Substancje, które występowały również w nieprzetworzonych mieszankach chemicznych

**Rys.40.** Udział niebezpiecznych substancji w całym strumieniu uwolnionych LZO z biowęgla wytworzonych z chemicznych mieszanek w różnych temperaturach procesu (opracowanie własne)

Os y przedstawia udział procentowy poszczególnych substancji w całościowym uwalnianiu LZO z próbek badawczych. Zastosowana metoda wzorca wewnętrznego pozwala na wykorzystanie udziałów procentowych w analizie ilościowej. Furfural był substancją, która wystąpiła we wszystkich nieprzetworzonych chemicznych mieszankach, więc występował on już przed procesem. Należy zaznaczyć, że największy udział tej substancji w całościowym uwalnianiu LZO z biowęgla, był największy w niskich temperaturach od 200 do 350°C oraz dla wyższych wartości bezpopiołowej masy molowej, rozpoczynając wysoki trend występowania od 26 g·mol<sup>-1</sup>. Etylobenzen był substancją, która wystąpiła we wszystkich nieprzetworzonych chemicznych mieszankach. Udział uwalniania tego lotnego związku organicznego był największy dla próbek biowęgla wytworzonych w 350 do 425°C oraz dla niskiej bezpopiołowej masy molowej do 28 g·mol<sup>-1</sup>. Kolejną substancją był 4-heptanon, który nie występował w substracie. Największy udział uwalniania tego związku występował od 200 do 275°C dla wyższych wartości bezpopiołowej masy molowej. Styren był substancją nie występującą wcześniej w nieprzetworzonych substratach mieszanek chemicznych. Największy udział tego lotnego związku chemicznego był w wysokich

temperaturach 400 do 425°C oraz w dość szerokim zakresie bezpopiołowej masy molowej wynoszącym od 20 do 32 g·mol<sup>-1</sup>. Cykloheksanon nie wystąpił wcześniej w nieprzetworzonych chemicznych mieszankach. Największym udziałem tej substancji w całościowym uwalnianiu LZO charakteryzowały się biowęgłe w 400°C dla szerokiego zakresu bezpopiołowej masy molowej. Kolejną zidentyfikowaną substancją był Limonen, który nie występował w substratach. Największy udział uwalniania tej substancji w całościowym uwalnianiu LZO wystąpił dla biowęgla o niskiej bezpopiołowej masie molowej oraz dla temperatury 425°C. Benzaldehyd to substancja, która wystąpiła we wszystkich mieszankach chemicznych substratów. Największy udział tej substancji w całościowym uwalnianiu występował w biowęglach powstałych w 200°C oraz w zakresie 20 do 24 g·mol<sup>-1</sup>. Acetofenon wystąpił we wszystkich substratach mieszanek chemicznych. Największy udział tej substancji w uwalnianiu LZO z biowęgla przypadł na temperaturę od 300 do 425°C w zakresie od 20 do 24 g·mol<sup>-1</sup>. Mekwinol był substancją, która wystąpiła w substratach chemicznych mieszanek. Największy udział tej substancji w całościowym uwalnianiu LZO z biowęgla był dla 400 do 425°C oraz dla niskiej bezpopiołowej masy molowej od 20 do 22 g·mol<sup>-1</sup>. Kwas nonanowy był substancją, która nie występowała w substracie badawczym. Największy udział uwalniania tej substancji był dla biowęgla wytworzonych w najniższej temperaturze 200°C oraz dla wysokich bezpopiołowych mas molowych od 34 do 36 g·mol<sup>-1</sup>.

#### **4.3.5. Dyskusja**

W chemicznych mieszankach zidentyfikowano 33 lotne związki organiczne (LZO), które występowały w materiałach surowych przed procesem pirolizy, natomiast po procesie w biowęglach zidentyfikowano ich 101. Zarówno w surowych próbkach, jak i biowęglach zidentyfikowano podobne profile alkoholi (cyklobutanol 2-etylo-, 1-oktanol, 1-heksanol), aldehydów (furfural, benzaldehyd, nonanal, dekanal), ketonów, kwasów karboksylowych, estrów i węglowodorów. W biowęglach z chemicznych mieszanek dodatkowo zidentyfikowano związki siarkowe (trisiarczek dimetylu, disiarczek etyloizopropylu) oraz inne, takie jak cykloheksanon i mekwinol. Związki siarkowe powstają z siarkowych zanieczyszczeń obecnych w chemicznych mieszankach lub z naturalnych związków siarkowych w biomateriałach. Dodekan, będący węglowodorem, może pochodzić z naturalnych wosków roślinnych. Benzaldehyd najprawdopodobniej jest produktem ubocznym rozkładu ligniny, komponentu ścian komórkowych roślin. Oktanol pochodzi z rozkładu kwasów tłuszczowych obecnych w biomateriałach. Furfural powstaje z rozkładu pentoz, cukrów znajdujących się w biomateriałach takich jak drewno czy rośliny (Dutta i in. 2017). Przeprowadzona analiza potwierdziła występowanie uwalniania LZO z biowęgla. Należy podkreślić, że zbadano również próbki surowe, co pozwoliło na śledzenie występowania substancji, w tym niebezpiecznych substancji. Lotne substancje organiczne takie jak furfural, etylobenzen, benzaldehyd, acetofenon i mekwinol występowały już przed procesem pirolizy, a tylko dwa z nich, furfural i benzaldehyd, pokryły się z LZO z rzeczywistej biomasy

lignocelulozowej. Jednak należy zaznaczyć, że biomasa rzeczywista występowała w dużo większym zakresie bezpopiołowej masy molowej. Występowanie takich substancji niebezpiecznych wiąże się z ryzykiem dla zdrowia ludzi oraz środowiska. Furfural jest drażniący dla skóry, oczu i układu oddechowego. Długotrwałe narażenie może prowadzić do uszkodzeń wątroby i nerek oraz może być toksyczne dla organizmów wodnych, wpływając negatywnie na ekosystemy wodne. Furfural jest produktem dehydratacji pentoz, głównie ksylozy, będącej głównym składnikiem hemicelulozy. Furfural jest produktem otrzymywanym głównie z hemicelulozy, ale procesy dehydratacji i konwersji mogą również wpływać na ligninę i celulozę, które mogą produkować furfural w niewielkich ilościach przy odpowiednich warunkach reakcji, takich jak wysoka temperatura i kwasowe katalizatory (Luo i in. 2019). Etylobenzen może prowadzić do podrażnienia układu oddechowego, bólu głowy, zawrotów głowy i zmęczenia. Długotrwałe narażenie może uszkodzić wątrobę i nerki oraz jest toksyczne dla organizmów wodnych i może powodować długotrwałe efekty w środowisku wodnym. Substancja ta jest uznawana za wyjątkowo uporczywe zanieczyszczenie środowiska ze względu na jej trwałość i zdolność do migracji w środowisku. Etylobenzen jest związkiem, który powstaje podczas pirolizy biomasy, zwłaszcza bogatej w ligninę, ze względu na aromatyczny charakter ligniny. Wytwarzanie tego związku jest mniej intensywne w porównaniu do furfuralu, ale jego obecność jest zazwyczaj związana z bardziej intensywnymi warunkami termicznymi, które dekomponują bardziej stabilne struktury ligniny (Jayawardhana i in. 2021). Kolejną niebezpieczną substancją lotną jest benzaldehyd, który może powstawać z różnych komponentów biomasy, w tym z ligniny, celulozy i hemicelulozy. Lignina jest szczególnie ważna ze względu na jej strukturę aromatyczną, która sprzyja tworzeniu się związków aromatycznych, takich jak benzaldehyd (Mu i in. 2013). Benzaldehyd powstaje głównie w wyniku dekompozycji ligniny, która jest bogata w struktury fenolowe (Ding i in. 2021). Acetofenon może powodować podrażnienie oczu, nosa i gardła, bóle głowy i zawroty głowy. Może również wpływać na centralny układ nerwowy oraz jest toksyczny dla organizmów wodnych i może wpływać na ekosystemy wodne. Acetofenon jest związkiem, który może powstawać podczas procesów pirolizy biomasy, szczególnie z ligniny. Mechanizm powstawania acetofenonu w trakcie pirolizy ligniny obejmuje dekompozycję termiczną strukturalnych jednostek fenolowych ligniny (Patwardhan i in. 2011). Mekwinol jest drażniący dla skóry, oczu i układu oddechowego. Może powodować bóle i zawroty głowy oraz jest toksyczny dla organizmów wodnych. Mekwinol jest głównie produktem rozkładu ligniny. Lignina jest bogata w grupy fenolowe, które podczas pirolizy ulegają rozkładowi, prowadząc do powstawania różnych związków aromatycznych, w tym mekwinolu. Mimo że lignina jest głównym źródłem mekwinolu, produkty pirolizy celulozy i hemicelulozy mogą być również jego źródłem, choć w mniejszych ilościach (Ye, i in. 2008).

Pozostałe niebezpieczne substancje, które pojawiły się tylko w biowęglach i nie występowały w substratach, to 4-heptanon, styren, cycloheksanon, limonen i kwas nonanowy.

4- heptanon jest ketonem, który może powstawać podczas pirolizy biomasy, charakteryzujący się owocowym zapachem. Wdychanie 4-heptanonu może podrażniać układ oddechowy, powodując kaszel, ból gardła i duszność. Wysokie stężenia mogą prowadzić do poważniejszych problemów z oddychaniem. 4-heptanon może przyczyniać się do zanieczyszczenia środowiska, jeśli zostanie uwolniony do powietrza, wody lub gleby. Może wpływać na życie wodne i inne organizmy ze względu na swoje właściwości chemiczne i potencjał do bioakumulacji. Lignina, będąca amorficznym polimerem fenolowym, podczas pirolizy uwalnia różnorodne związki fenolowe i ketony, w tym 4-heptanon. Proces ten polega na depolimeryzacji ligniny pod wpływem wysokiej temperatury i katalizatorów, co prowadzi do powstania mniejszych cząsteczek organicznych, takich jak ketony i fenole. Optymalna temperatura dla uzyskania wysokiej wydajności 4-heptanonu wynosi około 240°C, co pokrywa się z wynikami badań, gdzie substancja ta miała największy udział w biowęglach powstałych w zakresie od 200°C do 275°C (Y. Wang i in. 2019). Następną substancją jest styren, który jest aromatycznym węglowodorem nazywanym również winylobenzenem. Jest to związek wykorzystywany do produkcji polimerów, takich jak polistyren. Długotrwałe narażenie na opary styrenu może prowadzić do podrażnienia układu oddechowego, bólu głowy, zmęczenia, zawrotów głowy, problemów z koncentracją i pamięcią. Wysokie stężenia mogą wywoływać poważniejsze objawy, takie jak zaburzenia równowagi i koordynacji ruchowej. Badania wskazują, że przewlekłe narażenie na styren może zwiększać ryzyko rozwoju nowotworów, szczególnie białaczek i chłoniaków. Styren może również negatywnie wpływać na środowisko. Jego uwalnianie do atmosfery przyczynia się do zanieczyszczenia powietrza, co może mieć szkodliwy wpływ na roślinność, zwierzęta i ekosystemy wodne. Styren może również przedostawać się do wód gruntowych, gdzie może zanieczyszczać zasoby wodne i negatywnie wpływać na życie wodne. Wyniki badań wskazują, że styren powstaje w szerokim zakresie temperatur, ale jego maksymalne stężenie występuje w przedziale 500-700°C. Jest to związane z termicznym rozkładem jednostek guajacylowych i syryngylowych obecnych w ligninie. Celuloza i hemicelulozy również mogą przyczyniać się do powstawania styrenu, choć w mniejszym stopniu, poprzez podobne mechanizmy rozkładu termicznego (Kibet i in. 2012). Cykloheksanon jest jednym z lotnych związków organicznych, które mogą występować w biowęgla. Proces pirolizy biomasy powoduje pękanie wiązań chemicznych i tworzenie się wolnych rodników, które następnie rekombinują się, tworząc różnorodne produkty chemiczne, takie jak ketony, w tym cykloheksanon. Cykloheksanon powstaje głównie z ligniny, kiedy jej pierścienie aromatyczne ulegają dehydratacji i redukcji w wysokich temperaturach pirolizy. Rozkład składników celulozy oraz hemicelulozy w warunkach wysokotemperaturowych może również prowadzić do powstania cykloalkanów, w tym cykloheksanonu (Xiang i in. 2020). Potwierdziły to przeprowadzone badania, ponieważ substancja ta miała największy udział uwalniania w wysokich temperaturach procesu 425°C. Następną niebezpieczną substancją, która występowała w biowęglach z mieszanek chemicznych, był limonen. Ekspozycja na limonen

w wysokich stężeniach może prowadzić do podrażnień dróg oddechowych, bólu głowy, zawrotów głowy oraz nudności. Przewlekłe narażenie na limonen może prowadzić do alergii skórnych oraz wpływać na układ oddechowy. Limonen jest biodegradowalny, co oznacza, że ulega naturalnemu rozkładowi w środowisku, zmniejszając ryzyko długotrwałego zanieczyszczenia. Jednakże jego uwalnianie do atmosfery w dużych ilościach może przyczynić się do tworzenia smogu fotochemicznego. Ten lotny związek organiczny powstaje głównie z biomasy bogatej w terpeny podczas procesów pirolizy. W naturze występuje głównie w drewnie iglastym i cytrusowym. Proces termicznego rozkładu biomasy w wysokich temperaturach zwykle powyżej 400°C w warunkach beztlenowych, prowadzi do uwalniania limonenu z naturalnych rezerw terpenów w biomacie, który następnie może występować z biowęglu powstałym podczas tego procesu (Hale i in. 2015). W przeprowadzonych badaniach substancja ta również wystąpiła w wysokich temperaturach 425°C oraz dla biomasy o niskiej zawartości masy molowej. Kwas nonanowy, znany również jako kwas pelargonowy, jest kwasem karboksylowym. Wdychanie kwasu nonanowego może prowadzić do podrażnienia dróg oddechowych. Spożycie kwasu nonanowego może prowadzić do podrażnienia przewodu pokarmowego. Kwas nonanowy jest biodegradowalny i ulega rozkładowi w środowisku, co zmniejsza ryzyko jego długotrwałego zanieczyszczenia. Kwas nonanowy może powstawać z rozkładu lipidów i tłuszczów obecnych w biomacie roślinnej podczas procesu pirolizy. Wysokie temperatury pirolizy powodują dekompozycję kwasów tłuszczowych, prowadząc do powstania krótkiego łańcucha kwasów karboksylowych, takich jak kwas nonanowy. Nie odnotowano dotychczas w literaturze doniesień o występowaniu tej substancji chemicznej w niskich temperaturach procesu oraz w powiązaniu na strukturę biomasy (lignina, celuloza, hemiceluloza). Jak wskazano w powyższej dyskusji, występuje realne zagrożenie z występowania tego typu substancji w biowęglach produkowanych z chemicznych mieszanek biomasy. Skutki zdrowotne są poważne i skupiają się głównie na drogach oddechowych, przez które najłatwiej są przyswajane lotne związki organiczne.

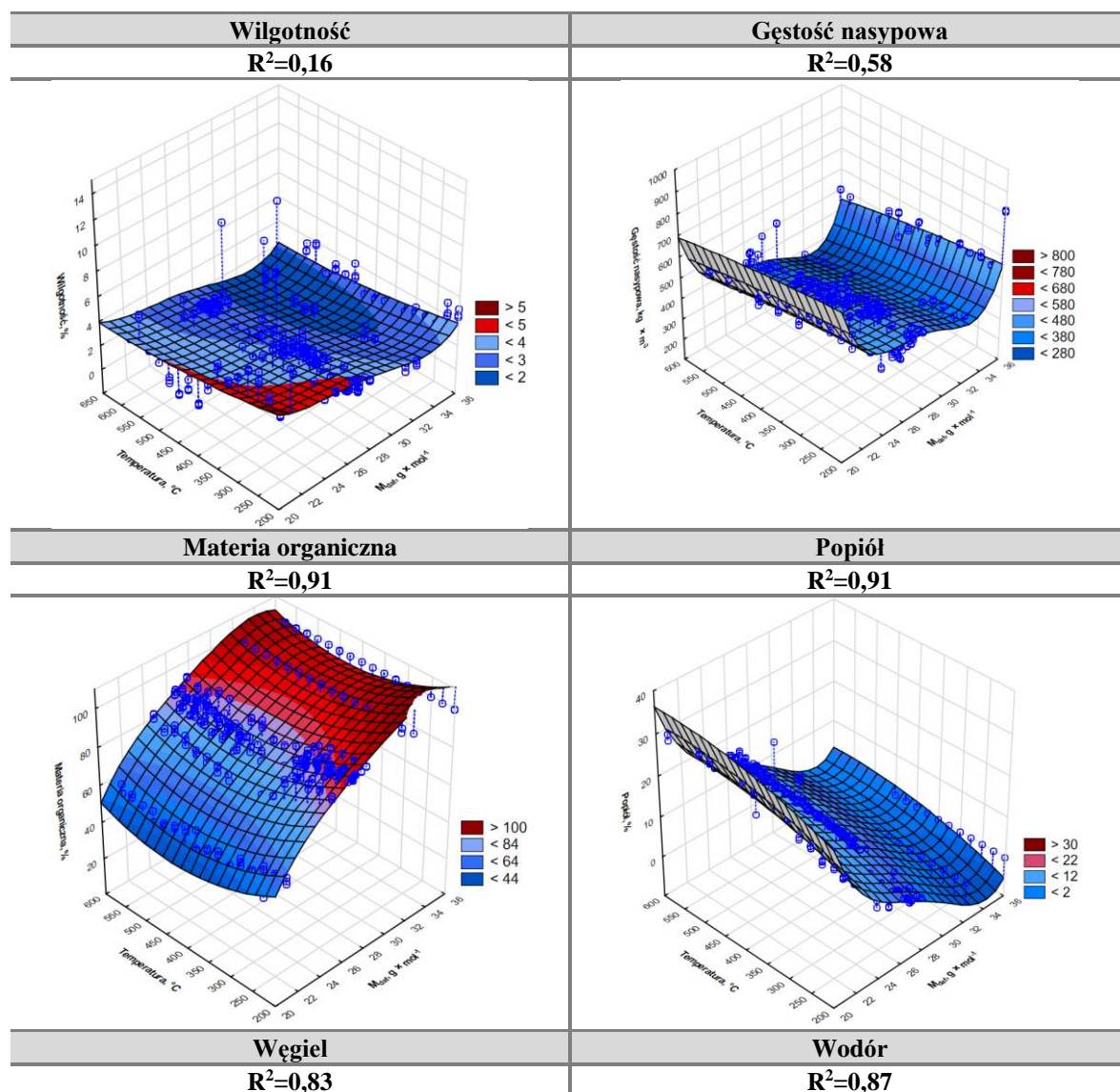
Wykonany bilans uwalniania niebezpiecznych LZO podkreśla znaczenie identyfikacji jakościowej LZO, a nie tylko ogólnego zestawienia LZO. Dotychczas dane dotyczące LZO nie były porównywane z dokumentami referencyjnymi, które wskazują na wysoki stopień zagrożenia dla ludzi czy środowiska. Analiza ilościowa została wykonana na podstawie porównania z próbką nieprzetworzoną w celu określenia uwalniania netto. Jest to istotny punkt analizy, ponieważ jak wskazano w przeglądzie literatury, źródłem LZO jest również sama biomasa. Dzięki zastosowaniu takiej metody określono, ile substancji i jakiej jakości nabywa/produkuje bądź traci próbka podczas trwania procesu toryfikacji czy pirolizy. Próbkę CB10 (lignina) oraz CB12 (hemiceluloza) wyróżniły się odmiennym bilansem uwalniania LZO na tle pozostałych mieszanek. Należy zaznaczyć, że hemiceluloza nie posiadała ujemnego uwalniania netto dla wszystkich biowęgli od 200 do 425°C. Wynik taki świadczy o tym, że hemiceluloza posiada zdolności do nabywania/produkcji większej ilości LZO w porównaniu do nieprzetworzonego substratu.

Natomiast lignina uwolniła najmniejszą liczbę substancji LZO w porównaniu z próbką bazową. Zazwyczaj bilans uwalniania LZO dla pozostałych mieszanek wskazywał najkorzystniejszy efekt do temperatury 300°C. Powszechnie panująca prawidłowość dotyczy zmniejszaniu się uwalniania LZO z biowęgla wraz ze zwiększającą się temperaturą procesu (Buss i Mašek 2016). Zestawienie tych danych z uwalnianiem LZO z nieprzetworzonych próbek wskazuje na wpływ temperatury procesu czy składników strukturalnych (lignina, celuloza, hemiceluloza) próbek badawczych.

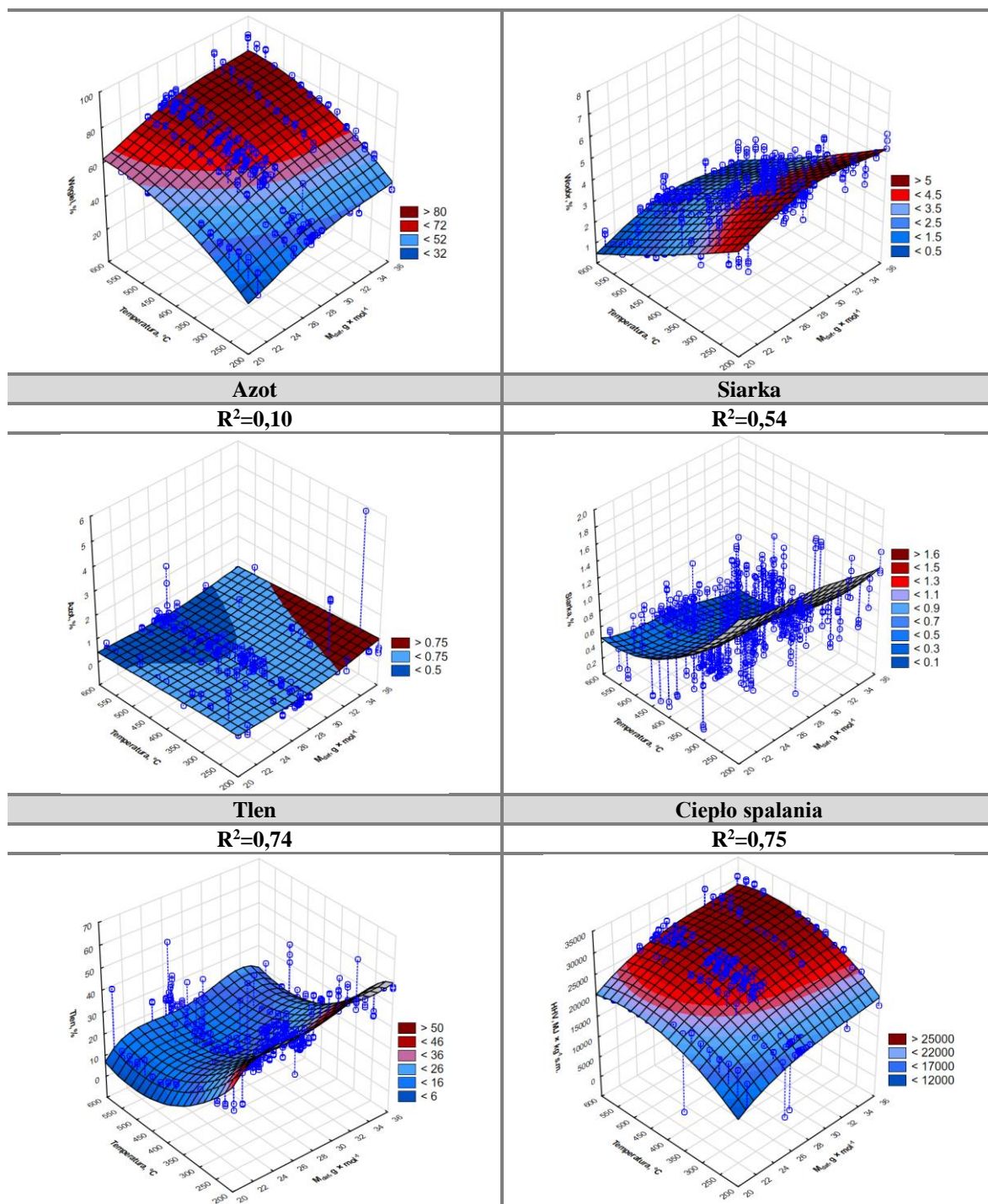
#### 4.4. Określenie modelu wpływu parametrów technologicznych produkcji biowęgla na uwalnianie LZO

##### 4.4.1. Model wpływu parametrów na uwalnianie LZO z biowęgla powstałego z mieszanek chemicznych

Biowęgłe powstałe z chemicznych mieszanek, dla których określano uwalnianie LZO, zostały przeanalizowane za pomocą funkcji regresji nieliniowej na podstawie równania wielomianowego dla parametrów określających właściwości fizykochemiczne zależne od temperatury procesu pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej (por. rys. 41).







**Rys.41.** Modele 3D parametrów określających właściwości fizyko-chemiczne zależne od temperatury procesu pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej dla biowęgla z chemicznych mieszanek (opracowanie własne)

Wyniki analizy przedstawiono w postaci modeli 3D, równań opisujących daną zależność oraz współczynnik (determinacji  $R^2$ ) dopasowania danych empirycznych do teoretycznych. Wobec tego równania zastosowano regresję krokową wsteczną, aby wyeliminować parametry nieistotne. We wszystkich analizach został zastosowany ten sam stopień wielomianu, dzięki czemu dane są porównywalne. Wilgotność jest kluczowym parametrem w ocenie biowęgla, ponieważ wpływa na ich właściwości fizyczne i chemiczne. Wskaźnik  $R^2$  wynoszący 0,16 wskazuje na słabe dopasowanie modelu danych między badanymi zmiennymi, a wilgotnością biowęgla. Gęstość

nasypowa jest ważnym parametrem określającym właściwości transportowe i magazynowe biowęgla. Współczynnik determinacji na poziomie 0,63 wskazuje na umiarkowany stopień wyjaśnienia zależności przez parametry modelu, co oznacza, że zmienne użyte w modelu w znacznym stopniu wyjaśniają zmienność gęstości nasypowej. Wysoki wskaźnik  $R^2=0,83$  dla materii organicznej oraz popiołu co jest ze sobą zasadnie związane sugeruje, że zmienne w modelu dobrze wyjaśniają zmienność tego parametru. Węgiel jest głównym składnikiem biowęgla, odpowiadającym za ich właściwości energetyczne. Współczynnik determinacji wynoszący 0,80 wskazuje na dobrą dopasowanie modelu, jak również dla wodoru 0,86 oraz tlenu 0,73. Współczynnik  $R^2$  dla azotu wynoszący 0,10 wskazuje na bardzo słabe dopasowanie modelu danych. Z kolei wskaźnik  $R^2$  wynoszący 0,53 dla siarki wskazuje na umiarkowane dopasowanie modelu danych podobnie jak ciepło spalania 0,75 (por. rys. 41). Podsumowując, modele wykazują zróżnicowane dopasowanie do różnych parametrów biowęgla. Najlepsze dopasowanie zaobserwowano dla materii organicznej, popiołu, węgla i wodoru, co sugeruje, że te parametry są dobrze wyjaśnione przez wybrany model wielomianowy. Najgorsze dopasowanie modelu zostało zaobserwowane dla azotu.

W tabeli 11 przedstawiono współczynniki empiryczne (regresji) modeli matematycznych, gdzie  $y$  jest zmienną zależną, natomiast  $T$  odpowiada temperaturze procesu pirolizy oraz  $m$  bezpopiołowej masy molowej. Dla każdego parametru zastosowano ten sam model nieliniowy wielomianu drugiego stopnia, który przyjął taką postać ze względu na optymalizację między dopasowaniem modelu, a przeuczeniem go. Na podstawie modelowania wpływu parametru wilgotności dla różnych biowęgla powstałych z chemicznych mieszanek, określono dopasowanie modelu na poziomie  $R^2=0,16$ . Wynika to z faktu, że największy bezwzględny współczynnik występował przy zmiennej  $T$ , co wskazuje, że w przypadku wilgotności biowęgla istotniejsza jest temperatura niż składniki strukturalne. Wynikiem tego jest zaniżanie dopasowania modelu przez dane dotyczące bezpopiołowej masy molowej. Niskie dopasowanie modelu nie może wskazać jednoznacznie na znaczącą istotność jedynie tego parametru, mimo że z danych liczbowych tak wynika. W przypadku gęstości nasypowej dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu wyniosło 0,58, jest to wyższy wyniki niż dane dotyczące wilgotności, jednak nadal nie jest to wysokie dopasowanie modelu. Analizując bezwzględne współczynniki modelu dla danych dotyczących gęstości nasypowej biowęgla wykazano, że bezpopiołowa masa molowa była istotniejszym czynnikiem. Zawartość materii organicznej oraz popiołu są danymi uzupełniającymi się, więc dopasowanie modelu jest takie samo i wynosi  $R^2=0,91$ , co jest wysokim dopasowaniem modelu danych. Z modelu wynika, że bezwzględny współczynnik był najwyższy dla parametrów bezpopiołowej masy molowej, co wskazuje na istotniejszy wpływ na wyniki. Analiza elementarna wskazała duże zróżnicowanie pomiędzy dopasowaniem modelu do poszczególnych pierwiastków. Najlepszym dopasowaniem modelu do danych eksperymentalnych charakteryzował się węgiel  $R^2=0,83$ , wodór  $R^2=0,87$  oraz tlen  $R^2=0,70$ . We wszystkich trzech modelach istotne były oba



parametry procesowe, czyli temperatura procesu oraz bezpopiołowa masa molowa. Dane dotyczące zawartości siarki w biowęglach dopasowały się do modelu na średnim poziomie, współczynnik determinacji wyniósł 0,54. Natomiast zawartość azotu była bardzo zróżnicowana oraz dopasowanie modelu danych wyniosło  $R^2=0,10$ . W wyniku słabo dopasowanego modelu, bezwzględne współczynniki nie są brane pod uwagę do oceny istotności parametrów procesu. Jednak należy zaznaczyć, że nawet słabe dopasowanie modelu danych w porównaniu z modelami uwalniania LZO może dać istotną odpowiedź dotyczącą podobnego dopasowania danych. Ostatni model został wykonany dla ciepła spalania biowęgla, dopasowanie modelu było wysokie i wyniosło  $R^2=0,82$ . Na podstawie interpretacji bezwzględnych współczynników modelu, oba parametry są istotne i wskazują na dobre dopasowanie modelu. Modele te pozwalają na porównanie parametrów chemicznych z uwalnianiem zanieczyszczeń z biowęgla, wskazując na istotność poszczególnych zmiennych w procesie (por. tab. 11).

**Tab.11.** Modele parametrów określających właściwości fizyko-chemiczne zależne od temperatury procesu pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej dla biowęgla z chemicznych mieszanek

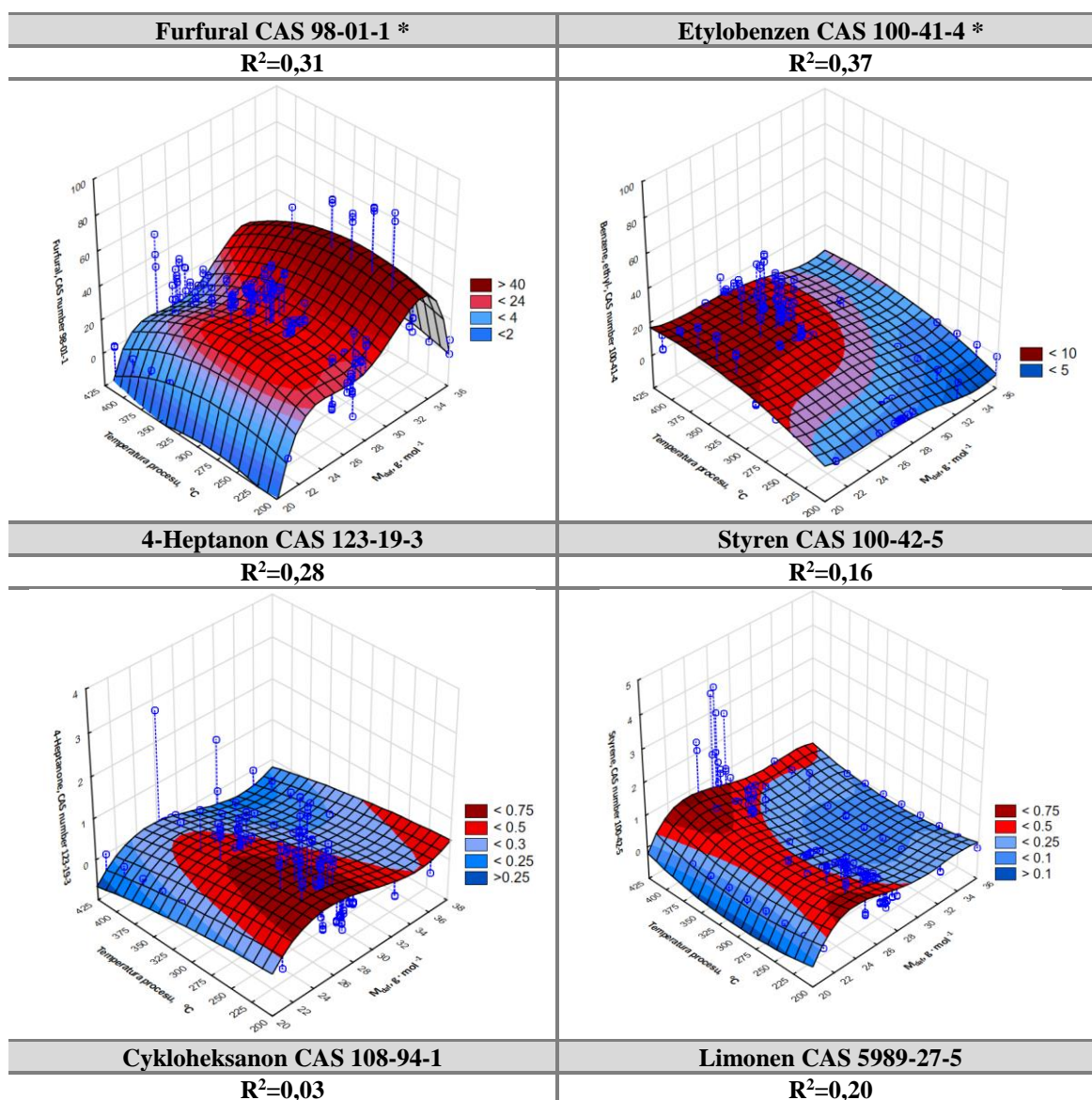
Mieszanki chemiczne	Parametr	Modele matematyczne	R <sup>2</sup>
	Wilgotność	$y=33.485+(-0.065231) \cdot T+(3.37178 \cdot 10^5) \cdot T^2+(-1.39568) \cdot m+0.0142406 \cdot m^2+(0.00196255) \cdot T \cdot m+(-3.23672 \cdot 10^8) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,16
	Gęstość nasypowa	$y=1554.89+4.4427 \cdot T+(-0.00256962) \cdot T^2+(-98.8932) \cdot m+2.19546 \cdot m^2+(-0.165303) \cdot T \cdot m+(3.04115 \cdot 10^6) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,58
	Materia organiczna	$y=(-6.09005)+(-0.650575) \cdot T+0.000501319 \cdot T^2+10.2358 \cdot m+(-0.181057) \cdot m^2+(0.0141928) \cdot T \cdot m+(-2.61504 \cdot 10^7) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,91
	Popiół	$y=1888+(-249) \cdot T+11,7946 \cdot T^2+(-0,209562) \cdot m+2,54 \cdot 10^5 \cdot m^2+0,0668783 \cdot T \cdot m+(-5,71561 \cdot 10^5) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,91
	Węgiel	$y=40.7287+(-0.169539) \cdot T+(-2.67264 \cdot 10^5) \cdot T^2+(-0.159176) \cdot m+(-0.043403) \cdot m^2+0.0148394 \cdot T \cdot m+(-2.24518 \cdot 10^7) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,83
	Wodór	$y=(-14.6564)+0.0330283 \cdot T+(-2.74311 \cdot 10^5) \cdot T^2+1.34919 \cdot m+(-0.0183822) \cdot m^2+(-0.00169623) \cdot T \cdot m+(3.97687 \cdot 10^8) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,87
	Azot	$y=2.09115+0.00127448 \cdot T+(2.09495 \cdot 10^6) \cdot T^2+(-0.16471) \cdot m+0.0042306 \cdot m^2+(-6.19704 \cdot 10^6) \cdot T \cdot m+(-3.44136 \cdot 10^9) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,10
	Siarka	$y=5.75231+(-0.0166284) \cdot T+(1.05134 \cdot 10^5) \cdot T^2+(-0.0890934) \cdot m+(-9.09376 \cdot 10^5) \cdot m^2+0.000231132 \cdot T \cdot m+(-2.06525 \cdot 10^9) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,54
	Tlen	$y=30.7536+(-0.254663) \cdot T+0.000344627 \cdot T^2+3.22813 \cdot m+(-0.0215663) \cdot m^2+(-0.0034985) \cdot T \cdot m+(-3.8871 \cdot 10^{10}) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,74
Ciepło spalania	$y=31903.6+(-116.973) \cdot T+(-0.010146) \cdot T^2+(-844.89) \cdot m+(-12.6933) \cdot m^2+8.42572 \cdot T \cdot m+(-0.000136925) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,75	

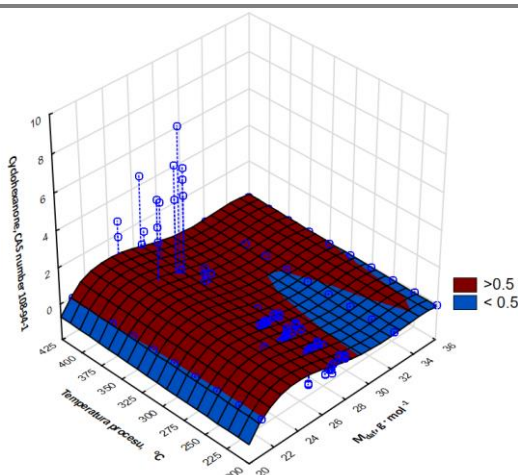
(opracowanie własne)

#### 4.4.2. Modele uwalniania LZO z biowęgla powstałego z mieszanek chemicznych

Wygenerowane biowęgla z chemicznych mieszanek były odwzorowaniem rzeczywistej biomasy, a całościowy profil LZO wyniósł 101 różnych substancji. W biowęglach z chemicznych mieszanek zidentyfikowano łącznie 10 niebezpiecznych lotnych związków organicznych klasyfikowanych w prawodawstwie europejskim jako niebezpieczne (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008). Dla wszystkich substancji niebezpiecznych wykonano modelowanie za pomocą funkcji regresji nieliniowej na podstawie równania wielomianowego zależnych od temperatury procesu pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej. Oś y przedstawia udział procentowy

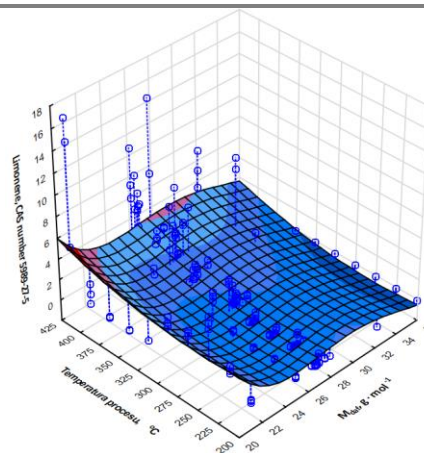
poszczególnych substancji w całościowym uwalnianiu LZO z próbek badawczych. Zastosowana metoda wzorca wewnętrznego pozwala na wykorzystanie udziałów procentowych w analizie ilościowej. Wyniki analizy przedstawiono w postaci modeli 3D, równań opisujących daną zależność oraz współczynnika (determinacji  $R^2$ ) dopasowania danych empirycznych do teoretycznych. Wobec tego równania zastosowano regresję krokową wsteczną, aby wyeliminować parametry nieistotne. We wszystkich analizach został zastosowany ten sam stopień wielomianu, dzięki czemu dane są porównywalne i mogą one być również porównywane między sobą. Bezpośrednie porównanie ze sobą modeli oraz ich dopasowania zostało wykonane w rozdziale dotyczącym dyskusji wyników (por. rys. 42).





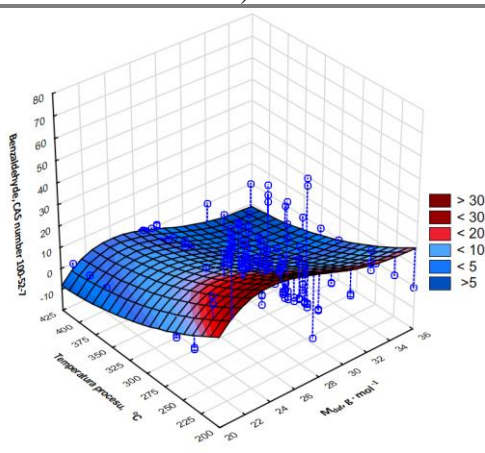
**Benzaldehyd CAS 100-52-7 \***

$R^2=0,58$



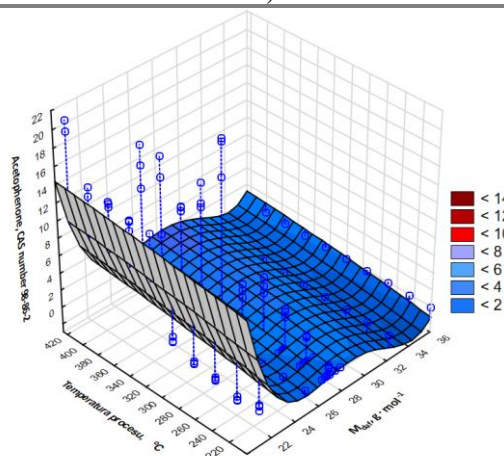
**Acetofenon CAS 98-86-2 \***

$R^2=0,38$



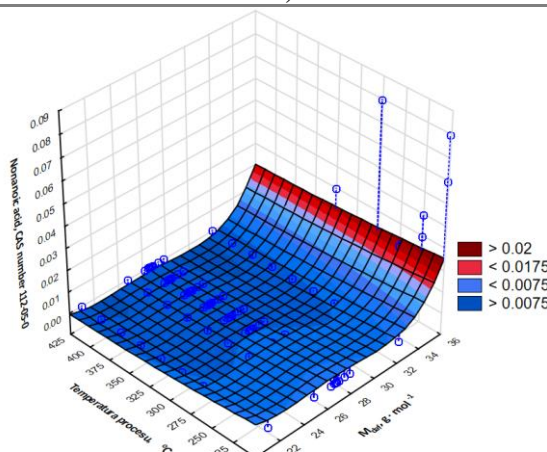
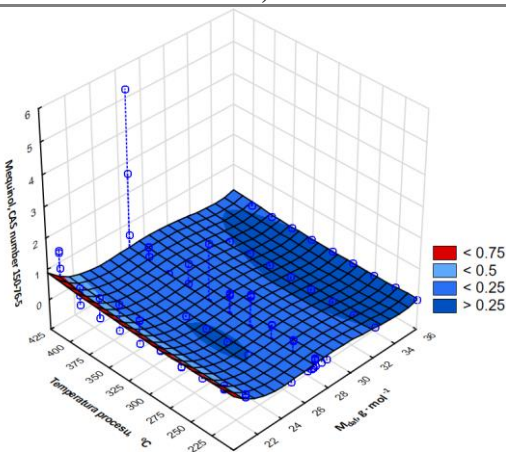
**Mekwinol CAS 150-76-5 \***

$R^2=0,09$



**Kwas nonanowy CAS 112-05-0**

$R^2=0,49$



\*Substancje, które występowały również w nieprzetworzonych mieszankach chemicznych

**Rys.42.** Modele 3D substancji uwalnianych z biowęgla zależne od temperatury procesu pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej dla biowęgla z chemicznych mieszanek (opracowanie własne)

Model dopasowania danych dla furfuralu wskazuje na średnie dopasowanie modelu  $R^2=0,31$ . Etylobenzen jest aromatycznym węglowodorem, wskazuje na umiarkowane dopasowanie modelu na poziomie  $R^2=0,37$ . 4-heptanon jest ketonem, którego uwalnianie jest słabo dopasowane

do modelu na poziomie  $R^2=0,28$ . Styren jest aromatycznym węglowodorem i wskazuje na słabe dopasowanie modelu danych wynoszącym  $R^2=0,16$ . Cykloheksanon jest ketonem posiada bardzo słabe dopasowanie modelu na poziomie  $R^2=0,03$ . Limonen jest terpenem występującym głównie w skórkach cytrusów jego dopasowanie wyniosło  $R^2=0,20$ . Benzaldehyd wskazuje na dobre dopasowanie modelu wynoszące  $R^2=0,58$  Acetofenon jest aromatycznym ketonem używanym w przemyśle perfumeryjnym i wskazuje na umiarkowane dopasowanie modelu wynoszące  $R^2=0,38$ . Mekwinol jest związkiem fenolowym wskazuje na słabe dopasowanie modelu na poziomie  $R^2=0,09$ . Natomiast kwas nonanowy wskazuje na umiarkowane dopasowanie modelu  $R^2=0,49$ .

W tabeli 12 przedstawiono modele matematyczne, gdzie  $y$  jest zmienną zależną, natomiast  $T$  odpowiada temperaturze procesu pirolizy oraz  $m$  bezpopiołowej masy molowej. Dla każdej substancji zastosowano ten sam model nieliniowy wielomianu drugiego stopnia, który przyjął taką postać ze względu na optymalizację między dopasowaniem modelu a przeuczeniem go. Na podstawie modelowania wpływu parametrów temperatury oraz bezpopiołowej masy molowej dla różnych biowęgli powstałych z mieszanek chemicznych określono dopasowanie modeli danych.

**Tab.12.** Modele parametrów określających uwalnianie niebezpiecznych LZO zależne od temperatury procesu pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej dla biowęgli z chemicznych mieszanek

Chemiczne mieszanek	Substancja	Modele matematyczne	$R^2$
	Furfural	$y=(-645.656)+1.5786 \cdot T+(-0.00160702) \cdot T^2+34.169 \cdot m+(-0.46085) \cdot m^2+(-0.034908) \cdot T \cdot m+(6.5819 \cdot 10^7) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,31
	Etylobenzen	$y=(-208.517)+0.939154 \cdot T+(-0.00077712) \cdot T^2+7.23058 \cdot m+(-0.0668542) \cdot m^2+(-0.0201259) \cdot T \cdot m+(3.49518 \cdot 10^7) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,37
	4-heptanon	$y=(-19.2561)+0.0636357 \cdot T+(-5.96635 \cdot 10^5) \cdot T^2+(1.13614) \cdot m+(-0.0148073) \cdot m^2+(-0.00225822) \cdot T \cdot m+(6.81556 \cdot 10^8) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,28
	Styren	$y=6.55092+(-0.0506647) \cdot T+(5.53412 \cdot 10^5) \cdot T^2+(-0.0872766) \cdot m+(-0.00180302) \cdot m^2+0.00119521 \cdot T \cdot m+(-3.34786 \cdot 10^8) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,16
	Cykloheksan	$y=(-5.03856)+(-0.00286155) \cdot T+(7.69827 \cdot 10^6) \cdot T^2+0.382184 \cdot m+(-0.0068807) \cdot m^2+0.000107448 \cdot T \cdot m+(-8.02821 \cdot 10^9) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,03
	Limonen	$y=46.6076+(-0.177547) \cdot T+0.000188454 \cdot T^2+(-2.08438) \cdot m+0.0211962 \cdot m^2+(0.00501705) \cdot T \cdot m+(-1.42903 \cdot 10^7) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,20
	Benzaldehyd	$y=242.684+(-1.20962) \cdot T+0.000763358 \cdot T^2+(-3.48762) \cdot m+(-0.0707978) \cdot m^2+0.0289977 \cdot T \cdot m+(-4.06323 \cdot 10^7) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,58
	Acetofenon	$y=(-95.1177)+(0.65831) \cdot T+(-0.000431738) \cdot T^2+3.03135 \cdot m+0.0110774 \cdot m^2+(-0.023245) \cdot T \cdot m+(5.42759 \cdot 10^7) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,38
	Mekwinol	$y=5.15749+(-0.0118407) \cdot T+(1.59364 \cdot 10^5) \cdot T^2+(-0.272411) \cdot m+0.0039537 \cdot m^2+0.000258971 \cdot T \cdot m+(-9.82559 \cdot 10^9) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,09
Kwas nonanowy	$y=0.231871+(-0.0007064) \cdot T+(9.23159 \cdot 10^7) \cdot T^2+(0.0156625) \cdot m+(0.000281299) \cdot m^2+(2.29281 \cdot 10^5) \cdot T \cdot m+(-1.09688 \cdot 10^9) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,49	

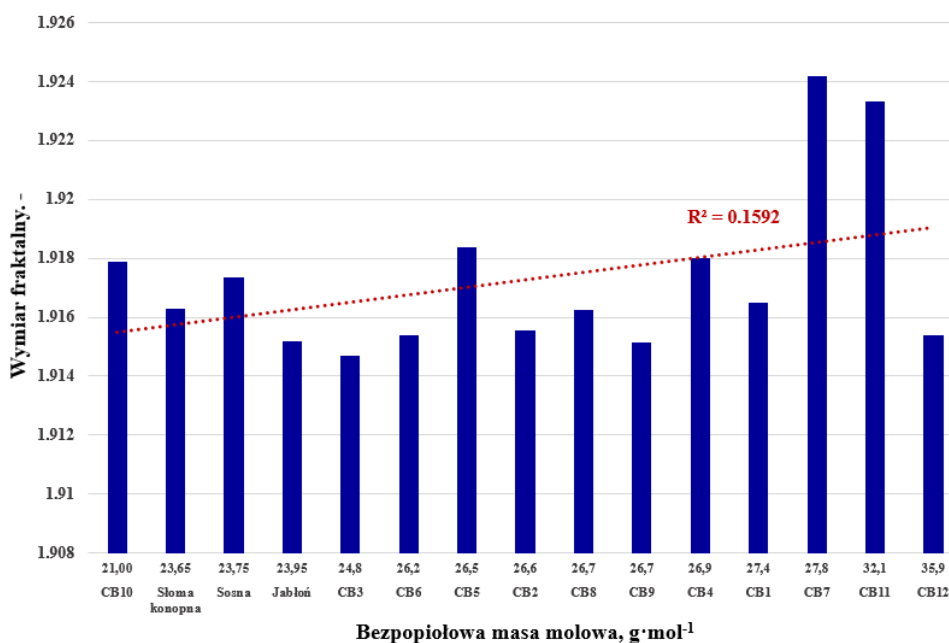
(opracowanie własne)

W przypadku modelu danych dla furfuralu dopasowanie modelu wyniosło  $R^2=0,31$ . Natomiast większy bezwzględny współczynnik przy zmiennych dotyczących bezpopiołowej masy molowej świadczy o większym wpływie tego parametru na dane modelowe. Etylobenzen charakteryzował się średnim dopasowaniem modelu, jednak z interpretacji bezwzględnych współczynników modelu wynika, że bezpopiołowa masa molowa miała większy wpływ na uwalnianie LZO niż temperatura procesu. 4-heptanon charakteryzował się  $R^2=0,28$  współczynnikiem determinacji. Ponownie większy wpływ miała bezpopiołowa masa molowa.

Styren miał bardzo niskie dopasowanie modelu danych na poziomie  $R^2=0,16$ , jednak nie tak niskie jak cykloheksanon, którego dopasowanie wyniosło  $R^2=0,03$ , czy limonen  $R^2=0,20$  lub mekwinol  $R^2=0,09$ . Mimo interpretacji modelu danych na podstawie bezwzględnych współczynników, które świadczą o większej istotności bezpopiołowej masy molowej, wymagałoby to dalszego budowania modelu skupionego jedynie na tych substancjach. Najwyższe dopasowanie modelu wynoszące 0,58 było dla benzaldehydu. Również na podstawie interpretacji współczynników, masa molowa miała istotniejszy wpływ na uwalnianie tej substancji. Acetofenon również wykazał wyższy współczynnik determinacji z bezpopiołową masą molowa, a model dopasował się na poziomie  $R^2=0,38$ .

#### 4.4.3. Wymiar fraktalny wykresów chromatograficznych dla chemicznych mieszanek

Wymiar fraktalny ( $D_f$ ) jest użytecznym narzędziem do analizy złożoności i cech strukturalnych wykresów chromatograficznych. Analiza wykresów chromatograficznych za pomocą wymiaru fraktalnego może dostarczyć dodatkowych informacji na temat natury i jakości rozdzielania składników (Herrera Vega, 2019). W programie Benoit 1.3 przeanalizowano wykresy chromatograficzne, natomiast wygenerowany pudełkowy wymiar fraktalny został przedstawiony na wykresie słupkowym oraz trójwymiarowym (*TruSoft International, St. Petersburg, FL*).



**Rys.43.** Wymiar fraktalny wykresów chromatograficznych dla nieprzetworzonych mieszanek chemicznych (opracowanie własne)

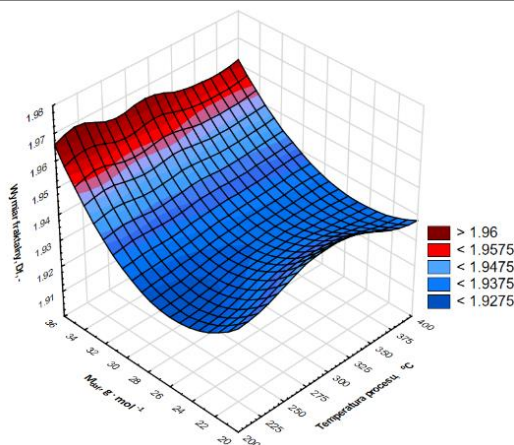
Wymiar fraktalny dla wykresów chromatograficznych wykonanych dla mieszanek nieprzetworzonych przedstawiono na rysunku 43. Zakres wymiaru fraktalnego zawierał się w przedziale od 1,91 do 1,92 dla mieszanek nieprzetworzonych oraz 1,90 do 1,95 dla biowęgla. W mieszanekach nieprzetworzonych największy wymiar fraktalny posiadały mieszanki CB7 oraz CB11, natomiast najniższy CB3, CB2, CB8 oraz CB12 (por. rys. 42). Linia trendu charakteryzowała się słabym dopasowaniem liniowym  $R^2=0,19$ . Należy zaznaczyć, że na osi  $x$  próbki zostały przedstawione w tendencji narastającej bezpopiołowej masy molowej, gdzie



CB10 najniższa bezpopiołowa masa molowa  $21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  oraz CB12 najwyższa bezpopiołowa masa molowa  $35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

W przypadku wytworzonych biowęgli, najwyższym wymiarem fraktalnym charakteryzowały się biowęgle wytworzone z mieszanek o wysokiej bezpopiołowej masie molowej. W przypadku temperatury procesu największą zmienność zaobserwowano dla niskiej masy molowej w przedziale temperatur od  $275$  do  $375^\circ\text{C}$  (por. rys. 44). Wartości  $D_f$  zwiększa się wraz ze wzrostem masy molowej, co wskazuje na bardziej złożoną strukturę powierzchniową.

#### Wymiar fraktalny, -



**Rys.44.** Wymiar fraktalny wykresów chromatograficznych dla biowęgli wytworzonych z chemicznych mieszanek w różnych temperaturach procesu  
(opracowanie własne)

#### 4.4.4. Dyskusja

Biowęgle powstałe z chemicznych mieszanek zostały przeanalizowane pod kątem właściwości fizykochemicznych za pomocą funkcji regresji nieliniowej. Model wielomianowy drugiego stopnia opisuje zarówno liniowe, jak i nieliniowe zależności między zmiennymi. Modele oparte na równaniach wielomianowych wykazały zróżnicowany stopień dopasowania do danych empirycznych w zależności od analizowanego parametru. Wysokie wartości  $R^2$  dla materii organicznej, popiołu, węgla, wodoru i tlenu wskazują na liniowy charakter modeli w wyjaśnianiu zmienności tych parametrów. Natomiast niskie wartości  $R^2$  dla wilgotności i azotu sugerują potrzebę uwzględnienia dodatkowych zmiennych lub zastosowania innych metod analizy dla lepszego zrozumienia tych zależności. W literaturze, analiza nieliniowa, taka jak modele wielomianowe, jest szeroko stosowana do oceny właściwości biowęgli. Qambrani i in., wskazali na różnorodne czynniki wpływające na jakość biowęgli, takie jak temperatura pirolizy, rodzaj i skład biomasy, a także warunki prowadzenia procesu (Qambrani i in. 2017).

Temperatura procesu pirolizy znacząco wpływa na właściwości biowęgli. W przypadku wilgotności biowęglu, literatura wskazuje, że wykazuje ona zazwyczaj liniowy spadek wraz ze wzrostem temperatury pirolizy (El Mashad i in. 2022). Jednak w wyższych temperaturach powyżej  $500^\circ\text{C}$  ten spadek może się stabilizować, co wskazuje na bardziej złożony, nieliniowy charakter w szerokim zakresie temperatur. Zostało to potwierdzone, ponieważ dopasowanie modelu danych

było niskie (Rodriguez i in. 2020). Wyższe temperatury zazwyczaj zwiększają zawartość węgla i zmniejszają zawartość tlenu, co jest zgodne z wysokimi wartościami współczynnika determinacji obserwowanymi dla tych pierwiastków w modelach (Lehmann i Joseph 2024). Wyższe temperatury pirolizy prowadzą do liniowego wzrostu zawartości węgla w biowęglu. W literaturze wykazano, że zawartość węgla w biowęglu wzrasta proporcjonalnie do wzrostu temperatury pirolizy (Baldock i Smernik 2002). Przeprowadzone modelowanie wykazuje tę zależność, czego potwierdzeniem jest wysokie dopasowanie modelu na poziomie  $R^2=0,75$ . Wysokie wartości  $R^2$  dla wodoru (0,87) i tlenu (0,74) wskazują na dobre dopasowanie modelu danych, jednak złożoność zmian sugeruje nieliniowy charakter tych zależności, ponieważ interpretacja bezwzględnych współczynników wskazuje na zależność od obu czynników (temperatury i bezpopiołowej masy molowej). W badaniach naukowych wykazano, że zmiany w składzie chemicznym związane z procesem pirolizy są nieliniowe dla zawartości wodoru i tlenu. Wysokie temperatury prowadzą do drastycznego zmniejszenia zawartości tych pierwiastków, co potwierdza nieliniowy charakter zależności wilgotności od temperatury pirolizy (Baldock i Smernik 2002). W przypadku słabo dopasowanego modelu dla zawartości azotu, potwierdzono nieliniowy charakter tego parametru. W literaturze potwierdzono nieliniowość tego parametru, gdzie przeanalizowano zawartość azotu w biowęglach w szerokim zakresie temperaturowym. Zmiany temperatury pirolizy nie prowadzą do proporcjonalnych zmian zawartości azotu, co oznacza, że inne czynniki, takie jak skład chemiczny surowca, również odgrywają znaczącą rolę (de Oliveira Paiva i in. 2024). W przypadku siarki, przegląd literatury dostarcza dowodów na to, że transformacja siarki w biowęglu podczas pirolizy ma charakter nieliniowy. Wysokie temperatury i warunki aktywacji biowęgla prowadzą do złożonych zmian w strukturze i składzie chemicznym. Wyniki te są zgodne z przeprowadzonymi badaniami, które również wskazują na nieliniowy charakter zależności dla zawartości siarki w biowęglu (Zhang i in. 2017). W przeprowadzonych analizach ciepła spalania biowęgla miała wysoki stopień dopasowania modelu danych. Literatura również wskazuje, że biowęgiel produkowany w wyższych temperaturach ma lepsze właściwości energetyczne ze względu na wyższą zawartość węgla aromatycznego. Rodriguez i in. podkreślają, że wyższe temperatury pirolizy prowadzą do zwiększenia zawartości węgla i poprawy właściwości energetycznych produktu (Rodriguez i in. 2020).

Analiza uwalniania lotnych związków organicznych z biowęgla powstałych z chemicznych mieszanek wykazała zróżnicowane dopasowanie modeli do danych empirycznych. Poszukiwanie trendu w modelach danych uwalniania LZO jest kluczowe w aspekcie wykrycia mechanizmu ich powstawania. W przeprowadzonym wcześniej bilansie uwalniania LZO wykazano liniowość modeli dla uwalniania LZO netto natomiast dla substancji niebezpiecznych nie było to jednoznaczne. Pogrupowanie tych danych wskazało na istotność wpływu takiego parametru jak bezpopiołowa masa molowa. Modelowanie uwalniania niebezpiecznych LZO z biowęgla dostarcza informacji, czy zjawiska, które zaszły, są połączone bezpośrednio z temperaturą procesu bądź

bezpopełową masą molową. Jedynie benzaldehyd wskazał najwyższe dopasowanie modelu  $R^2=0,58$ . Biowęgla zazwyczaj wykazują nieliniowe zachowanie sorpcyjne z powodu swojej skomplikowanej powierzchni (Lehmann i Joseph 2024). Wyższe temperatury pirolizy mogą prowadzić do zwiększonej porowatości i większej powierzchni właściwej biowęgla, co zwiększa jego zdolność sorpcyjną (Ghorbani i in. 2022). Jednak wyższe temperatury mogą również prowadzić do uwalniania niebezpiecznych lotnych związków organicznych, co zaprezentowano w przeprowadzonych analizach. Wskazano w literaturze złożone mechanizmy uwalniania lotnych związków organicznych z biowęgla za pomocą metod uczenia maszynowego i teoretycznych analiz. Wyniki wskazują na nieliniowy charakter tych mechanizmów, co utrudnia przewidywanie uwalniania lotnych związków organicznych na podstawie prostych modeli liniowych (Liu i in. 2023). Zarówno liniowość, jak i nieliniowość uwalniania lotnych związków organicznych w biowęgla zależą od specyficznych warunków pirolizy, składu surowca oraz innych czynników procesu. Badania wskazują, że uwalniane lotne związki organiczne mogą wykazywać złożone wzorce zależności, wymagające dalszych analiz w celu pełnego zrozumienia tych procesów. Pogrupowanie danych pod względem składu strukturalnego surowca pozwoliło na dostrzeżenie różnic pomiędzy grupami. W szczególności obserwacja bilansu uwalniania LZO dla czystych komponentów jak lignina, celuloza oraz hemiceluloza, wskazały na zasadność liniowości dla uwalniania lotnych związków organicznych, co potwierdziło wysokie dopasowanie modelu. Natomiast uwalnianie niebezpiecznych substancji była słabo dopasowana, a w skrajnych przypadkach dla ligniny uwalnianie niebezpiecznych lotnych związków organicznych w pełnym zakresie temperatur nie przekroczyło progu bazowego, czyli zawartości tych substancji w próbce nieprzetworzonej. Hemiceluloza zaprezentowała odwrotność tego zjawiska i dla całego zakresu temperatur uwalnianie substancji niebezpiecznych było wyższe niż w próbce bazowej. Badania te wskazują na istotność prowadzenia analiz pod aspektem wpływu składu strukturalnego na uwalnianie lotnych związków organicznych z biowęgla.

Dodatkowo w celu dogłębniejszej analizy uwalniania lotnych związków organicznych wykonano analizę fraktalną wykresów chromatograficznych. Wartość  $D_f$  może dostarczyć informacji na temat kształtu pików chromatograficznych. Piki o bardziej fraktalnej naturze (wyższy  $D_f$ ) mogą być mniej regularne i bardziej rozmyte, co może sugerować bardziej złożony charakter próbki. Z kolei niższy  $D_f$  może oznaczać bardziej ostre i wyraźne piki, co jest pożądane w chromatografii dla dokładniejszego rozdzielania składników. Fraktalna analiza może pomóc zrozumieć te złożone interakcje, co jest istotne dla optymalizacji produkcji biowęgla o pożądanych właściwościach. Schure i Davis stwierdzili, że model fraktalny pozwala na zrozumienie, jak różne parametry procesu pirolizy wpływają na uwalnianie lotnych związków organicznych z biowęgla (Schure i Davis 2011). Zastosowanie fraktalnej analizy wykresów chromatograficznych pozwala na identyfikację obszarów, gdzie dochodzi do grupowania pików, co może wskazywać na zwiększone uwalnianie lotnych związków organicznych w tych obszarach. Małe zakresy skali,



które wystąpiły w przeprowadzonych badaniach i zawierały się od 1,90 do 1,95 generują bardziej jednolite chromatogramy, natomiast duże zakresy skali prowadzą do okazjonalnych dużych odstępstw czasów retencji (Camenzuli i Schoenmakers 2014). Analiza fraktalna dotycząca uwalniania lotnych związków organicznych z biowęgla dostarcza cennych informacji na temat złożoności tych procesów i pomaga w optymalizacji warunków produkcji biowęgla.

#### 4.5. Walidacja modelu wpływu parametrów technologicznych produkcji biowęgla na uwalnianie LZO z biowęgla

##### 4.5.1. Uwalnianie LZO z biomasy rzeczywistej

W próbkach surowych nieprzetworzonych liczba LZO wyniosła tyle samo dla wszystkich trzech próbek walidacyjnych (jabłoń, sosna oraz słoma konopna). Zidentyfikowano w próbkach surowych 50 różnych LZO, z czego 3 (cyklobutanol, 2-etylo-, furfural oraz benzaldehyd) substancje niebezpieczne ujęte w załączniku 1 rozporządzenia Parlamentu Europejskiego (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008) (por. tab. 13).

**Tab.13.** Wykaz LZO, które zostały zidentyfikowane z nieprzetworzonej biomasy rzeczywistej

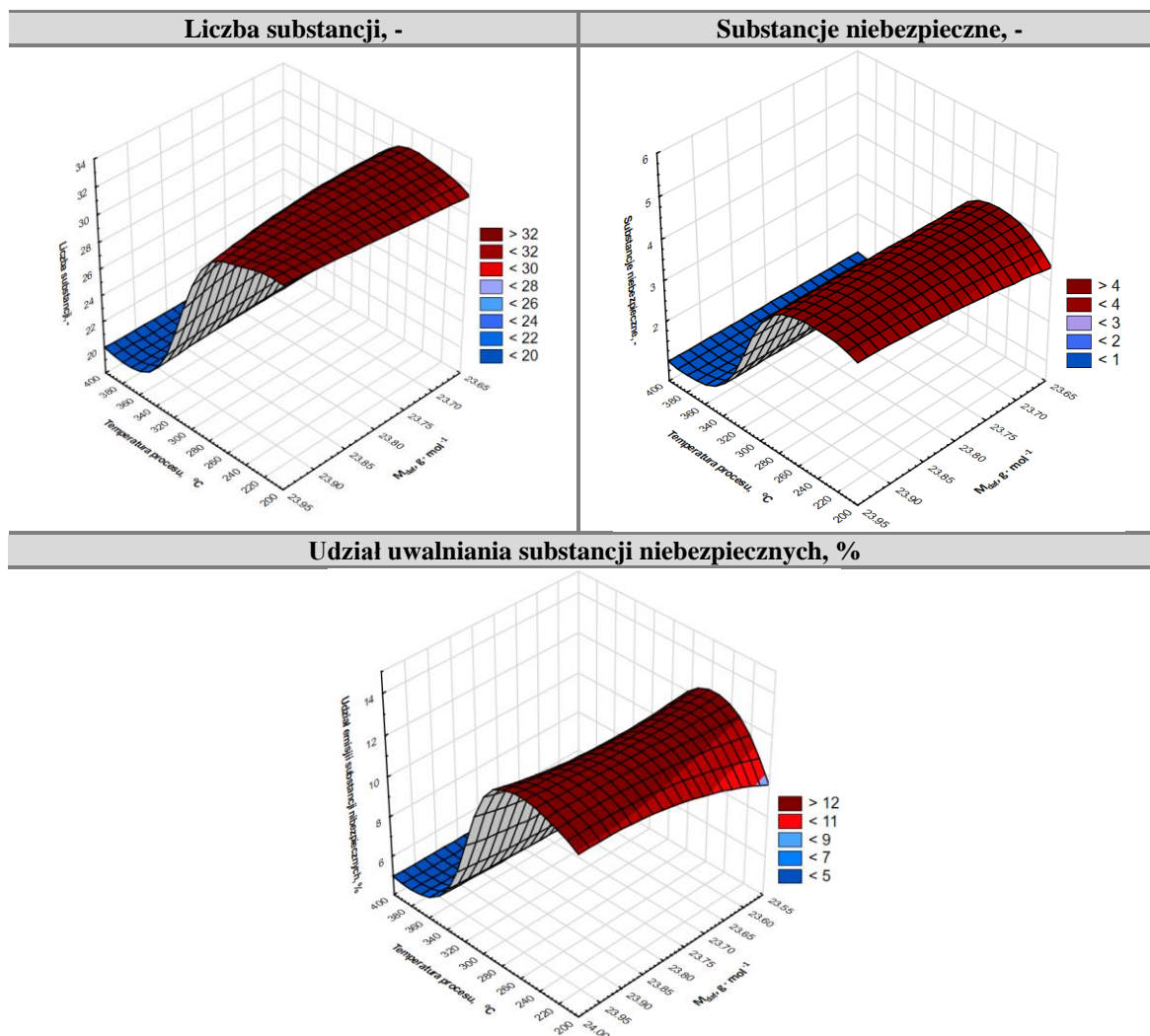
Lp.	Substancja LZO	Lp.	Substancja LZO
1*	cyklobutanol, 2-etylo-	26	limonen
2*	furfural	27	eukaliptol
3	1-heksanol	28	okt-3-en-2-on
4	kwasy pentanowy	29	2-nonanon
5	heptan-2-on	30	okt-(2E)-enal
6	furan <2-butyl->	31	1-oktanol
7	heptanal	32	oktenol <2-trans->
8	oktan <pentyl->	33	cymen <meta->
9	4-karen	34	nonanal
10	thujen <alfa->	35	fenchol <endo->
11	pinen <alfa->	36	kamfolenal <alfa->
12	kamfen	37	izopinokarveol
13	thuja-2,4(10)-dien	38	cis-verbenol
14	hept-(2E)-enal	39	terpineol <beta-, cis->
15*	benzaldehyd	40	pinokarwon
16	1-heptanol	41	izoborneol
17	pinen <beta->	42	terpinen-4-ol
18	1-okten-3-ol	43	terpineol <alfa->
19	kwasy heksanowy	44	mirtenal
20	hept-5-en-2-on <6-metylo->	45	dodekan
21	furan <2-pentyl->	46	dekanal
22	furan <2-pentyl->	47	werbenon
23	oktanal	48	dek-(2E)-enal
24	karen <delta-3->	49	oktan bornylu
25	cymen <para->	50	longifolen

\* w kolumnie 1 oraz 3 wskazano substancje, które są niebezpieczne zgodnie z Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008 (opracowanie własne)

##### 4.5.2. Uwalnianie LZO z biowęgla powstałego z biomasy rzeczywistej

Uwalnianie lotnych związków organicznych z biowęgla powstałych z biomasy rzeczywistej pozwoliła na identyfikację 53 różnych LZO. Największym uwalnianiem lotnych związków organicznych charakteryzowały się biowęgla powstałe w niskich temperaturach procesu

od 200 do 300°C oraz biowęgle o niższej bezpopiołowej masie molowej (por. rys 45). W podobny sposób kształtowały się dane dotyczące niebezpiecznych substancji z załącznika 1 rozporządzenia Parlamentu Europejskiego (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008). Wyniki te sugerują, że kontrolowanie temperatury pirolizy i masy molowej biomasy jest kluczowe dla minimalizacji uwalniania lotnych związków organicznych, w tym substancji niebezpiecznych. Niska temperatura pirolizy może prowadzić do niepełnego rozkładu organicznych związków, co skutkuje większym uwalnianiem LZO.



**Rys.45.** Ilościowe oraz jakościowe zestawienie substancji uwalnianych z biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej w różnych temperaturach procesu  
(opracowanie własne)

W tabeli 14 przedstawiono cały profil substancji LZO występujących w biowęglach wytworzonych z biomasy rzeczywistej. Należy zaznaczyć, że jest to całościowy profil LZO dla wszystkich biowęgla, który nie określa w tym miejscu pracy, które substancje występowały w konkretnych biowęglach. Dane te zostały użyte do określenia bilansu uwalniania lotnych związków organicznych w celu zestawienia liczbowego efektu po przeprowadzonym eksperymencie.

**Tab.14.** Wykaz wszystkich lotnych związków organicznych, które zostały zidentyfikowane z biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej

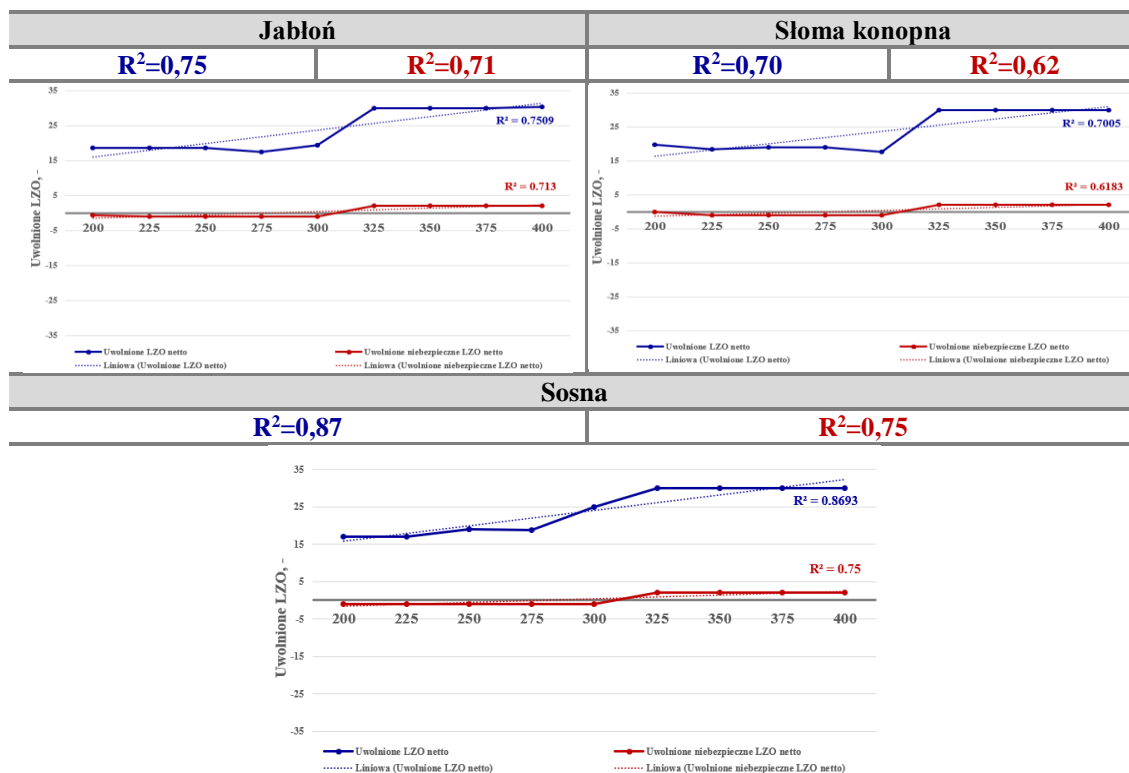
Lp.	Substancja LZO	Lp.	Substancja LZO
1	cyklobutanol, 2-etylo-	27	5-nonanon, 2-metylo-
2	furan, 2-etylo-5-metylo-	28	nonanal
3*	1-heksanol	29	1-oktanol, 2,7-dimetylo-
4	trans-7-metylo-3-okten	30	1-nonanol
5	3-heksen-1-ol	31	nonan, 2-metylo-5-propylo-
6	1-cykloheksen, 1-etylnyl-	32	dekanal
7	ester metyloowy kwasu heksanowego	33	kwas nonanowy
8	2-heptanon, 6-metylo-	34	heptan, 2,5,5-trimetylo-
9*	p-ksylen	35	4-karen
10	1-heksanol, 3-metylo-	36	thujen <alfa->
11	heptanal	37	pinen <alfa->
12	1-okten, 3,3-dimetylo-	38	kamfen
13	2-cyklo-penten-1-on, 3,4-dimetylo-	39	cymen <meta->
14	eter butylo-izopentylo-	40	sabinen
15	2H-piran-2-on, 5,6-dihydro-	41	pinen <beta->
16	3-oktanon	42	mircen
17	oktan, 3-chloro-	43	karen <delta-3->
18*	benzaldehyd	44	terpinen <alfa->
19	3(2H)-piridazyon, 6-metylo-	45	cymen <para->
20	octan heksylu	46*	limonen
21	cykloheksen, 3-(2-metylo-propylo)-	47	eukaliptol
22	oktanal	48	terpinen <gamma->
23	octan 3-heksen-1-olu, (E)-	49	terpinolen
24*	mezitylen	50	linalol
25	1,3,8-p-mentatrien	51	kamfora
26	naftalen, 1,2,3,4,4a,8a-heksahydro-	52	terpinen-4-ol
53	octan linalylu		

\* w kolumnie 1 oraz 3 wskazano substancje, które są niebezpieczne zgodnie z Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008 (opracowanie własne)

#### 4.5.3. Bilans uwalniania LZO dla biomasy rzeczywistej

Bilans uwolnionych lotnych związków organicznych jest kluczowym elementem analizy, opierającym się na obserwacji uwolnionych LZO przed oraz po procesie. Ocena wpływu parametrów technologicznych powinna odnosić się do stanu faktycznego zaistniałego przed procesem pirolizy. W badaniu uwolnionych lotnych związków organicznych we wszystkich materiałach walidacyjnych została określona liczba uwolnionych lotnych związków organicznych z uwzględnieniem substancji z załącznika 1 rozporządzenia UE w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008). Poziom uwolnionych lotnych związków organicznych z biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej został odniesiony do uwolnionych LZO przed procesem. Dla każdej biomasy rzeczywistej stworzono bilans uwalniania lotnych substancji organicznych. Bilans dostarcza informacji dotyczących uwalniania lotnych związków organicznych z biowęgla w porównaniu do nieprzetworzonego substratu (por. rys. 46).

Dane, które znajdują się nad osią y, świadczą o zwiększonej uwalnianiu LZO z biowęgla w porównaniu do próbki nieprzetworzonej, natomiast poniżej osi y efekt ten jest ujemny, co świadczy o tym, że biowęgiel uwalnia mniej LZO niż w stanie nieprzetworzonym.



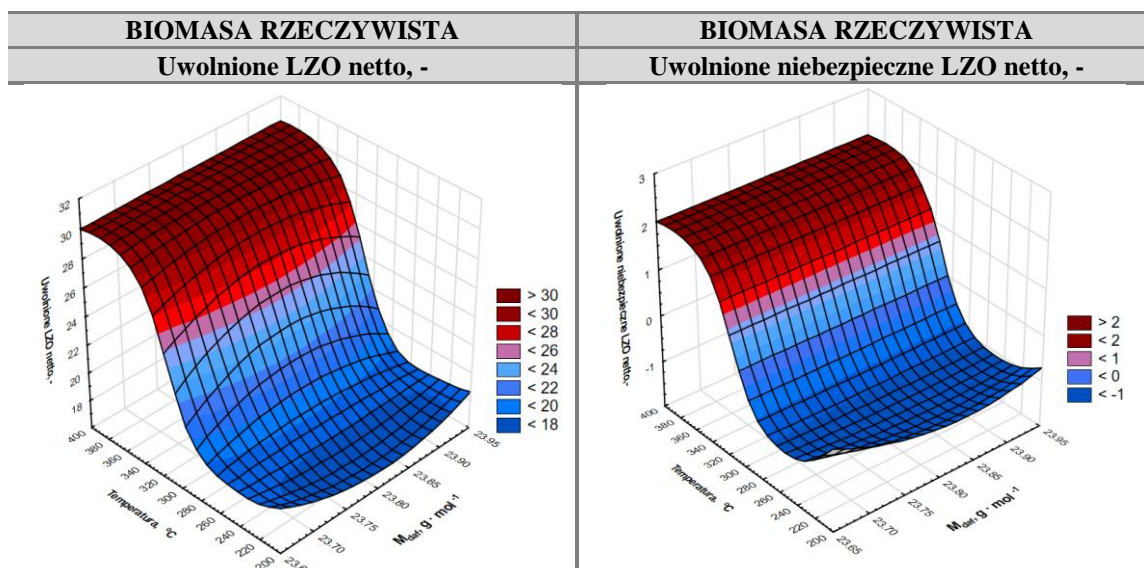
**Rys.46.** Bilans uwalniania lotnych związków organicznych z uwzględnieniem substancji niebezpiecznych (opracowanie własne)

Niebieskim kolorem oznaczono uwalniane lotne związki organiczne netto, natomiast czerwonym kolorem uwalniane niebezpieczne lotne związki netto. Warto zauważyć, że dane dotyczące uwalniania LZO mają wysokie dopasowanie liniowe, natomiast dane dotyczące niebezpiecznych LZO wykazują niski stopień dopasowania liniowego. Najkorzystniejszy efekt prowadzenia procesu jest wtedy, gdy obie funkcje znajdują się poniżej osi y.

We wszystkich próbkach biomasy rzeczywistej zaobserwowaną podobne dopasowanie danych  $R^2$  od 0,70 do 0,87 dla uwalnianych LZO oraz  $R^2$  od 0,62 do 0,75 dla uwolnionych niebezpiecznych lotnych związków organicznych. Poziom uwolnionych LZO był wyższy w porównaniu do próbki bazowej dla wszystkich biowęgla. Najwyższy wzrost rzędu około 16 substancji rozpoczął się w temperaturze 325°C dla jabłoni i słomy konopnej oraz 325°C dla sosny. Poziom uwolnionych niebezpiecznych lotnych związków organicznych z biowęgla z biomasy rzeczywistej był wyższy niż w próbkach bazowych od 325°C. Biomasa walidacyjna nie posiada tak szerokiego spektrum zmienności w przypadku bezpopiołowej masy molowej, jednak najbliższymi próbkami były dla słomy konopnej CB9, dla sosny CB3 oraz dla jabłoni CB4. W biowęglach z mieszanek chemicznych próbka CB3 uwolniła najwięcej LZO w 325°C co zgadza się z profilem sosny. W przypadku próbki CB4 zaobserwowano pozytywny efekt ujemnego uwalniania dla uwalniania lotnych związków organicznych oraz niebezpiecznych lotnych związków organicznych w 275°C, co nie zawiera się w danych walidacyjnych. Taka sama obserwacja dla próbki CB9, w której w próbce poniżej 300°C uwalnianie lotnych związków organicznych oraz niebezpiecznych lotnych związków organicznych były niższe niż w próbce

bazowej. Jednak należy zaznaczyć, że mimo klasyfikacji biomasy walidacyjnej, bezpopiołowa masa molowa, a co za tym idzie skład strukturalny, był do siebie zbliżony. Potwierdzono zbieżność mieszanek chemicznych z biomasą rzeczywistą.

Dodatkowo dane dotyczące uwolnionych LZO netto oraz substancji niebezpiecznych LZO netto zestawiono na wykresach 3D w celu obserwacji zmian względem bezpopiołowej masy molowej (por. rys. 47). W przypadku biomasy rzeczywistej ujemny bilans uwalniania netto nie występował. Uwolnione LZO netto z biowęgla powstałych z biomasy rzeczywistej była najwyższa w wysokich temperaturach procesu, ale nie zaobserwowano zróżnicowania względem bezpopiołowej masy molowej. Obserwacja ta wskazuje granice czułości danych, ponieważ różnice dziesiętne (od 23,65 do 23,95 g·mol<sup>-1</sup>) w bezpopiołowej masie molowej nie wykazują wpływu na uwalnianie LZO. Różnice te są doskonale dostrzegalne dla mieszanek, których zakres bezpopiołowej masy molowej jest rzędu dziesiątek czy jedności (od 20 do 36 g·mol<sup>-1</sup>).



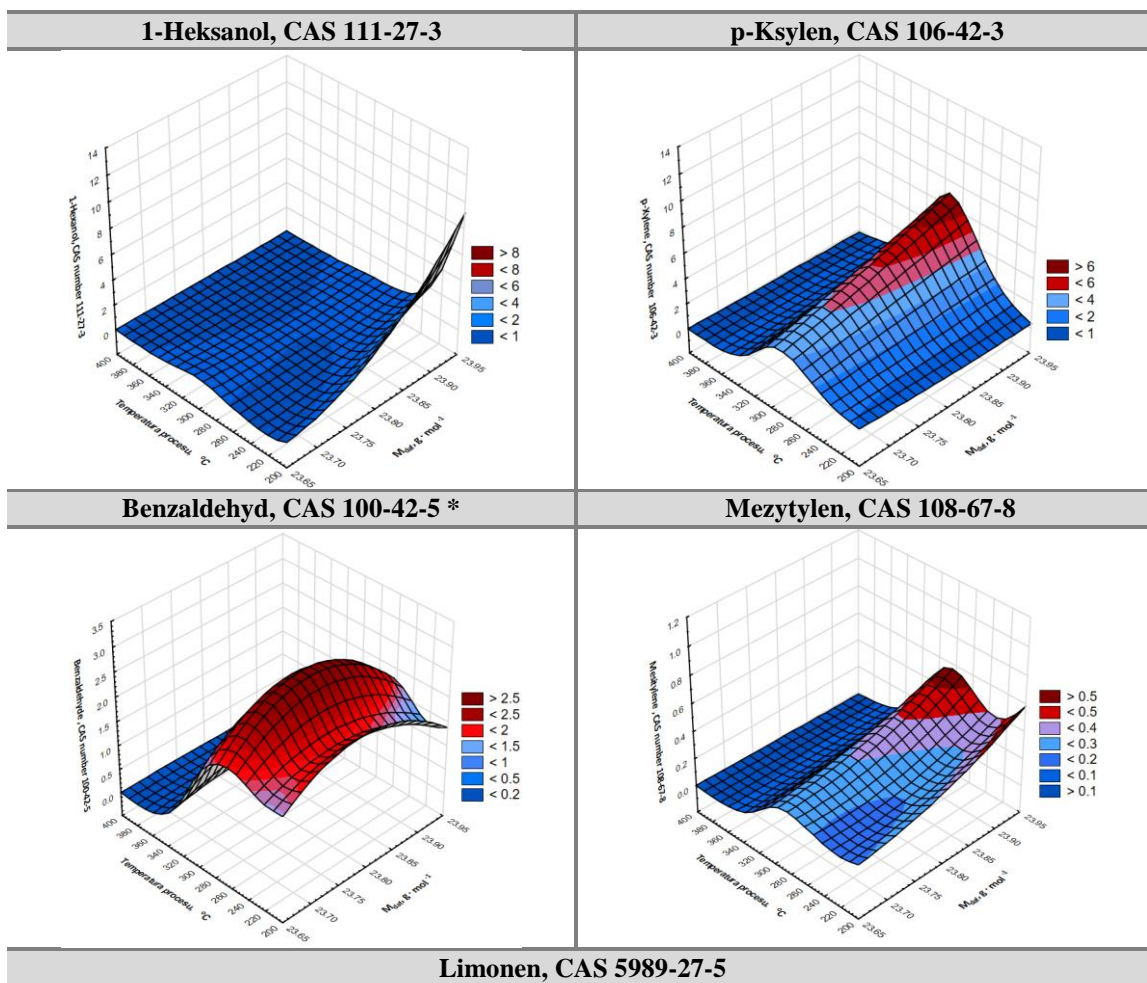
**Rys.47.** Wykresy powierzchniowe 3D przedstawiające uwolnione LZO netto oraz substancje niebezpieczne LZO netto dla biowęgla z biomasy rzeczywistej pod względem temperatury procesu i bezpopiołowej masy molowej (opracowanie własne)

#### 4.5.4. Identyfikacja niebezpiecznych LZO z biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej

W biowęglach z biomasy rzeczywistej zidentyfikowano łącznie 5 niebezpiecznych substancji klasyfikowanych w prawodawstwie europejskim jako niebezpieczne z załącznika 1 rozporządzenia UE w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008) (por. rys 48).

Wszystkie niebezpieczne LZO zostały przedstawione na wykresach 3D w zależności od temperatury procesu oraz bezpopiołowej masy molowej. Oś y przedstawia udział procentowy poszczególnych substancji w całościowym uwalnianiu lotnych związków organicznych z próbek badawczych. Zastosowana metoda wzorca wewnętrznego pozwala na wykorzystanie udziałów procentowych w analizie ilościowej.





\*Substancje, które występowały również w nieprzetworzonych mieszankach chemicznych

**Rys.48.** Udział niebezpiecznych substancji w całym strumieniu uwalnianych LZO z biowęgeli wytworzonych z biomasy rzeczywistej w różnych temperaturach procesu  
(opracowanie własne)

Jednym z zidentyfikowanych związków był 1-heksanol, znany również jako n-heksanol. To organiczny związek chemiczny z grupy alkoholi. Jest to klarowna, bezbarwna ciecz o charakterystycznym zapachu. Zagrożenia dla ludzi obejmują podrażnienie skóry i oczu oraz działanie drażniące na drogi oddechowe. W przypadku kontaktu ze środowiskiem, 1-heksanol może być szkodliwy dla organizmów wodnych i może powodować długotrwałe niekorzystne zmiany w środowisku wodnym. Zawartość tego LZO była najwyższa w niskiej temperaturze 200

do 225°C dla biowęgla z jabłoni (23,95 g·mol<sup>-1</sup>). Kolejnym LZO jest p-Ksylen (para-ksylen), izomer ksylenów, będący węglowodorem aromatycznym. Zagrożenia dla ludzi obejmują działanie drażniące na skórę, oczy i drogi oddechowe oraz potencjalne działanie neurotoksyczne. Może również działać szkodliwie na centralny układ nerwowy. W przypadku wycieku do środowiska, p-ksylen jest toksyczny dla organizmów wodnych i może powodować długotrwałe zmiany w środowisku wodnym. Największe uwalnianie tej substancji było dla sosny i jabłoni w zakresie temperatury od 275 do 325°C.

Następnym niebezpiecznym LZO był benzaldehyd, organiczny związek chemiczny należący do grupy aldehydów aromatycznych. Zagrożenia dla ludzi obejmują podrażnienie skóry, oczu i dróg oddechowych, a także możliwość uczulenia skóry. Benzaldehyd może być szkodliwy dla organizmów wodnych i powodować długotrwałe niekorzystne zmiany w środowisku wodnym. Uwalnianie tej substancji było najwyższe od 200 do 350°C dla wszystkich próbek badawczych.

Mezitylen to aromatyczny węglowodór, którego uwalnianie było największe dla próbki o najwyższej masie molowej 23,95 g·mol<sup>-1</sup> w temperaturze od 200 do 325°C. Zagrożenia dla ludzi obejmują działanie drażniące na skórę, oczy i drogi oddechowe. Mezitylen może również działać depresyjnie na centralny układ nerwowy. W środowisku jest toksyczny dla organizmów wodnych i może powodować długotrwałe zmiany w środowisku wodnym.

Ostatnim niebezpiecznym LZO był limonen. Zagrożenia dla ludzi obejmują działanie drażniące na skórę i oczy oraz możliwość uczulenia skóry. Limonen jest również toksyczny dla organizmów wodnych i może powodować długotrwałe zmiany w środowisku wodnym. Uwalnianie tej substancji było najwyższe w wysokich temperaturach procesu od 325 do 400°C dla wszystkich próbek walidacyjnych (por. rys. 48).

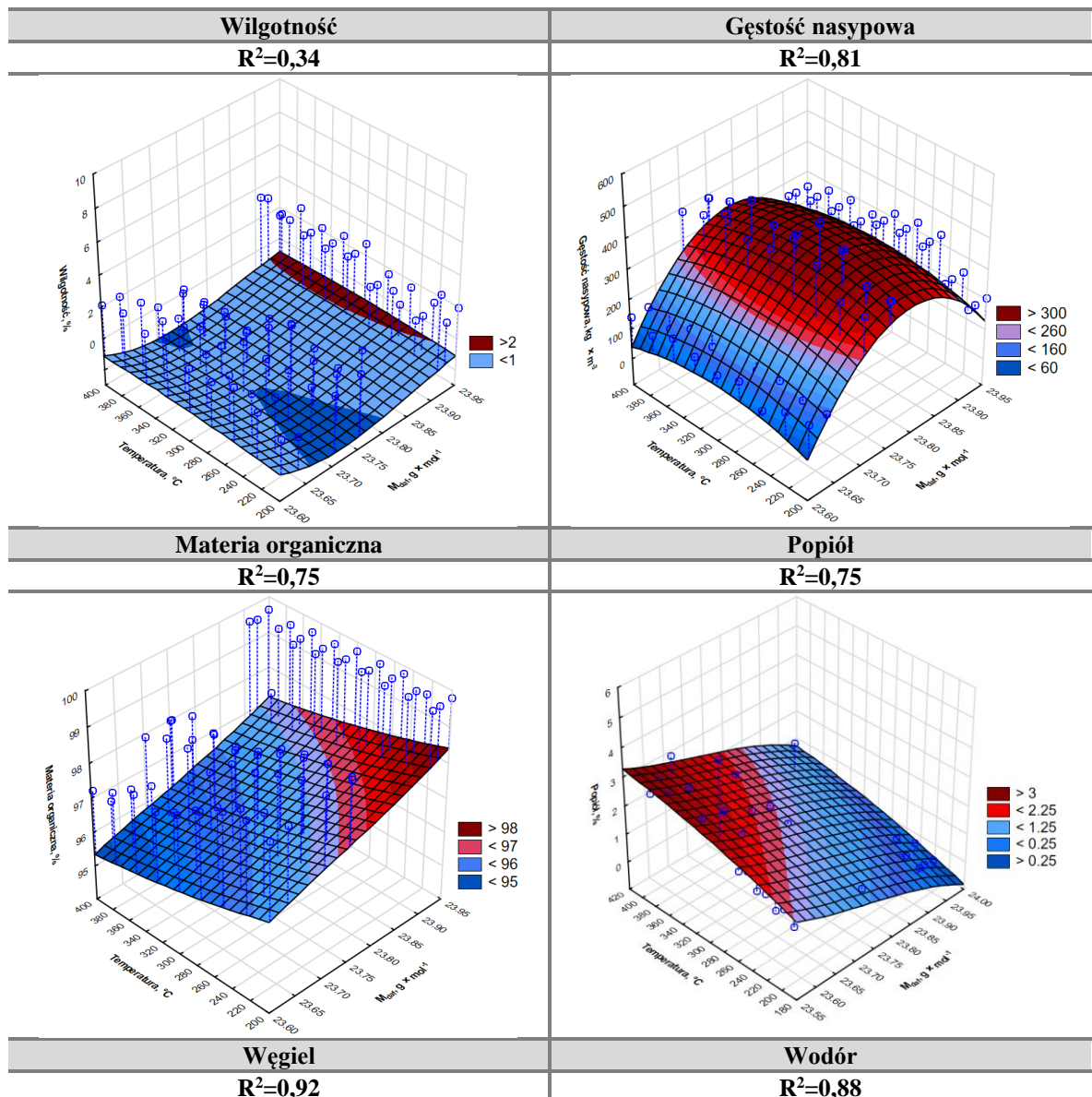
Dla wymienionych substancji chemicznych pojawiły się następujące kody zagrożeń zgodnie z rozporządzeniem UE: H315: działa drażniąco na skórę; H319: działa drażniąco na oczy; H335: może powodować podrażnienie dróg oddechowych; H411: działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki; H226: łatwopalna ciecz i pary; H302: szkodliwy po połknięciu; H317: może powodować reakcję alergiczną skóry; H332: szkodliwy w kontakcie z drogami oddechowymi.

#### ***4.5.5. Model wpływu parametrów pirolizy na uwalnianie LZO z biowęgla powstałego z biomasy rzeczywistej***

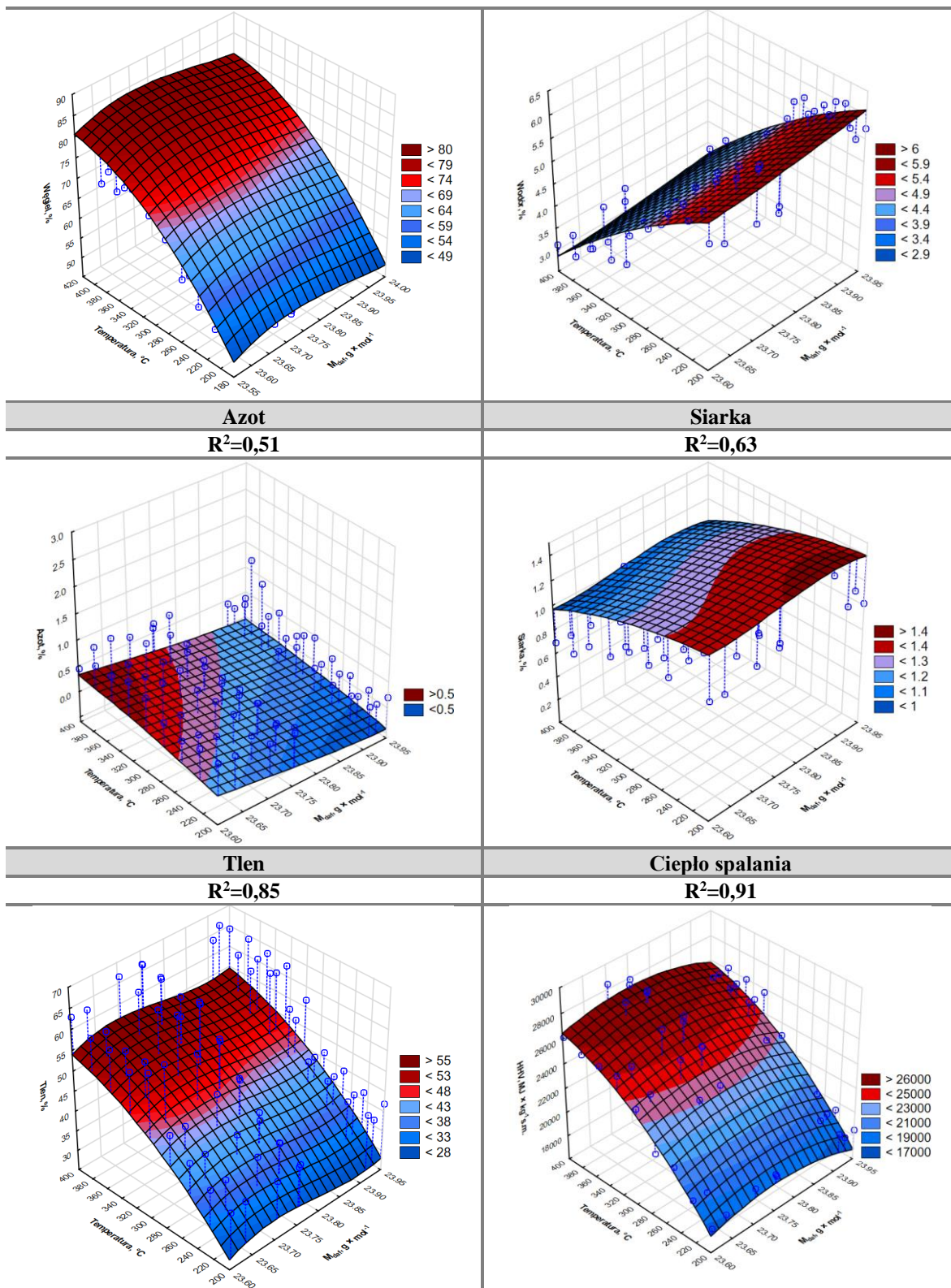
Biowęgla uzyskane z rzeczywistej biomasy zostały przeanalizowane pod kątem uwalniania LZO przy użyciu funkcji regresji nieliniowej, opierającej się na równaniu wielomianowym. Parametry określające właściwości fizykochemiczne zależne od temperatury pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej były kluczowe. Wyniki tej analizy zaprezentowano w formie modeli 3D, równań opisujących daną zależność oraz współczynnika determinacji R<sup>2</sup>, oceniającego dopasowanie danych empirycznych do modelu teoretycznego. Do tych równań zastosowano

regresję krokową wsteczną, aby wyeliminować nieistotne parametry. W każdej analizie użyto tego samego stopnia wielomianu, co pozwala na porównywalność danych między nimi.

Dla wilgotności, wskaźnik  $R^2$  wynoszący 0,34 wskazuje na umiarkowane dopasowanie danych modelowych między badanymi zmiennymi, a wilgotnością biowęgla. Gęstość nasypowa, ważny parametr określający właściwości transportowe i magazynowe biowęgla, wykazała wskaźnik determinacji na poziomie  $R^2=0,81$ , co oznacza dobre dopasowanie modelu danych. Wysoki wskaźnik  $R^2=0,75$  dla materii organicznej oraz popiołu sugeruje, że zmienne w modelu dobrze wyjaśniają zmienność tych parametrów. Węgiel, główny składnik biowęgla odpowiadający za ich właściwości energetyczne, wykazał wskaźnik determinacji wynoszący  $R^2=0,92$ , co wskazuje na bardzo dobre dopasowanie modelu, podobnie jak wodór ( $R^2=0,88$ ) oraz tlen ( $R^2=0,85$ ). Wskaźnik  $R^2$  dla azotu wynoszący 0,51 wskazuje na umiarkowane dopasowanie modelu danych, podczas gdy wskaźnik  $R^2$  dla siarki wynoszący 0,64 oraz dla ciepła spalania 0,91 wskazują na wysoki współczynnik determinacji (por. rys. 49).







**Rys.49.** Modele 3D parametrów określających właściwości fizyko-chemiczne zależne od temperatury procesu pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej dla biowęgla z biomasy rzeczywistej (opracowanie własne)

Porównując dane dla biomasy walidacyjnej i biomasy rzeczywistej, można zauważyć różnice w wartościach wskaźnika determinacji  $R^2$  dla różnych parametrów. Wilgotność wykazała wyższy wskaźnik  $R^2$  dla biomasy rzeczywistej ( $R^2=0,34$ ), niż dla chemicznych mieszanek

( $R^2=0,16$ ). Gęstość nasypowa miała również wyższy wskaźnik determinacji dla biomasy rzeczywistej ( $R^2=0,81$ ) w porównaniu do chemicznych mieszanek ( $R^2=0,63$ ). Materia organiczna oraz popiół miały wyższy wskaźnik  $R^2$  dla chemicznych mieszanek ( $R^2=0,83$ ) niż dla biomasy rzeczywistej ( $R^2=0,75$ ). Węgiel wykazał wyższy wskaźnik determinacji dla biomasy rzeczywistej ( $R^2=0,92$ ) w porównaniu do chemicznych mieszanek ( $R^2=0,80$ ). Wodór i tlen miały wyższy wskaźnik  $R^2$  dla chemicznych mieszanek ( $R^2=0,86$  i  $R^2=0,73$ ) niż dla biomasy rzeczywistej ( $R^2=0,88$  i  $R^2=0,85$ ). Azot wykazał umiarkowane dopasowanie danych modelu dla biomasy rzeczywistej ( $R^2=0,51$ ) i bardzo słabą dla chemicznych mieszanek ( $R^2=0,07$ ). Siarka miała wyższy wskaźnik  $R^2$  dla biomasy rzeczywistej ( $R^2=0,63$ ) niż dla chemicznych mieszanek ( $R^2=0,53$ ). Ciepło spalania miało wyższy wskaźnik  $R^2$  dla biomasy rzeczywistej ( $R^2=0,91$ ) w porównaniu do chemicznych mieszanek ( $R^2=0,70$ ).

Porównując dane, biomasa rzeczywista miała wyższe wskaźniki  $R^2$  dla wilgotności, gęstości nasypowej, węgla, siarki i ciepła spalania, co wskazuje na lepsze dopasowanie danych modelu tych parametrów. Chemiczne mieszanki wykazały wyższy wskaźnik  $R^2$  dla materii organicznej, popiołu, wodoru i tlenu, co oznacza lepsze wyjaśnienie tych parametrów. Azot wykazał umiarkowane dopasowanie modelu danych dla biomasy rzeczywistej i bardzo słabą dla chemicznych mieszanek.

W tabeli 15 przedstawiono modele matematyczne, gdzie  $y$  jest zmienną zależną, natomiast  $T$  odpowiada temperaturze procesu pirolizy oraz  $m$  bezpopiołowej masie molowej. Dla każdego parametru zastosowano ten sam model nieliniowy wielomianu drugiego stopnia, który przyjął taką postać ze względu na optymalizację między dopasowaniem modelu a przeuczeniem go. Na podstawie modelowania wpływu parametru wilgotności dla różnych biowęgla powstałych z biomasy rzeczywistej, określono dopasowanie modelu na poziomie  $R^2=0,34$ . Wynika to z faktu, że największy bezwzględny współczynnik występował przy zmiennej  $T$ , co wskazuje, że w przypadku wilgotności biowęgla istotniejsza jest temperatura niż składniki strukturalne. Wynikiem tego jest zaniżenie dopasowania modelu przez dane dotyczące bezpopiołowej masy molowej. Niskie dopasowanie modelu nie może wskazać jednoznacznie na znaczącą istotność jedynie tego parametru, mimo że z danych liczbowych tak wynika. Wykluczenie jednego ze słabiej dopasowanych parametrów pozwoliłoby na wyższe dopasowanie drugiego parametru z danymi eksperymentalnymi. W przypadku gęstości nasypowej dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu wyniosło  $R^2=0,82$ , jest to wyższy wynik niż dane dotyczące wilgotności. Analizując bezwzględne współczynniki modelu dla danych dotyczących gęstości nasypowej biowęgla wykazano, że bezpopiołowa masa molowa była istotniejszym czynnikiem. Zawartość materii organicznej oraz popiołu są danymi uzupełniającymi się, więc dopasowanie modelu jest takie samo i wynosi  $R^2=0,81$ , co jest wysokim dopasowaniem danych do modelu. Z modelu wynika, że bezwzględny współczynnik był najwyższy dla parametrów bezpopiołowej masy molowej, co wskazuje na istotniejszy wpływ na wyniki. Analiza elementarna wskazała duże zróżnicowanie

pomiędzy dopasowaniem modelu do poszczególnych pierwiastków. Najlepszym dopasowaniem modelu do danych eksperymentalnych charakteryzował się węgiel ( $R^2=0,93$ ), wodór ( $R^2=0,89$ ) oraz tlen ( $R^2=0,85$ ). We wszystkich trzech modelach istotne były oba parametry procesowe, czyli temperatura procesu oraz bezpopiołowa masa molowa. Dane dotyczące zawartości siarki w biowęglach dopasowały się do modelu na średnim poziomie dopasowania wynoszącym  $R^2=0,65$ . Zawartość azotu była umiarkowanie zróżnicowana i dopasowanie modelu wyniosło  $R^2=0,53$ . Ostatni model został wykonany dla ciepła spalania biowęgla, dopasowanie modelu było wysokie i wyniosło  $R^2=0,91$ . Na podstawie interpretacji bezwzględnych współczynników modelu, oba parametry są istotne i wskazują na dobre dopasowanie modelu. Modele te pozwalają na porównanie parametrów chemicznych z uwalnianiem zanieczyszczeń z biowęgla, wskazując na istotność poszczególnych zmiennych w procesie.

**Tab.15.** Modele parametrów określających właściwości fizyko-chemiczne zależne od temperatury procesu pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej dla biowęgla z biomasy rzeczywistej

Biomasa rzeczywista	Parametr	Modele matematyczne	$R^2$
	Wilgotność	$y=19862.4+3.68081 \cdot T+(-0.00308104) \cdot T^2+(-1694.42) \cdot m+36.1298 \cdot m^2+(-0.154533) \cdot T \cdot m+(5.43345 \cdot 10^6) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,34
	Gęstość nasypowa	$y=(-4.29866 \cdot 10^6)+(-368.58) \cdot T+0.293046 \cdot T^2+363685 \cdot m+(-7692.17) \cdot m^2+15.6494 \cdot T \cdot m+(-0.000528749) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,82
	Materia organiczna	$y=1577.79+(-3.11106) \cdot T+0.00212634 \cdot T^2+(-107.053) \cdot m+1.89093 \cdot m^2+0.130354 \cdot T \cdot m+(-3.74435 \cdot 10^6) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,81
	Popiół	$y=(-1478.5)+3.11105 \cdot T+(-0.00212633) \cdot T^2+107.114 \cdot m+(-1.89221) \cdot m^2+(-0.130353) \cdot T \cdot m+(3.74433 \cdot 10^6) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,81
	Węgiel	$y=(-43706.6)+15.6528 \cdot T+(-0.0128897) \cdot T^2+3587.52 \cdot m+(-73.5972) \cdot m^2+(-0.641795) \cdot T \cdot m+(2.20303 \cdot 10^5) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,93
	Wodór	$y=1117.09+(-0.921518) \cdot T+0.00097062 \cdot T^2+(-90.778) \cdot m+1.8539 \cdot m^2+0.0387427 \cdot T \cdot m+(-1.75876 \cdot 10^6) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,89
	Azot	$y=525.008+0.495438 \cdot T+(-0.000474992) \cdot T^2+(-45.6432) \cdot m+0.99012 \cdot m^2+(-0.0206318) \cdot T \cdot m+(8.31484 \cdot 10^7) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,53
	Siarka	$y=(-179.732)+(-0.105725) \cdot T+0.000128349 \cdot T^2+15.3405 \cdot m+(-0.325455) \cdot m^2+0.00452554 \cdot T \cdot m+(-2.38334 \cdot 10^7) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,65
	Tlen	$y=(-49521.8)+7.57034 \cdot T+(-0.00620612) \cdot T^2+4119.88 \cdot m+(-85.7119) \cdot m^2+(-0.302284) \cdot T \cdot m+(1.02382 \cdot 10^5) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,85
	Ciepło spalania	$y=(-2.19697 \cdot 10^7)+3999.12 \cdot T+(-3.35568) \cdot T^2+(1.82621 \cdot 10^6) \cdot m+(-37948.6) \cdot m^2+(-162.664) \cdot T \cdot m+0.00568104 \cdot T^2 \cdot m^2$	0,91

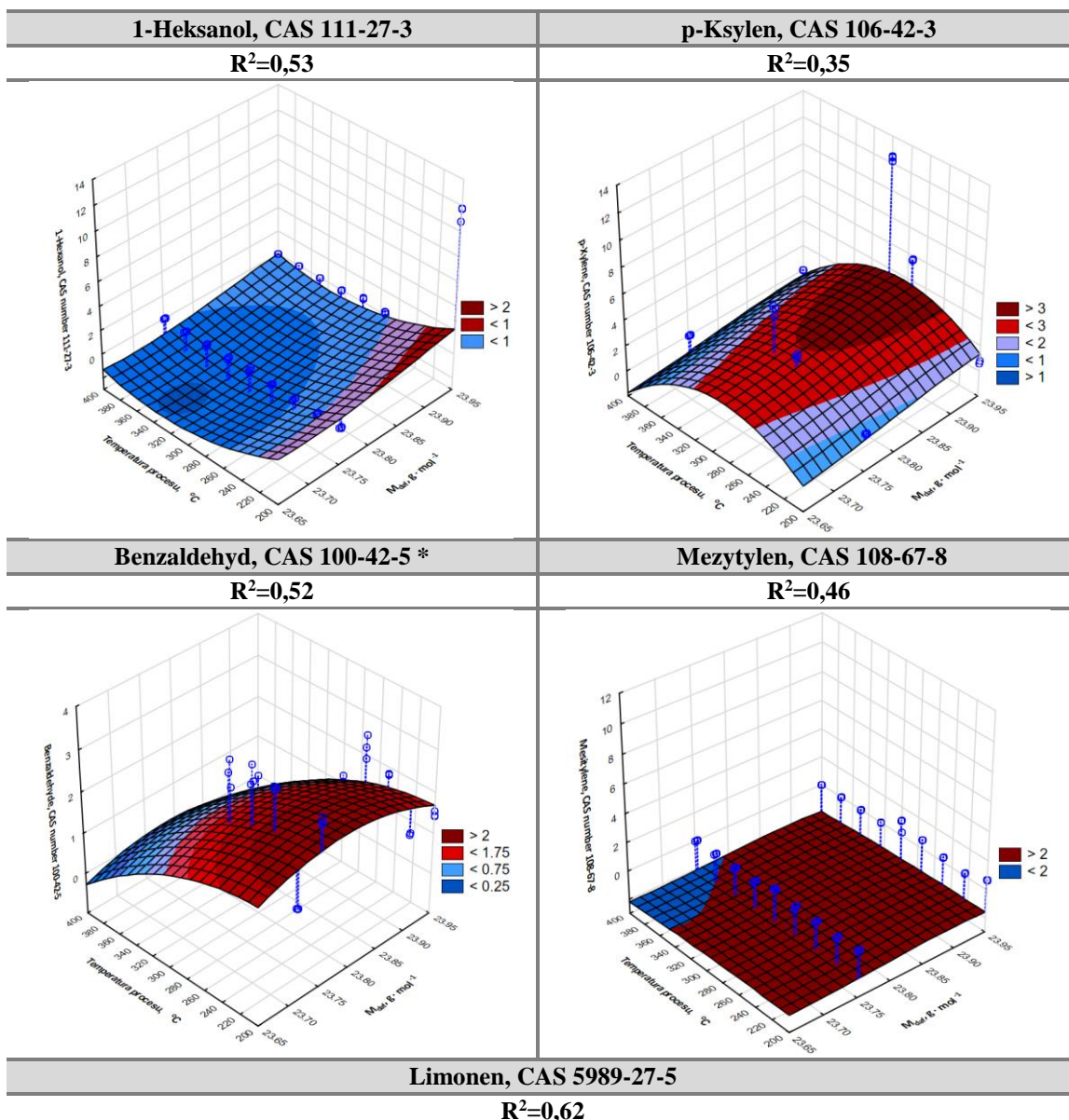
(opracowanie własne)

Porównując dane dla biomasy rzeczywistej i chemicznych mieszanek można zauważyć, że dla parametru wilgotności w obu przypadkach istotniejszym czynnikiem była temperatura procesu  $T$ , z tym, że wskaźnik  $R^2$  wynosił 0,34 dla biomasy rzeczywistej i 0,16 dla chemicznych mieszanek, co wskazuje na lepsze dopasowanie modelu w przypadku biomasy rzeczywistej. Dla gęstości nasypowej bezpopiołowa masa molowa  $m$  była istotniejszym czynnikiem w obu przypadkach, jednak biomasa rzeczywista miała wyższy wskaźnik  $R^2$  wynoszący 0,82 w porównaniu do 0,58 dla chemicznych mieszanek, co oznacza lepsze dopasowanie modelu dla biomasy rzeczywistej. W przypadku materii organicznej i popiołu, zarówno temperatura procesu  $T$ , jak i bezpopiołowa masa molowa  $m$  były istotnymi czynnikiem dla obu materiałów. Wskaźnik  $R^2$  wynosił 0,81 dla biomasy rzeczywistej, natomiast dla chemicznych mieszanek wynosił 0,90, co wskazuje na lepsze dopasowanie modelu dla chemicznych mieszanek. Dla węgla oba czynniki były istotne w obu

przypadkach, jednak wskaźnik  $R^2$  wynosił 0,93 dla biomasy rzeczywistej i 0,83 dla chemicznych mieszanek, co wskazuje na lepsze dopasowanie modelu dla biomasy rzeczywistej. Dla wodoru temperatura procesu  $T$  i bezpopiołowa masa molowa  $m$  były istotne w obu materiałach, ze wskaźnikiem  $R^2$  wynoszącym 0,89 dla biomasy rzeczywistej i 0,87 dla chemicznych mieszanek, co oznacza lepsze dopasowanie modelu dla biomasy rzeczywistej. Azot miał umiarkowane dopasowanie danych z temperaturą procesu  $T$  dla biomasy rzeczywistej ( $R^2=0,53$ ) i bardzo słabą dla chemicznych mieszanek ( $R^2=0,10$ ), co wskazuje na lepsze dopasowanie modelu dla biomasy rzeczywistej. Dla siarki bezpopiołowa masa molowa  $m$  była istotniejszym czynnikiem w obu materiałach, z wskaźnikiem  $R^2$  wynoszącym 0,65 dla biomasy rzeczywistej i 0,54 dla chemicznych mieszanek, co oznacza lepsze dopasowanie modelu dla biomasy rzeczywistej. Dla tlenu w obu materiałach zarówno temperatura procesu  $T$ , jak i bezpopiołowa masa molowa  $m$  były istotne, ze wskaźnikiem  $R^2$  wynoszącym 0,85 dla biomasy rzeczywistej i 0,74 dla chemicznych mieszanek, co oznacza lepsze dopasowanie modelu dla biomasy rzeczywistej. Dla tlenu w obu materiałach zarówno temperatura procesu  $T$ , jak i bezpopiołowa masa molowa  $m$  były istotne, ze wskaźnikiem  $R^2$  wynoszącym 0,91 dla biomasy rzeczywistej i 0,75 dla chemicznych mieszanek, co oznacza lepsze dopasowanie modelu dla biomasy rzeczywistej.

#### **4.5.6. Model uwalniania LZO z biowęgla powstałego z biomasy rzeczywistej**

Biowęgłe powstałe z rzeczywistej biomasy zostały poddane szczegółowej analizie, identyfikując łącznie 5 niebezpiecznych LZO klasyfikowanych jako niebezpieczne zgodnie z europejskim prawodawstwem (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008). W celu oceny właściwości tych biowęgla wykonano modelowanie za pomocą funkcji regresji nieliniowej, opierając się na równaniu wielomianowym zależnym od temperatury procesu pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej. Wyniki analizy przedstawiono w formie modeli 3D, równań opisujących zależności oraz współczynnika determinacji  $R^2$  dopasowania danych empirycznych do teoretycznych. Zastosowano regresję krokową wsteczną, aby wyeliminować nieistotne parametry, co pozwoliło na optymalizację modeli. W każdej analizie użyto tego samego stopnia wielomianu, co umożliwia porównywalność danych i potencjalną porównywanie między nimi. Model dopasowania danych dla 1-heksanolu wskazuje na umiarkowane dopasowanie modelu z wartością  $R^2=0,53$ . p-Ksylen wykazał niskie dopasowanie modelu na poziomie  $R^2 =0,35$ . Benzaldehyd osiągnął wskaźnik  $R^2=0,52$ , co sugeruje umiarkowane dopasowanie modelu. Mezytylen wykazał umiarkowane dopasowanie ze wskaźnikiem  $R^2 =0,46$ . Limonen osiągnął wskaźnik  $R^2 =0,62$ , co wskazuje na dobre dopasowanie modelu (por. rys 50). Warto wspomnieć, że jedna z substancji pojawiała się również w nieprzetworzonych próbkach i był to benzaldehyd. Pozostałe substancje pojawiły się na skutek prowadzenia procesu. Modele regresji nieliniowej dla rzeczywistej biomasy pokazują, że zarówno temperatura procesu pirolizy, jak i bezpopiołowa masa molowa są kluczowymi parametrami wpływającymi na właściwości fizycznochemiczne biowęgla. Modele te pozwalają na precyzyjne porównanie parametrów chemicznych biowęgla i ich wpływu na uwalnianie LZO.



\*Substancje, które występowały również w nieprzetworzonych mieszankach chemicznych

**Rys.50.** Udział niebezpiecznych substancji w całym strumieniu uwalnianych LZO z biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej w różnych temperaturach procesu (opracowanie własne)



Dla biomasy rzeczywistej model dopasowania danych dla 1-Heksanolu wskazuje na dobre dopasowanie modelu z wartością  $R^2=0,53$ , gdzie istotniejsza była temperatura procesu. W przypadku p-Ksylenu, który wykazał umiarkowane dopasowanie na poziomie  $R^2=0,35$ , temperatura również była istotniejsza. Benzaldehyd osiągnął wskaźnik  $R^2=0,52$ , co sugeruje dobre dopasowanie modelu, z istotniejszą temperaturą procesu. Mezytylen wykazał umiarkowane dopasowanie ze wskaźnikiem  $R^2=0,46$ , gdzie temperatura była bardziej istotna niż masa molowa. Limonen osiągnął wskaźnik  $R^2=0,62$ , co wskazuje na bardzo dobre dopasowanie modelu, z temperaturą jako istotniejszym parametrem (por. tab. 16). Analiza wskazuje, że temperatura procesu pirolizy była kluczowym czynnikiem wpływającym na właściwości uwalniania LZO z biowęgla dla wszystkich wymienionych substancji.

**Tab.16.** Modele substancji uwalnianych z biowęgla zależne od temperatury procesu pirolizy oraz bezpopiołowej masy molowej dla biowęgla biomasy rzeczywistej

Biomasa rzeczywista	Substancja	Modele matematyczne	$R^2$
	1-Heksanol	$y=6557.16+27.4626 \cdot T+(-0.0210054) \cdot T^2+(-733.479) \cdot m+19.2815 \cdot m^2+(-1.15971) \cdot T \cdot m+(3.74504 \cdot 10^5) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,52
p-Ksylen	$y=6073.04+(-19.5989) \cdot T+0.0161492 \cdot T^2+(-397.769) \cdot m+5.94322 \cdot m^2+0.832392 \cdot T \cdot m+(-2.91584 \cdot 10^5) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,35	
Benzaldehyd	$y=(-12795.5)+(-0.689226) \cdot T+0.000579232 \cdot T^2+1079.9 \cdot m+(-22.784) \cdot m^2+(0.0297833) \cdot T \cdot m+(-1.11219 \cdot 10^6) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,52	
Mezytylen	$y=1111.32+(-0.133774) \cdot T+0.000213225 \cdot T^2+(-94.0372) \cdot m+1.98884 \cdot m^2+0.00582327 \cdot T \cdot m+(-3.96693 \cdot 10^7) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,46	
Limonen	$y=26099.3+(-6.02966) \cdot T+0.00728835 \cdot T^2+(-2170.87) \cdot m+45.0791 \cdot m^2+0.259105 \cdot T \cdot m+(-1.28501 \cdot 10^5) \cdot T^2 \cdot m^2$	0,62	

(opracowanie własne)

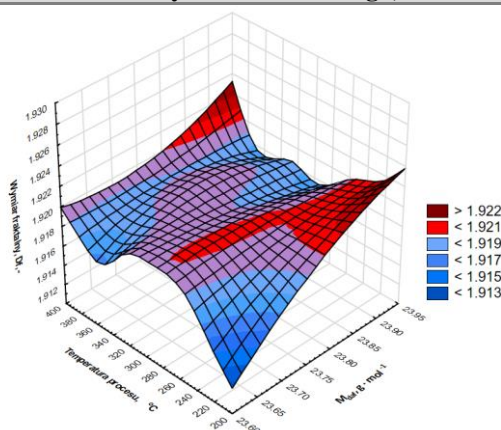
Porównując ze sobą chemiczne mieszanki oraz biomasę rzeczywistą w obu modelach dla benzaldehydu, temperatura procesu pirolizy była głównym istotnym parametrem w obu przypadkach. Model dla chemicznych mieszanek wykazał wyższe dopasowanie ( $R^2=0,58$ ) w porównaniu do rzeczywistej biomasy ( $R^2=0,52$ ), co sugeruje, że model lepiej opisuje zachowanie benzaldehydu w chemicznych mieszanekach. Dla limonenu, w obu przypadkach temperatura była istotnym parametrem, jednak dopasowanie modelu było korzystniejsze dla rzeczywistej biomasy ( $R^2=0,62$ ) w porównaniu do chemicznych mieszanek ( $R^2=0,20$ ). To wskazuje, że model dla rzeczywistej biomasy lepiej opisuje uwalnianie limonenu. Profil występowania LZO dla obu grup próbek badawczych (chemiczne mieszanki i biomasa rzeczywista) różniły się od siebie, ale benzaldehyd i limonen wystąpiły w obu przypadkach. Analiza wykazuje, że modele dla benzaldehydu są do siebie zbliżone w obu typach biomas, a limonen wykazuje lepsze dopasowanie w modelu rzeczywistej biomasy. Substancje, które występują w obu tabelach, wykazują podobne istotne parametry, głównie temperaturę procesu pirolizy, co wskazuje na jej kluczową rolę w kształtowaniu właściwości fizykochemicznych biowęgla.

#### 4.5.7. Wymiar fraktalny wykresów chromatograficznych dla rzeczywistej biomasy

Wymiar fraktalny ( $D_f$ ) jest użytecznym narzędziem do analizy złożoności i cech strukturalnych wykresów chromatograficznych. Analiza wykresów chromatograficznych

za pomocą wymiaru fraktalnego może dostarczyć dodatkowych informacji na temat natury i jakości rozdzielania składników. W programie Benoit 1.3 przeanalizowano wykresy chromatograficzne, natomiast wygenerowany wymiar fraktalny został przedstawiony na wykresie słupkowym oraz trójwymiarowym (*TruSoft International, St. Petersburg, FL*). Wymiar fraktalny dla wykresów chromatograficznych wykonanych dla biomasy rzeczywistej nieprzetworzonej ze względu na małą ilość danych nie został przedstawiony na wykresie. Nieprzetworzona biomasa posiadała następujący wymiar fraktalny dla słomy konopnej  $Df=1,916$ , dla sosny  $Df=1,917$  oraz dla jabłoni  $Df=1,915$ . Zakres wymiaru fraktalnego dla biowęgla zawierał się w przedziale od 1,914 do 1,939. W przypadku wytworzonych biowęgla zmienność wymiaru fraktalnego była duża. Najwyższymi wartościami wymiaru fraktalnego charakteryzowały się próbki w niskich temperaturach od 200 do 250°C dla jabłoni ( $23,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) oraz dla wszystkich próbek w zakresie 275 do 300°C. Wysoki Df posiadały również próbki dla wysokiej temperatury 400°C dla jabłoni ( $23,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Najniższe wymiary fraktalne były w niskiej temperaturze 200 do 250°C dla próbki o najniższej masie molowej - słoma konopna ( $23,65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

#### Model wymiaru fraktalnego, -



**Rys.51.** Wymiar fraktalny wykresów chromatograficznych dla biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej w różnych temperaturach procesu  
(opracowanie własne)

#### 4.5.8. Dyskusja

W próbkach surowej biomasy jabłoni, sosna oraz słoma konopna zidentyfikowano 50 różnych lotnych związków organicznych w tym 3 substancje niebezpieczne zgodnie z załącznikiem 1 rozporządzenia Parlamentu Europejskiego (Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008). Związki w biowęgla powstają głównie z dekompozycji surowych składników roślinnych podczas procesu pirolizy, w wyniku którego bardziej złożone struktury są rozkładane na prostsze związki chemiczne. Proces ten może również powodować pojawienie się nowych związków, które nie były obecne w surowych materiałach. Analiza uwalniania LZO z biowęgla wykazała identyfikację 53 różnych LZO. Bilans uwalniania LZO przed i po procesie pirolizy pokazał, że biowęgiel może uwalniać mniej LZO niż surowa biomasa. Uwalnianie niebezpiecznych LZO spadło do 70% w porównaniu do próbek bazowych powyżej 300°C. Różnice w bezpopiołowej masie molowej

biomasy miały wpływ na uwalnianie LZO, co zauważono w próbkach CB9 (słoma konopna), CB3 (sosna) i CB4 (jabłoń).

Profil LZO dla nieprzetworzonej biomasy to głównie alkohole (2-etylo-cykloobutanol, 1- heksanol), aldehydy (furfural, benzaldehyd, heptanal, oktanal, nonanal), ketony (heptan-2-on), kwasy karboksylowe i estry oraz węglowodory. Duża część grup związków pokryła się z profilem LZO z biowęgla wytworzonego z biomasy rzeczywistej, ale dodatkowo w profilu wystąpiły związki siarkowe (p-ksylen, mesitylen), czy inne, takie jak limonen, eukaliptol). Limonen czy eukaliptol to naturalne monoterpény obecne w wielu roślinach i drzewach. Furfural, który występował w obu profilach, powstaje z rozkładu pentoz, cukrów znajdujących się w biomateriałach, takich jak drewno czy rośliny. Benzaldehyd najprawdopodobniej jest produktem ubocznym rozkładu ligniny, komponentu ścian komórkowych roślin. 1-oktanol pochodzi z rozkładu kwasów tłuszczowych obecnych w biomateriałach.

Słoma konopna może być wykorzystywana do produkcji biowęgla. Biowęgiel ze słomy konopnej wypalany w temperaturze 400-600°C ma niską wilgotność, niską zawartość lotnych substancji i wysoką zawartość węgla, co czyni go dobrym paliwem stałym (Ravindra i in. 2023). Przeprowadzone analizy potwierdziły zależność dla tych właściwości, jednak różnice pomiędzy próbkami rzeczywistej biomasy były nieznaczne ze względu na małą różnicę w bezpopiołowej masie molowej. Każda z próbek biomasy walidacyjnej różniła się między sobą częściami setnymi bezpopiołowej masy molowej. Dzięki doborze próbek o tak zbliżonych właściwościach bezpopiołowej masy molowej określono, jak duża dokładność analiz powinna być prowadzona oraz czy dobór bezpopiołowej masy molowej jest słuszny. Gdyby występowała bardzo duża zmienność pomiędzy próbkami rzeczywistej biomasy, a ta zmienność nie byłaby widoczna w bezpopiołowej masie molowej, świadczyłoby to o mniejszej istotności tego wskaźnika. Przeprowadzone analizy potwierdziły nieznaczną zmienność w wynikach analizy. Charakter modeli 3D dla parametrów takich jak wilgotność, gęstość nasypowa, zawartość materii organicznej i mineralnej oraz składu elementarnego potwierdzają większy wpływ temperatury niż bezpopiołowej masy molowej. Wynika to z małej zmienności w bezpopiołowej masie molowej próbek rzeczywistej biomasy. Dopasowanie modeli dla biomasy rzeczywistej było zazwyczaj wyższe, na przykład w przypadku wilgotności, - dla chemicznych mieszanek  $R^2=16,42$ , dla biomasy rzeczywistej  $R^2=33,35$ . Wszystkie modele prócz materii organicznej i popiołu wykazały lepsze dopasowanie dla biomasy rzeczywistej niż chemicznych mieszanek. Rozgraniczając próbki badawcze, słoma konopna jest powszechnie stosowana do produkcji biowęgla w regionach produkujących oleje konopne. Na skutek temperatury dochodzi do depolimeryzacji składników strukturalnych, a w następstwie do uwalniania lotnych substancji. Słoma konopna posiada właściwości paliwa stałego porównywalne do biomasy drzewnej i wyższe niż słoma zbożowa, miskant czy trzcina (Infurna i in. 2023). Podczas produkcji biowęgla z drewna sosny, zwiększenie temperatury pirolizy skutkowało zmniejszeniem zawartości grup funkcyjnych karboksylowych



i fenolowych, co sugeruje zmniejszenie uwalniania LZO. Niższe temperatury pirolizy sprzyjają uwalnianiu LZO z większą ilością liczbą grup funkcyjnych zawierających tlen, takich jak hydroksylowe, karbonylowe i karboksylowe, które mogą tworzyć aldehydy i kwasy karboksylowe. Nawet w przypadku tej samej temperatury pirolizy, różne partie mogą mieć różne wartości powierzchni właściwej, zawartości węgla, azotu i tlenu, co wskazuje na znaczną zmienność w procesie produkcji (Spokas i in., 2011). Biowęgiel wyprodukowany z sosny wytworzony w wyższych temperaturach posiada powierzchnię właściwą zdolną do większej retencji LZO w strukturze biowęgla i ich późniejszego powolnego uwalniania (Zhao i in. 2017). Wpływ warunków karbonizacji na wydajność oraz zawartość węgla stałego w biowęglu produkowanym z przyciętych gałęzi jabłoni został zbadany przez Yang i in. Zawartość węgla stałego początkowo rosła wraz ze wzrostem temperatury do 500°C, a następnie nieznacznie spadała (Yang i in., 2020). Wyniki te wskazują na liniowość tego parametru, co potwierdzają przeprowadzone badania. Badanie przeprowadzone przez Zhao i in. (2017) wykazało, że biowęgiel wyprodukowany z gałęzi jabłoni charakteryzował się zmiennymi właściwościami fizykochemicznymi w zależności od temperatury pirolizy. Wyższe temperatury prowadziły do zwiększenia zawartości węgla, podczas gdy wydajność, zawartość tlenu i wodoru malały (Zhao i in. 2017). Z kolei w przypadku uwalniania LZO w przeprowadzonych badaniach przez Manninen i in., drewno jabłoni poddane obróbce termicznej uwalnia głównie aldehydy oraz kwasy karboksylowe i ich estry. Obróbka termiczna prowadziła do znacznych zmian chemicznych, w tym degradacji termicznej i utleniania głównych składników drewna. Zawartość lotnych monoterpenu i innych związków o niskiej masie cząsteczkowej uległa znacznemu zmniejszeniu w wyniku obróbki termicznej. Główne związki uwalniane z drewna poddanego obróbce termicznej, takie jak 2-furankarboksyaldehyd i kwas octowy, mają wysoką zdolność drażnienia i mogą również negatywnie wpływać na zdrowie ludzi (Manninen i in. 2002). Wyższe temperatury produkcji prowadzą do stabilniejszej struktury biowęgla z mniejszą ilością lotnych substancji. Skład LZO sorbowanych na biowęglu jest bardzo zróżnicowany i zależy od warunków produkcji. Biowęgiel produkowany w wyższych temperaturach zazwyczaj zawiera więcej związków aromatycznych i dłuższe łańcuchy węglowodorów (Spokas i in. 2011). LZO mogą być adsorbowane na powierzchni biowęgla lub w jego porach. Proces ten jest wynikiem interakcji fizycznych oraz chemicznych. Wyższe temperatury pirolizy zwykle prowadzą do powstawania biowęgla o niższej zawartości LZO, ponieważ wyższa temperatura sprzyja dekompozycji większych cząsteczek na mniejsze. Biowęgiel produkowany w niższych temperaturach od 300 do 400°C ma zwykle wyższą zawartość LZO w porównaniu do biowęgla produkowanego w wyższych temperaturach powyżej 500°C. Obecność tlenu podczas pirolizy może wpływać na zawartość LZO w biowęglu. Częściowo tlenowe warunki produkcji mogą prowadzić do niższej zawartości LZO. Skład chemiczny i struktura biomasy wyjściowej mają istotny wpływ na rodzaj i liczbę LZO w biowęglu. Różne surowce, takie jak drewno, odpady rolnicze, czy osady ściekowe, mogą prowadzić do powstawania

biowęgla o różnej zawartości LZO (Godlewska i in. 2021). Obecność LZO w biowęgla może wpływać zarówno na wzrost roślin, jak i procesy mikrobiologiczne w glebie. Niektóre LZO mogą działać jako inhibitory, podczas gdy inne mogą stymulować procesy biologiczne. Na przykład etylen i  $\alpha$ -pinen mogą działać jako inhibitory nityfikacji, co może wpływać na procesy mikrobiologiczne w glebie. LZO mogą również wpływać na hamowanie kiełkowania i wzrostu roślin (Spokas i in. 2011). Furfural został wspomniany jako typowy produkt transformacji pochodzący z celulozy. W artykule Keiluweit i in. w sekcji dotyczącej charakterystyki stwierdzono, że depolimeryzacja biopolimerów roślinnych, takich jak celuloza, prowadzi do powstawania małych lotnych związków, w tym anhydrocukrów, piranów i furanów, z których furfural jest typowym przykładem (Keiluweit i in. 2010).

Bilans uwalniania LZO dla wszystkich próbek badawczych nie wykazał znaczących różnic pomiędzy próbkami rzeczywistej biomasy. Tak jak wspomniano wcześniej, na takie wyniki ma wpływ mała różnica w bezpopiołowej masie molowej, co wskazuje na istotność tego parametru w przypadku analizy uwalniania LZO. Skoro nie występują znaczące różnice pomiędzy bezpopiołową masą molową próbek, wpływa to podobnie na uwalnianie LZO z biowęgla. Należy zaznaczyć, że badanie uwalniania LZO jest bardzo umowne i w zależności od zastosowanych materiałów oraz technik wynik może się od siebie różnić. Jednak należy zaznaczyć, że w przeprowadzonej walidacji zachowano te same warunki procesu, co pozwala na porównywalność profili LZO. Badania wykazały, że temperatura procesu pirolizy oraz bezpopiołowa masa molowa mają istotny wpływ na uwalnianie LZO z biowęgla powstałego z biomasy rzeczywistej. Modele regresji nieliniowej pozwoliły na szczegółową analizę wpływu tych parametrów, a wyniki wskazują na możliwość optymalizacji procesu w celu minimalizacji uwalniania LZO niebezpiecznych. Wymiar fraktalny wykresów chromatograficznych dostarczył dodatkowych informacji na temat złożoności strukturalnej biowęgla. Porównanie rzeczywistej biomasy z chemicznymi mieszkami wykazało różnice w dopasowaniu modeli, co podkreśla znaczenie specyficznych właściwości biomasy rzeczywistej w analizach uwalniania LZO.

#### ***4.5.9. Rekomendacje i perspektywa przyszłych badań***

Przeprowadzone badania stanowią fundament dla przyszłych prac nad optymalizacją produkcji biowęgla i minimalizacją uwalniania LZO. Kluczowe jest zrozumienie wpływu parametrów procesu oraz składu chemicznego biomasy na uwalnianie LZO, co jest niezbędne dla rozwoju bezpiecznych technologii produkcji biowęgla. Dalsze badania mogą zwiększyć zastosowanie biowęgla w różnych sektorach gospodarki, minimalizując jego negatywny wpływ na zdrowie ludzi i środowisko. Rekomendowana jest dalsza optymalizacja warunków pirolizy, a kontrola procesu za pomocą bezpopiołowej masy molowej może być skutecznym parametrem w określaniu lotności biomasy. Badania nad bilansem uwalniania i sorpcji LZO w różnych typach biowęgla mogą dostarczyć cennych informacji o optymalizacji produkcji i minimalizacji uwalniania LZO. Poznanie mechanizmu pobierania oraz uwalniania LZO jest kluczowe

w poprawie bezpieczeństwa stosowania tego materiału przez ludzi i w środowisku. Zaleca się również badania nad wpływem uwalniania LZO na zdrowie ludzi i środowisko, szczególnie w kontekście długotrwałego narażenia. Kontynuacja badań nad zastosowaniem biowęgla jako dodatku do gleb oraz jego wpływem na zdrowie roślin i mikroorganizmów glebowych jest konieczna. Współpraca z instytucjami regulacyjnymi w celu opracowania standardów dotyczących produkcji i uwalniania LZO z biowęgla jest również wskazana.

## 5. Podsumowanie i wnioski

---

Przeprowadzone badania laboratoryjne oraz analiza wyników wskazały na brak konieczności odrzucenia postawionej hipotezy, która opierała się na założeniu, że wyższa temperatura pirolizy prowadzi do większej dekompozycji organicznych prekursorów LZO, a skład chemiczny biomasy, w tym zawartość ligniny, celulozy i hemicelulozy, wpływa na rodzaj i liczbę produkowanych LZO. Badania te miały na celu zidentyfikowanie klas zagrożenia tych związków, które mają największy potencjał do negatywnego wpływu na środowisko i zdrowie ludzi, szczególnie w kontekście ich zastosowania w rolnictwie, środowisku i zarządzaniu odpadami.

Zwiększenie udziału ligniny i odpowiednie warunki pirolizy mają kluczowe znaczenie dla optymalizacji wydajności masowej i energetycznej biowęgla. Współczynnik wydajności energetycznej zazwyczaj maleje wraz ze wzrostem temperatury procesu ze względu na większy rozkład termiczny materiału i straty energii w postaci gazów. Większa zawartość ligniny w próbkach badawczych prowadzi do wyższej wydajności masowej. Niższa zawartość tlenu prowadzi do wyższego współczynnika zagęszczenia energii. Wyższa zawartość celulozy w substracie oraz wyższa temperatura procesu przetwarzania skutkują wyższym współczynnikiem zagęszczenia energii. Parametry procesu torfikacji czy pirolizy są ściśle skorelowane z właściwościami biowęgla, takimi jak: wilgotność, gęstość nasypowa, zawartość materii organicznej, nieorganicznej, skład elementarny oraz ciepło spalania. Dla wszystkich biowęgla zastosowano ten sam stopień wielomianu, co zapewniło porównywalność wyników między sobą oraz umożliwiło ocenę walidacji modelu. Walidacja została wykonana do temperatury 400°C dla rzeczywistej biomasy, podczas gdy dla mieszanek chemicznych przeprowadzono ją do 600°C. Ta różnica nie wpływa jednak na porównywanie wyników, ponieważ głównym celem interpretacji jest zrozumienie wpływu temperatury procesu oraz bezpopiołowej masy molowej próbek badawczych na wartość zmiennej zależnej. Modele danych dla poszczególnych właściwości biowęgla wykazały istotny wpływ temperatury, ale również bezpopiołowej masy molowej. Brak liniowości danych potwierdził, że bezpopiołowa masa molowa odgrywa kluczową rolę w analizie. Należy podkreślić, że zastosowanie prostego wielomianu, który momentami nie wskazywał wysokiego dopasowania z modelem był zamierzonym efektem, który miał na celu ograniczenie przeuczenia modelu. Hipoteza badawcza również zakładała liniowość powstających zjawisk zależnych od zwiększającej się temperatury procesu bądź bezpopiołowej masy molowej. W przeprowadzonym modelowaniu uwalniania niebezpiecznych LZO z biowęgla nie zaobserwowano dobrego dopasowania liniowego dla badanych parametrów. Rozdzielenie badanych próbek na poszczególne grupy pozwoliło dostrzec znaczące różnice w uwalnianiu LZO. Dekompozycja składników strukturalnych biomasy posłużyła jako wzorowy model uwalniania LZO. Największe różnice zaobserwowano w próbkach, które nie stanowiły mieszanek. Bilans uwalniania netto stanowił kluczowy element analizy danych. Nowatorstwo przeprowadzonych badań nie polega jedynie na dużej bazie danych, ale również na zastosowanych technikach analizy. Zazwyczaj naukowcy skupiają się na analizie konkretnego

materiału w konkretnych warunkach, natomiast zaobserwowanie zjawisk wymaga bardziej rozbudowanej analizy danych. W przeprowadzonych analizach istotnym elementem było wykonanie pomiarów dla nieprzetworzonych materiałów badawczych, żeby w późniejszym etapie zidentyfikować konkretne związki, w konkretnym miejscu procesu. Powszechnie przyjętym stwierdzeniem jest minimalizacja uwalniania LZO z biowęgla wraz ze zwiększeniem temperatury procesu. Należy pamiętać, że wzrost temperatury również powoduje zwiększenie powierzchni właściwej materiałów, która również jest ściśle połączona z bezpopiołową masą molową, czyli składnikami strukturalnymi biomasy. Innym zagadnieniem jest obserwacja bilansu uwalniania LZO i sorpcji w poszczególnych biowęgłach i stanowi również interesujący nurt naukowy. W przeprowadzonych badaniach skupiono się na analizie wpływu parametrów procesu oraz składu strukturalnego na występowanie zagrożenia związanego z uwalnianiem LZO z biowęgla. Badany aspekt jest potencjalny wpływ tego uwalniania na zdrowie ludzi i środowisko. Mimo tego, że instalacje do produkcji biowęgla nie są tak powszechne w północnej części globu, to na południu praktyka ta jest bardziej powszechna. Biowęgiel jest doceniany przede wszystkim jako dodatek do gleb, nie tylko jako paliwo. Produkcja biowęgla wymaga obsługi personelu, który znajduje się w bezpośrednim kontakcie z dużą ilością biowęgla. Natomiast późniejsze magazynowanie biowęgla stanowi skumulowany punkt uwalniania LZO, który rzeczywiście może wpływać na jakość powietrza oraz powodować narażenie pracowników na ekspozycję na szkodliwe substancje. Późniejsze wykorzystanie biowęgla również wiąże się z potencjalnym uwalnianiem LZO, na przykład do gleby podczas nawożenia. Jak wspomniano w dyskusji wyników, brak identyfikacji potencjalnego zagrożenia może skutkować negatywnym wpływem na kiełkowanie czy wzrost roślin.

Bilans uwalniania LZO wykazał, że istotne jest nie tylko określenie ogólnego uwalniania LZO, ale również identyfikacja jakościowa tych związków. Dotychczasowe dane dotyczące LZO nie były porównywane z dokumentami referencyjnymi, które wskazują na stopień zagrożenia dla ludzi i środowiska. Analiza ilościowa została przeprowadzona w porównaniu z próbką nieprzetworzoną, aby określić uwalnianie LZO netto. Jest to kluczowy element analizy, ponieważ sama biomasa również uwalnia LZO. Dzięki tej metodzie określono, ile i jakiej jakości substancje są nabywane, produkowane lub tracone przez próbkę podczas procesu toryfikacji lub pirolizy. Lignina oraz hemiceluloza wyróżniły się na tle pozostałych mieszanek Hemiceluloza nie wykazała ujemnego uwalniania LZO netto dla wszystkich biowęgla w zakresie temperatur od 200 do 425°C, co wskazuje na jej zdolność do generowania większej ilości LZO w porównaniu z nieprzetworzonym substratem. Z kolei lignina uwolniła najmniejszą liczbę LZO w porównaniu z próbką bazową. Ogólny bilans uwalniania LZO dla pozostałych mieszanek wskazywał na najkorzystniejsze efekty w temperaturach do 300°C. Generalna tendencja wskazuje na zmniejszanie się uwalniania LZO z biowęgla wraz ze wzrostem temperatury procesu. Zestawienie tych danych z uwolnionymi LZO z nieprzetworzonych próbek pozwala ocenić wpływ

temperatury procesu oraz składników strukturalnych (lignina, celuloza, hemiceluloza) na uwalnianie LZO. Podsumowując, zastosowanie metod porównawczych umożliwiło określenie, które składniki biomasy wpływają na zwiększenie uwalniania LZO oraz jakie warunki procesowe są najbardziej efektywne w minimalizacji uwalniania niebezpiecznych substancji.

Przeprowadzone badania wykazały, że biowęgiel może stanowić zagrożenie dla obsługi oraz ogólnego uwalniania niebezpiecznych LZO do środowiska. W celu minimalizacji negatywnych efektów zalecane jest prowadzenie procesu przy optymalnych warunkach. Optymalnymi warunkami procesu w zależności od istotności poszczególnych właściwości biowęgla powinna brać pod uwagę nowa właściwość, jaką stanowi uwalnianie LZO z biowęgla. Tak jak ciepło spalania biowęgla stanowi istotny parametr w przypadku późniejszego wykorzystania tego produktu jako paliwa, tak uwolnione LZO powinny zawsze stanowić istotną właściwość biowęgla ze względu na zagrożenie dla obsługi oraz środowiska. Badania potwierdziły konieczność obserwacji zjawiska uwalnianych LZO z biowęgla, a substancje, które wystąpiły, są ujęte w ustawodawstwie europejskim i klasyfikowane są jako niebezpieczne dla zdrowia i środowiska. Celowo nie została wprowadzona klasyczna analiza ilościowa uwalnianych LZO, ponieważ skala przeprowadzonych analiz miała wskazać na potencjalne zagrożenie uwalnianiem LZO, czyli ocenę wystąpienia efektu bądź nie. Ilościowe zestawienie danych mogłoby wskazywać na klasyfikację istotności poszczególnych substancji, a progi uwalnianych LZO wskazywane w europejskim prawodawstwie mogłyby nadinterpretować to zjawisko. Należy podkreślić potencjał przeprowadzonych badań za pomocą zaobserwowanych możliwości kontumacji tego tematu i poznaniu bardziej szczegółowych mechanizmów oraz zjawisk uwalniania LZO. Badania te stanowią solidny fundament oraz wskazują kierunki, w których należy skupić uwagę w celu lepszego poznania i większego upowszechnienia właściwości uwalniania LZO z biowęgla.

#### **Najważniejsze wnioski to**

- Badania wykazały, że uwalnianie LZO z biowęgla jest ściśle powiązane z temperaturą pirolizy oraz bezpopiołową masą molową.
- Badania potwierdziły hipotezę, że wyższa temperatura pirolizy prowadzi do większej dekompozycji organicznych prekursorów LZO, a skład chemiczny biomasy wpływa na rodzaj i liczbę produkowanych LZO.
- Mała różnica w bezpopiołowej masie molowej między próbkami rzeczywistej biomasy wskazuje na istotność tego parametru w analizie uwalniania LZO.
- Różnice między próbkami rzeczywistej biomasy były nieznaczne, co potwierdza zasadność uwzględniania bezpopiołowej masy molowej jako wskaźnika.
- Biowęgiel z hemicelulozy generuje większą liczbę LZO w porównaniu z nieprzetworzonym substratem.
- Biowęgiel z ligniny generuje mniejszą liczbę LZO niż nieprzetworzony materiał.

## Bibliografia

---

1. A. Nawirska, i M. Kwaśniewska. 2004. „Fracje błonnikaw wytłokach z owoców”. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment* 3 (1): 13–20.
2. Adamovics, Aleksandrs, Rasma Platace, Aivars Kakitis, i Semjons Ivanovs. 2019. „Evaluation of combustion properties of biomass fuel”. *Engineering for Rural Development* 18: 1523–28. <https://doi.org/10.22616/ERDev2019.18.N440>.
3. Åkerholm, Margaretha, Barbara Hinterstoisser, i Lennart Salmén. 2004. „Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy”. *Carbohydrate Research* 339 (3): 569–78. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2003.11.012>.
4. Allaire, Suzanne E, i S F Lange. 2015. „Analyses of biochar properties Demolition wood Cabbage Leek Potato Analyses of biochar properties Report presented by The Char Team 25 th September 2015”, nr September. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2789.4241>.
5. Araya, Mauricio, Daniela Seelenfreund, Marianne Buscaglia, Barbara Peña-Ahumada, Javier Vera, Claudia Egas, i Margarita Préndez. 2019. „Assessment of Anthropogenic Volatile Organic Compounds in Leaves of Two Urban Tree Species in Santiago de Chile”. *Frontiers in Forests and Global Change* 2 (August): 1–13. <https://doi.org/10.3389/ffgc.2019.00042>.
6. Babicz, Marek, Bożena Nowakowicz-Dębek, i Kinga Kropiwić-Domańska. 2022. *Wybrane zagadnienia z zakresu ochrony i zagrożeń środowiska. Wybrane zagadnienia z zakresu ochrony i zagrożeń środowiska*. <https://doi.org/10.24326/mon.2022.10>.
7. Bajpai, Pratima. 2016. *Springer briefs in molecular science green chemistry for sustainability Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. Green Chemistry for Sustainability*. T. 34.
8. Baldock, Jeffrey A., i Ronald J. Smernik. 2002. „Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood”. *Organic Geochemistry* 33 (9): 1093–1109. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00062-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00062-1).
9. Bednik, Magdalena, Agnieszka Medyńska-Juraszek, i Irmina Ćwieliąg-Piasecka. 2022. „Effect of Six Different Feedstocks on Biochar’s Properties and Expected Stability”. *Agronomy* 12 (7). <https://doi.org/10.3390/agronomy12071525>.
10. Behera, Shuvashish, Richa Arora, N. Nandhagopal, i Sachin Kumar. 2014. „Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 36: 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.047>.
11. Benítez, Almudena, Juan Amaro-Gahete, Yu Chuan Chien, Álvaro Caballero, Julián Morales, i Daniel Brandell. 2022. „Recent advances in lithium-sulfur batteries using biomass-derived carbons as sulfur host”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 154 (April 2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111783>.
12. Benz, Schipper. 2020. *The Mycota. Genetics and Biotechnology 3rd Edition*.



- [https://doi.org/10.1007/978-3-030-49924-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-49924-2_2).
13. Białowiec, Andrzej, Monika Micuda, Antoni Szumny, Jacek Łyczko, i Jacek A. Koziel. 2018. „Quantification of VOC emissions from carbonized refuse-derived fuel using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry”. *Molecules* 23 (12). <https://doi.org/10.3390/molecules23123208>.
  14. Białowiec, Andrzej, Monika Micuda, Antoni Szumny, Jacek Łyczko, and Jacek A. Koziel. 2019a. "The Proof-of-the-Concept of Application of Pelletization for Mitigation of Volatile Organic Compounds Emissions from Carbonized Refuse-Derived Fuel" *Materials* 12, no. 10: 1692. <https://doi.org/10.3390/ma12101692>
  15. Białowiec, Andrzej, Monika Micuda, Antoni Szumny, Jacek Łyczko, and Jacek A. Koziel. 2019b. "Waste to Carbon: Influence of Structural Modification on VOC Emission Kinetics from Stored Carbonized Refuse-Derived Fuel" *Sustainability* 11, no. 3: 935. <https://doi.org/10.3390/su11030935>
  16. Blanco-Canqui, Humberto. 2017. „Biochar and Soil Physical Properties”. *Soil Science Society of America Journal* 81 (4): 687–711. <https://doi.org/10.2136/sssaj2017.01.0017>.
  17. Bogumił, Dorota. 2016. „Wpływ metod obróbki wstępnej biomasy na wydajność otrzymywania biogazu”. *Studia Ecologiae et Bioethicae* 14 (4): 191–203. <https://doi.org/10.21697/seb.2016.14.4.10>.
  18. Bonechi, C., M. Consumi, A. Donati, G. Leone, A. Magnani, G. Tamasi, i C. Rossi. 2017. *Biomass: An overview. Bioenergy Systems for the Future: Prospects for Biofuels and Biohydrogen*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101031-0.00001-6>.
  19. Bujak-pietrek, Stella, Małgorzata Kupczewska-dobecka, i Joanna Jurewicz. 2024. *Pyły drewna wytyczne dla pracodawców, pracowników i służb związanych z bezpieczeństwem i higieną pracy*.
  20. Burhenne, Luisa, Jonas Messmer, Thomas Aicher, i Marie Pierre Laborie. 2013. „The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101: 177–84. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>.
  21. Buss, Wolfram, i Ondřej Mašek. 2016. „High-VOC biochar—effectiveness of post-treatment measures and potential health risks related to handling and storage”. *Environmental Science and Pollution Research* 23 (19): 19580–89. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7112-4>.
  22. Buss, Wolfram, Ondřej Mašek, Margaret Graham, i Dominik Wüst. 2015. „Inherent organic compounds in biochar-Their content, composition and potential toxic effects”. *Journal of Environmental Management* 156: 150–57. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.035>.
  23. Cai, Junmeng, Yifeng He, Xi Yu, Scott W. Banks, Yang Yang, Xingguang Zhang, Yang Yu, Ronghou Liu, i Anthony V. Bridgwater. 2017. „Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass”. *Renewable and Sustainable Energy*

- Reviews* 76 (March): 309–22. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>.
24. Camenzuli, Michelle, i Peter J. Schoenmakers. 2014. „A new measure of orthogonality for multi-dimensional chromatography”. *Analytica Chimica Acta* 838: 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.05.048>.
  25. Capek, P., i M. Matulová. 2013. „An arabino(glucurono)xylan isolated from immunomodulatory active hemicellulose fraction of *Salvia officinalis* L.” *International Journal of Biological Macromolecules* 59: 396–401. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.04.076>.
  26. Chandra, R., H. Takeuchi, i T. Hasegawa. 2012. „Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (3): 1462–76. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035>.
  27. Cieřlik, Bartłomiej Michał, Jacek Namieřnik, i Piotr Konieczka. 2015. „Review of sewage sludge management: Standards, regulations and analytical methods”. *Journal of Cleaner Production* 90: 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.031>.
  28. Collard, François Xavier, i Joël Blin. 2014. „A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38: 594–608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>.
  29. Ding, Kuan, Yuhui Wang, Shasha Liu, Guiying Lin, Syed Shatir A. Syed-Hassan, Bin Li, Xun Hu, Yong Huang, Shu Zhang, i Hong Zhang. 2021. „Volatile-char interactions during biomass pyrolysis: Insight into the activity of chars derived from three major components”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 159, 105320. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105320>.
  30. Dorez, G., L. Ferry, R. Sonnier, A. Taguet, i J. M. Lopez-Cuesta. 2014. „Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107: 323–31. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.017>.
  31. Dutta, Tanushree, Eilhann Kwon, Satya Sundar Bhattacharya, Byong Hun Jeon, Akash Deep, Minori Uchimiya, i Ki Hyun Kim. 2017. „Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil: a review”. *GCB Bioenergy* 9 (6): 990–1004. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12363>.
  32. Ebringerová, Anna, i Hromádková Thomas. 2005. „Hemicellulose”, nr August: 1–67.
  33. Faheem, Jiangkun Du, Sang Hoon Kim, Muhammad Azher Hassan, Sana Irshad, i Jianguo Bao. 2020. „Application of biochar in advanced oxidation processes: supportive, adsorptive, and catalytic role”. *Environmental Science and Pollution Research* 27 (30): 37286–312. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07612-y>.
  34. Ganguly, Preetha, Shubhalakshmi Sengupta, Papita Das, i Avijit Bhowal. 2020. „Valorization of food waste: Extraction of cellulose, lignin and their application in energy use and water

- treatment". *Fuel* 280 (June): 118581. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118581>.
35. Ghorbani, Mohammad, Elnaz Amirahmadi, Reinhard W. Neugschwandtner, Petr Konvalina, Marek Kopecký, Jan Moudrý, Kristýna Perná, i Yves Theoneste Murindangabo. 2022. „The Impact of Pyrolysis Temperature on Biochar Properties and Its Effects on Soil Hydrological Properties". *Sustainability (Switzerland)* 14 (22). <https://doi.org/10.3390/su142214722>.
  36. Gil, M. V., P. Oulego, M. D. Casal, C. Pevida, J. J. Pis, i F. Rubiera. 2010. „Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends". *Bioresource Technology* 101 (22): 8859–67. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.062>.
  37. Giudicianni, Paola, Giuseppe Cardone, i Raffaele Ragucci. 2013. „Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100: 213–22. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.026>.
  38. Godlewska, Paulina, Yong Sik Ok, i Patryk Oleszczuk. 2021. „THE DARK SIDE OF BLACK GOLD: Ecotoxicological aspects of biochar and biochar-amended soils". *Journal of Hazardous Materials* 403 (June 2020): 123833. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123833>.
  39. Goldstein, Allen; Galbally, Ian. 2007. „Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere". *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952., 5–24. [http://repo.iain-tulungagung.ac.id/5510/5/BAB 2.pdf](http://repo.iain-tulungagung.ac.id/5510/5/BAB%202.pdf).
  40. Gustavo Felipe Herrera Vega. 2019. „Quantifying Matrix Complexity with the Calculation of Fractal Dimensions from GC×GC Chromatograms – A Potential Oil Fingerprinting Technique".
  41. Hale, Sarah E., Satoshi Endo, Hans Peter H. Arp, Andrew R. Zimmerman, i Gerard Cornelissen. 2015. „Sorption of the monoterpenes  $\alpha$ -pinene and limonene to carbonaceous geosorbents including biochar". *Chemosphere* 119 (3): 881–88. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.052>.
  42. Harsono, Soni Sisbudi, Philipp Grundman, Lek Hang Lau, Anja Hansen, Mohammad Amran Mohd Salleh, Andreas Meyer-Aurich, Azni Idris, i Tinia Idaty Mohd Ghazi. 2013. „Energy balances, greenhouse gas emissions and economics of biochar production from palm oil empty fruit bunches". *Resources, Conservation and Recycling* 77: 108–15. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.04.005>.
  43. Hendriks, A. T.W.M., i G. Zeeman. 2009. „Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass". *Bioresource Technology* 100 (1): 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.027>.
  44. Hilbers, Tim J., Zhouhong Wang, Brennan Pecha, Roel J.M. Westerhof, Sascha R.A. Kersten, Manuel Raul Pelaez-Samaniego, i Manuel Garcia-Perez. 2015. „Cellulose-Lignin interactions during slow and fast pyrolysis". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 114: 197–207.

- <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.020>.
45. Hu, Qiang, Janelle Jung, Dexiang Chen, Ken Leong, Shuang Song, Fanghua Li, Babu Cadiam Mohan, i in. 2021. „Biochar industry to circular economy”. *Science of the Total Environment* 757: 143820. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143820>.
  46. Infurna, Giulia, Gabriele Caruso, i Nadka Tz Dintcheva. 2023. „Sustainable Materials Containing Biochar Particles: A Review”. *Polymers* 15 (2). <https://doi.org/10.3390/polym15020343>.
  47. Izydorczyk, M. S., i J. E. Dexter. 2008. „Barley  $\beta$ -glucans and arabinoxylans: Molecular structure, physicochemical properties, and uses in food products-a Review”. *Food Research International* 41 (9): 850–68. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.04.001>.
  48. Janusz Pawliszyn; Barbara Pawliszyn; Michael Pawliszyn. 2003. „Solid-phase microextraction”. *LC-GC Europe* 16 (12): 803–7. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-49054-9\\_2843-1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49054-9_2843-1).
  49. Jayawardhana, Yohan, S. Keerthanan, Su Shiung Lam, i Meththika Vithanage. 2021. „Ethylbenzene and toluene interactions with biochar from municipal solid waste in single and dual systems”. *Environmental Research* 197 (October 2020): 111102. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111102>.
  50. Jesionowski, Teofil. 2021. „Biokatalizatory I Biopolimery W Aspekcie Zrównoważonej Chemii”. *Wiadomości Chemiczne* 75 (9): 1242–67. <https://doi.org/10.53584/wiadchem.2021.10.9>.
  51. Karimi, Keikhosro. 2015. *Biofuel and Biorefinery Technologies (Lignocellulose-Based Bioproducts)*. Springer. T. 1. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-14033-9>.
  52. Keiluweit, Marco, Peter S Nico, Mark G Johnson, i MARKUS KLEBER. 2010. „Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-derived Black Carbon(Biochar)- Supporting Information”. *Environ. Sci. Technol.* 44 (4): 1247–53. [10.1021/es9031419](https://doi.org/10.1021/es9031419).
  53. Kibet, J., L. Khachatryan, i B. Dellinger. 2012. „Molecular products and radicals from pyrolysis of lignin”. *Environmental Science and Technology* 46 (23): 12994–1. <https://doi.org/10.1021/es302942c>.
  54. KOBiZE. 2012. „Materiał dotyczący regulacji oraz wymagań w zakresie bilansowania emisji Niemetanowych Lotnych Związków Organicznych ( NMLZO )”.
  55. Kodera, Yoichi, i Mamoru Kaiho. 2016. „Model Calculation of Heat Balance of Wood Pyrolysis”. *Journal of the Japan Institute of Energy* 95 (10): 881–89. <https://doi.org/10.3775/jie.95.881>.
  56. Komilis, Dimitris P., i Robert K. Ham. 2003. „The effect of lignin and sugars to the aerobic decomposition of solid wastes”. *Waste Management* 23 (5): 419–23. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00062-X](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00062-X).
  57. Krigstin, Sally, i Suzanne Wetzel. 2016. „A review of mechanisms responsible for changes to

- stored woody biomass fuels”. *Fuel* 175: 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.014>.
58. Kroon-Batenburg, L. M.J., i J. Kroon. 1997. „The crystal and molecular structures of cellulose I and II”. *Glycoconjugate Journal* 14 (5): 677–90. <https://doi.org/10.1023/A:1018509231331>.
59. Lehmann, Johannes, i Stephen Joseph. 2024. *Biochar for environmental management. Biochar for Environmental Management*. <https://doi.org/10.4324/9781003297673-1>.
60. Lewandowski, Witold M., Michał Ryms, i Wojciech Kosakowski. 2020. „Thermal biomass conversion: A review”. *Processes* 8 (5). <https://doi.org/10.3390/PR8050516>.
61. Li, Jiazhu, Juntao Wei, Markus Reinmüller, Chen Liang, Shuangshuang Li, Ruirui Xiao, i Jie Xu. 2022. „Comparative observation of the flow behavior of low- and high-temperature ashes of biomass”. *Fuel* 327 (June). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125232>.
62. Liu, Yige, Mengxuan Shi, Zonghai Chen, Zijie Tang, Jiayu Tan, Jihui Tian, Lars Elsgaard, Ying Lu, i Bo Li. 2023. „Nonlinear effects of biochar on greenhouse gas emissions and soil microbial community composition under intensive vegetable production in South China”. *Applied Soil Ecology* 189 (May). <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2023.104975>.
63. Lorenz, Klaus, i Rattan Lal. 2014. „Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration”. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 177 (5): 651–70. <https://doi.org/10.1002/jpln.201400058>.
64. Luo, Yiping, Zheng Li, Xiaoling Li, Xiaofeng Liu, Jiajun Fan, James H. Clark, i Changwei Hu. 2019. „The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review”. *Catalysis Today* 319 (July 2018): 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>.
65. Łyczko, Jacek, Jacek A. Koziel, Chumki Banik, i Andrzej Białowiec. 2021. „The proof-of-concept: The transformation of naphthalene and its derivatives into decalin and its derivatives during thermochemical processing of sewage sludge”. *Energies* 14 (20). <https://doi.org/10.3390/en14206479>.
66. Mahapatra, Sangita, Dilip Kumar, Brajesh Singh, i Pravin Kumar Sachan. 2021. „Biofuels and their sources of production: A review on cleaner sustainable alternative against conventional fuel, in the framework of the food and energy nexus”. *Energy Nexus* 4 (November 2021): 100036. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2021.100036>.
67. Makwana, Jigneshkumar, A. D. Dhass, P. V. Ramana, Dharmendra Sapariya, i Dhiren Patel. 2023. „An analysis of waste/biomass gasification producing hydrogen-rich syngas: A review”. *International Journal of Thermofluids* 20 (October): 100492. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100492>.
68. Malińska, Krystyna. 2015. „Prawne i jakościowe aspekty dotyczące wymagań dla biowęgla”. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 18 (3): 359–71.
69. Manninen, Anne Marja, Pertti Pasanen, i Jarmo K. Holopainen. 2002. „Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood”. *Atmospheric Environment* 36

- (11): 1763–68. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00152-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00152-8).
70. Manu, M. K., Rakesh Kumar, i Anurag Garg. 2017. „Performance assessment of improved composting system for food waste with varying aeration and use of microbial inoculum”. *Bioresource Technology* 234: 167–77. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.023>.
71. Mashad, Hamed M. El, Abdolhossein Edalati, Ruihong Zhang, i Bryan M. Jenkins. 2022. „Production and Characterization of Biochar from Almond Shells”. *Clean Technologies* 4 (3): 854–64. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4030053>.
72. Matyjewicz, Bartosz, Kacper Swiechowski, Jacek A. Koziel, i Andrzej Białowiec. 2020. „Proof-of-concept of high-pressure torrefaction for improvement of pelletized biomass fuel properties and process cost reduction”. *Energies* 13 (18). <https://doi.org/10.3390/en13184790>.
73. McKendry, Peter. 2002. „Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass”. *Bioresource Technology* 83 (1): 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).
74. Menon, Vishnu, i Mala Rao. 2012. „Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept”. *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (4): 522–50. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.02.002>.
75. Mirowski Tomasz, Mokrzycki Eugeniusz, Uliasz - Bocheńczyk Alicja. 2018. *Energetyczne wykorzystanie biomasy. Rynek Energii*.
76. Mirowski Tomasz. 2016. „Wykorzystanie biomasy na cele grzewcze a ograniczenie emisji zanieczyszczeń powietrza z sektora komunalno-bytowego”. *Rocznik Ochrona Środowiska* Tom 18, cz: 466–77.
77. Mu, Wei, Haoxi Ben, Art Ragauskas, i Yulin Deng. 2013. „Lignin Pyrolysis Components and Upgrading-Technology Review”. *Bioenergy Research* 6 (4): 1183–1204. <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9314-7>.
78. Nagel, Kurt, Nigel O. Hoilett, M. Abdul Mottaleb, Mohammed J. Meziani, Jonathan Wistrom, i Michael Bellamy. 2019. „Physicochemical Characteristics of Biochars Derived From Corn, Hardwood, Miscanthus, and Horse Manure Biomasses”. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 50 (8): 987–1002. <https://doi.org/10.1080/00103624.2019.1594881>.
79. Niedziółka, Ignacy, Mieczysław Szpryngiel, Magdalena Kachel-Jakubowska, Artur Kraszkiewicz, Kazimierz Zawisłak, Paweł Sobczak, i Rafał Nadulski. 2015. „Assessment of the energetic and mechanical properties of pellets produced from agricultural biomass”. *Renewable Energy* 76: 312–17. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.040>.
80. Okolie, Jude A., Sonil Nanda, Ajay K. Dalai, i Janusz A. Kozinski. 2021. „Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass”. *Waste and Biomass Valorization* 12 (5): 2145–69. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0>.
81. Oliveira Paiva, Igor de, Everton Geraldo de Morais, Keiji Jindo, i Carlos Alberto Silva. 2024. „Biochar N Content, Pools and Aromaticity as Affected by Feedstock and Pyrolysis Temperature”. *Waste and Biomass Valorization* 15 (6): 3599–3619.

- <https://doi.org/10.1007/s12649-023-02415-x>.
82. Orejuela-Escobar, Lourdes M., Andrea C. Landázuri, i Barry Goodell. 2021. „Second generation biorefining in Ecuador: Circular bioeconomy, zero waste technology, environment and sustainable development: The nexus”. *Journal of Bioresources and Bioproducts* 6 (2): 83–107. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.01.004>.
  83. Panasiuk, Klaudia, Marlena Księżarczyk, Mikołaj Szczepan, Paulina Leśniak, i Jose Luis Valverrde Piedra. 2020. *Zalety wykorzystania chromatografii gazowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas do identyfikacji pestycydów chloroorganicznych. Problemy i wyzwania współczesnego rolnictwa oraz ochrony środowiska*. T. 1.
  84. Panić, Ognjen, i Tadeusz Górecki. 2006. „Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) in environmental analysis and monitoring”. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386 (4): 1013–23. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0568-1>.
  85. Papadopoulou, Katerina, Evangelia Tarani, Nina Maria Ainali, Konstantinos Chrissafis, Christian Wurzer, Ondřej Mašek, i Dimitrios N. Bikiaris. 2023. „The Effect of Biochar Addition on Thermal Stability and Decomposition Mechanism of Poly(butylene succinate) Bionanocomposites”. *Molecules* 28 (14). <https://doi.org/10.3390/molecules28145330>.
  86. Pasangulapati, Vamsee, Karthikeyan D. Ramachandriya, Ajay Kumar, Mark R. Wilkins, Carol L. Jones, i Raymond L. Huhnke. 2012. „Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass”. *Bioresource Technology* 114: 663–69. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.036>.
  87. Patwa, Deepak, Urbashi Bordoloi, Anant Aishwarya Dubey, K. Ravi, Sreedeeep Sekharan, i Pankaj Kalita. 2022. „Energy-efficient biochar production for thermal backfill applications”. *Science of the Total Environment* 833 (April). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155253>.
  88. Patwardhan, Pushkaraj R., Robert C. Brown, i Brent H. Shanks. 2011. „Understanding the fast pyrolysis of lignin”. *ChemSusChem* 4 (11): 1629–36. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100133>.
  89. Peng, Feng, Pai Peng, Feng Xu, i Run Cang Sun. 2012. „Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses”. *Biotechnology Advances* 30 (4): 879–903. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.018>.
  90. Pietras, Estera. 2017. „Analysis of the Possibility of using Chosen Elements of Biomass in the Context of their Energy Properties”. *Engineering and Protection of Environment* 20 (1): 59–70. <https://doi.org/10.17512/ios.2017.1.5>.
  91. Qambrani, Naveed Ahmed, Md Mukhlesur Rahman, Seunggun Won, Soomin Shim, i Changsix Ra. 2017. „Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (May): 255–73. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057>.
  92. Qomariyah, Novia, Andi Ella, Salfina Nurdin Ahmad, Yenni Yusriani, Mohammad Miftakhus Sholikin, Tri Rachmanto Prihambodo, Yuli Retnani, Anuraga Jayanegara, Elizabeth Wina,



- i Idat G. Permana. 2023. „Dietary biochar as a feed additive for increasing livestock performance: A meta-analysis of in vitro and in vivo experiment”. *Czech Journal of Animal Science* 68 (2): 72–86. <https://doi.org/10.17221/124/2022-cjas>.
93. Rajapaksha, Anushka Upamali, Season S. Chen, Daniel C.W. Tsang, Ming Zhang, Meththika Vithanage, Sanchita Mandal, Bin Gao, Nanthi S. Bolan, i Yong Sik Ok. 2016. „Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification”. *Chemosphere* 148: 276–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.043>.
94. Rajmund Michalski. 2014. *Chromatografia jonowa*.
95. Rasaq, Waheed A., Mateusz Golonka, Miklas Scholz, i Andrzej Białowiec. 2021. „Opportunities and challenges of high-pressure fast pyrolysis of biomass: A review”. *Energies* 14 (17): 1–20. <https://doi.org/10.3390/en14175426>.
96. Ravindra B. Malabadi, Kiran P. Kolkar, Raju K. Chalannavar, Manohara Acharya, i Bhagyavana S. Mudigoudra. 2023. „Industrial Cannabis sativa-Hemp: Biochar applications and disadvantages”. *World Journal of Advanced Research and Reviews* 20 (1): 371–83. <https://wjarr.com/content/industrial-cannabis-sativa-hemp-biochar-applications-and-disadvantages>.
97. Reinmüller, Markus, Marcus Schreiner, Marcel Laabs, Christoph Scharm, Zhitong Yao, Stefan Guhl, Manuela Neuroth, Bernd Meyer, i Martin Gräbner. 2023. „Formation and transformation of mineral phases in biomass ashes and evaluation of the feedstocks for application in high-temperature processes”. *Renewable Energy* 210 (September 2022): 627–39. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.04.072>.
98. Reyes, Luis, Lokmane Abdelouahed, Chetna Mohabeer, Jean Christophe Buvat, i Bechara Taouk. 2021. „Energetic and exergetic study of the pyrolysis of lignocellulosic biomasses, cellulose, hemicellulose and lignin”. *Energy Conversion and Management* 244: 114459. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114459>.
99. Robak, Katarzyna, i Maria Balcerek. 2017. „Rola Obróbki Wstępnej Biomasy Lignocelulozowej W Produkcji Bioetanolu II Generacji”. *Acta Agrophysica* 2 (2): 301–18.
100. Rodriguez, José Alexander, José Ferreira Lustosa Filho, Leônidas Carrijo Azevedo Melo, Igor Rodrigues de Assis, i Teógenes Senna de Oliveira. 2020. „Influence of pyrolysis temperature and feedstock on the properties of biochars produced from agricultural and industrial wastes”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 149 (April): 104839. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104839>.
101. Rowell, Roger M. 2012. *Moisture properties. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition*. <https://doi.org/10.1201/b12487>.
102. Rupam Katak, a, Rahul S. Chutia, Mridusmita Mishra, Neonjyoti Bordoloi, Ruprekha Saikia, i Thallada Bhaskar. 2015. *Feedstock Suitability for Thermochemical Processes*.

103. Ryłko-Polak, Iwona, Wojciech Komala, i Andrzej Białowiec. 2022. „The Reuse of Biomass and Industrial Waste in Biocomposite Construction Materials for Decreasing Natural Resource Use and Mitigating the Environmental Impact of the Construction Industry: A Review”. *Materials* 15 (12). <https://doi.org/10.3390/ma15124078>.
104. Safaei Khorram, Mahdi, Qian Zhang, Dunli Lin, Yuan Zheng, Hua Fang, i Yunlong Yu. 2016. „Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications”. *Journal of Environmental Sciences (China)* 44: 269–79. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.027>.
105. Schure, Mark R., i Joe M. Davis. 2011. „The statistical overlap theory of chromatography using power law (fractal) statistics”. *Journal of Chromatography A* 1218 (52): 9297–9306. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.10.013>.
106. Seithtanabutara, Varinrumpai, Sirinya Kaewmahawong, Sarawut Polvongsri, Junfeng Wang, i Tanakorn Wongwuttanasatian. 2023. „Impact of positive and negative pressure on rice straw torrefaction: Optimization using response surface methodology”. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 7 (February): 100322. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100322>.
107. Shahbaz, Muhammad, Ahmed AlNouss, Prakash Parthasarathy, Ali H. Abdelaal, Hamish Mackey, Gordon McKay, i Tareq Al-Ansari. 2022. „Investigation of biomass components on the slow pyrolysis products yield using Aspen Plus for techno-economic analysis”. *Biomass Conversion and Biorefinery* 12 (3): 669–81. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01040-1>.
108. Singh, Balwant, Qinhua Shen, Marta Camps Arbestain, Michaela Mei Dolk, i Marta Camps-Arbestain. 2017. „Chapter 3. Biochar pH, electrical conductivity and liming potential Biochar ageing effects on N and P dynamics: Mechanisms and controlling factors View project Soils in the global agenda-ITPS-GSP?FAO View project 3 Biochar pH, electrical conductivity and li”, nr March: 23–38. <https://www.researchgate.net/publication/319206365>.
109. Singh, Rawel, Bhavya B. Krishna, Garima Mishra, Jitendra Kumar, i Thallada Bhaskar. 2016. „Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass”. *Renewable Energy* 98: 226–37. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.023>.
110. Sławomir Stelmach. 2019. „Piroliza odpadów jako element gospodarki o obiegu zamkniętym”, 1–212.
111. Smółka-Danielowska, Danuta, i Mariola Jabłońska. 2022. „Chemical and mineral composition of ashes from wood biomass combustion in domestic wood-fired furnaces”. *International Journal of Environmental Science and Technology* 19 (6): 5359–72. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03506-9>.
112. Soomro, Ahsanullah, Shiyi Chen, Zhao Sun, Shiwei Ma, i Wenguo Xiang. 2021. „Chemometric modelling on element compositions and product distributions of cellulose and lignin”. *Biomass Conversion and Biorefinery* 11 (5): 2233–46. <https://doi.org/10.1007/s13399->

020-00638-9.

113. Speratti, Alicia B., Mark S. Johnson, Heiriane Martins Sousa, Gilmar Nunes Torres, i Eduardo Guimarães Couto. 2017. „Impact of different agricultural waste biochars on maize biomass and soil water content in a Brazilian Cerrado Arenosol”. *Agronomy* 7 (3). <https://doi.org/10.3390/agronomy7030049>.
114. Spokas, Kurt A., Jeffrey M. Novak, Catherine E. Stewart, Keri B. Cantrell, Minori Uchimiya, Martin G. DuSaire, i Kyoung S. Ro. 2011. „Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar”. *Chemosphere* 85 (5): 869–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.108>.
115. Stegenta-Dąbrowska, Sylwia, Ewa Syguła, Magdalena Bednik, i Joanna Rosik. 2024. „Effective Carbon Dioxide Mitigation and Improvement of Compost Nutrients with the Use of Composts’ Biochar”. *Materials* 17 (3). <https://doi.org/10.3390/ma17030563>.
116. Stepnowski, Piotr, Synak, Elżbieta, Szafranek, Beata, Kaczyński, Zbigniew.. 2010a. *Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz. Techniki separacyjne*.
117. Stepnowski, Piotr, Synak, Elżbieta, Szafranek, Beata, Kaczyński, Zbigniew. 2010b. *Monitoring i analityka zanieczyszczeń w środowisku. Uniwersytet Gdański, Gdańsk*.
118. Šturcova, Adriana, Isabelle His, David C. Apperley, Junji Sugiyama, i Michael C. Jarvis. 2004. „Structural details of crystalline cellulose from higher plants”. *Biomacromolecules* 5 (4): 1333–39. <https://doi.org/10.1021/bm034517p>.
119. Świechowski, Kacper, Ewa Syguła, Jacek A. Koziel, Paweł Stępień, Szymon Kugler, Piotr Manczarski, i Andrzej Białowiec. 2020. „Low-Temperature Pyrolysis of Municipal Solid Waste Components and Refuse-Derived Fuel—Process Efficiency and Fuel Properties of Carbonized Solid Fuel”. *Data* 5 (2): 48. <https://doi.org/10.3390/data5020048>.
120. Syguła, Ewa, Daniel Ciolkosz, i Andrzej Białowiec. 2024. „The significance of structural components of lignocellulosic biomass on volatile organic compounds presence on biochar - a review”. *Wood Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s00226-024-01557-y>.
121. Syguła, Ewa, Michalina Gałęzowska, i Andrzej Białowiec. 2022. „Enhanced Production of Biogas Using Biochar–Sulfur Composite in the Methane Fermentation Process”. *Materials* 15 (13). <https://doi.org/10.3390/ma15134517>.
122. Syguła, Ewa, Kacper Świechowski, Małgorzata Hejna, Kunaszyk, i Andrzej Białowiec. 2021. „Municipal solid waste thermal analysis—pyrolysis kinetics and decomposition reactions”. *Energies* 14 (15). <https://doi.org/10.3390/en14154510>.
123. Syguła, Ewa, Jacek A. Koziel, i Andrzej Białowiec. 2019. „Proof-of-concept of spent mushrooms compost torrefaction—Studying the process kinetics and the influence of temperature and duration on the calorific value of the produced biocoal”. *Energies* 12 (16): 1–19. <https://doi.org/10.3390/en12163060>.
124. Syguła, Ewa, Waheed A. Rasaq, i Kacper Świechowski. 2023. „Effects of Iron, Lime, and

- Porous Ceramic Powder Additives on Methane Production from Brewer's Spent Grain in the Anaerobic Digestion Process". *Materials* 16 (15). <https://doi.org/10.3390/ma16155245>.
125. Syguła, Ewa, Kacper Świechowski, Paweł Stępień, Jacek A. Koziel, i Andrzej Białowiec. 2021. „The prediction of calorific value of carbonized solid fuel produced from refuse-derived fuel in the low-temperature pyrolysis in co2”. *Materials* 14 (1): 1–17. <https://doi.org/10.3390/ma14010049>.
126. Szczurek, Andrzej, i Monika Maciejewska. 2013. „Koncepcja systemu do pomiaru zawartości lotnych związków organicznych w gazach działającego na podstawie matrycy czujnikowej”. *Ochrona Środowiska* 35 (1): 39–46.
127. Szufa, Szymon, Z Romanowska-Duda, i Grzesik Mieczysław. 2012. „Rośliny energetyczne i urządzenia dla przetwarzania i spalania biomasy”. *Inwestowanie w Odnawialne Źródła Energii*, nr January. <https://www.researchgate.net/publication/329468177>.
128. Taherymoosavi, Sarasadat, Stephen Joseph, i Paul Munroe. 2016. „Characterization of organic compounds in a mixed feedstock biochar generated from Australian agricultural residues”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 120: 441–49. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.017>.
129. Tan, H, C T Lee, P Y Ong, K Y Wong, C P C Bong, C Li, i Y Gao. 2021. „A Review On The Comparison Between Slow Pyrolysis And Fast Pyrolysis On The Quality Of Lignocellulosic And Lignin-Based Biochar”. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 1051 (1): 012075. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1051/1/012075>.
130. Tarczewska. 2011. „Biologiczne metody oceny skażenia środowiska”. W *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*.
131. Taylor, Martin J., Hassan A. Alabdrabalameer, i Vasiliki Skoulou. 2019. „Choosing physical, physicochemical and chemical methods of pre-treating lignocellulosic wastes to repurpose into solid fuels”. *Sustainability (Switzerland)* 11 (13). <https://doi.org/10.3390/su11133604>.
132. Tekin, Kubilay, Selhan Karagöz, i Sema Bektaş. 2014. „A review of hydrothermal biomass processing”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40: 673–87. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>.
133. Traczewska. 2014. *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, T. 2.
134. Tribot, Amélie, Ghenima Amer, Maarouf Abdou Alio, Hélène de Baynast, Cédric Delattre, Agnès Pons, Jean Denis Mathias, i in. 2019. „Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material”. *European Polymer Journal* 112 (October 2018): 228–40. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>.
135. Tursi, Antonio. 2019. „A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion”. *Biofuel Research Journal* 6 (2): 962–79. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3>.
136. Uliasz-Bocheńczyk, Alicja, Aleksandra Pawluk, i Joanna Sierka. 2016. „Wymywalność

- zanieczyszczeń z popiołów lotnych ze spalania biomasy”. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 31 (3): 145–56. <https://doi.org/10.1515/gospo-2015-0032>.
137. Valentin, Marvin T., Gang Luo, Shicheng Zhang, i Andrzej Białowiec. 2023. „Direct interspecies electron transfer mechanisms of a biochar-amended anaerobic digestion: a review”. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts* 16 (1): 1–21. <https://doi.org/10.1186/s13068-023-02391-3>.
138. Vassilev, Stanislav V., David Baxter, Lars K. Andersen, i Christina G. Vassileva. 2010. „An overview of the chemical composition of biomass”. *Fuel* 89 (5): 913–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
139. Vassilev, Stanislav V., David Baxter, Lars K. Andersen, Christina G. Vassileva, i Trevor J. Morgan. 2012. „An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass”. *Fuel* 94: 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.030>.
140. Vassilev, Stanislav V., i Christina G. Vassileva. 2020. „Contents and associations of rare earth elements and yttrium in biomass ashes”. *Fuel* 262 (October 2019): 116525. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116525>.
141. Verweris, C., K. Georghiou, N. Christodoulakis, P. Santas, i R. Santas. 2004. „Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production”. *Industrial Crops and Products* 19 (3): 245–54. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2003.10.006>.
142. Walter de Gruyter. 1989. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, ISBN:3110839652
143. Wang, Kanglei, Javier Remón, Zhicheng Jiang, i Wei Ding. 2024. „Recent Advances in the Preparation and Application of Biochar Derived from Lignocellulosic Biomass: A Mini Review”. *Polymers* 16 (6): 1–22. <https://doi.org/10.3390/polym16060851>.
144. Wang, Yulu, Xuejun Pan, Yueyuan Ye, Shuirong Li, Duo Wang, i Yun Quan Liu. 2019. „Process optimization of biomass liquefaction in isopropanol/water with Raney nickel and sodium hydroxide as combined catalysts”. *Biomass and Bioenergy* 122 (September 2018): 305–12. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.020>.
145. Werle, Sebastian. 2021. *Termiczne przetwarzanie biomasy odpadowej jako element gospodarki obiegu zamkniętego*. Wydawnictwo politechniki śląskiej. ISBN 978-83-7880-764-3
146. Wichliński, Michał. 2022. *Odnawialne źródła energii*. Politechnika Częstochowska, ISBN-13978-83-7193-867-2
147. Wiedner, Katja, Christophé Naisse, Cornelia Rumpel, Alessandro Pozzi, Peter Wiczorek, i Bruno Glaser. 2013. „Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization - What makes the difference, temperature or feedstock?” *Organic Geochemistry* 54: 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.10.006>.
148. Witkiewicz Zygfryd, Wardencki, Walddemar. 2023. *Chromatografia gazowa - teoria*

*i praktyka*. ISBN:9788301200657

149. Willför, S., A. Sundberg, A. Pranovich, i B. Holmbom. 2005. „Polysaccharides in some industrially important hardwood species”. *Wood Science and Technology* 39 (8): 601–17. <https://doi.org/10.1007/s00226-005-0039-4>.
150. Wiśniewska, Małgorzata, Kacper Rejer, Robert Pietrzak, i Piotr Nowicki. 2022. „Biochars and Activated Biocarbons Prepared via Conventional Pyrolysis and Chemical or Physical Activation of Mugwort Herb as Potential Adsorbents and Renewable Fuels”. *Molecules* 27 (23). <https://doi.org/10.3390/molecules27238597>.
151. Wu, Boran, Xiaohu Dai, i Xiaoli Chai. 2020. „Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations”. *Water Research* 180: 115912. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115912>.
152. Xiang, Wei, Xueyang Zhang, Kuiqing Chen, June Fang, Feng He, Xin Hu, Daniel C.W. Tsang, Yong Sik Ok, i Bin Gao. 2020. „Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs)”. *Chemical Engineering Journal* 385 (November 2019): 123842. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123842>.
153. Yaashikaa, P. R., P. Senthil Kumar, Sunita Varjani, i A. Saravanan. 2020. „A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy”. *Biotechnology Reports* 28: e00570. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>.
154. Ye, J. L., Q. Cao, i Y. S. Zhao. 2008. „Co-pyrolysis of polypropylene and biomass”. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 30 (18): 1689–97. <https://doi.org/10.1080/15567030701268419>.
155. Yiyu, Cheng, Chen Minjun, i William J. Welsh. 2003. „Fractal Fingerprinting of Chromatographic Profiles Based on Wavelet Analysis and Its Application to Characterize the Quality Grade of Medicinal Herbs”. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 43 (6): 1959–65. <https://doi.org/10.1021/ci034090d>.
156. York, William S., i Malcolm A. O'Neill. 2008. „Biochemical control of xylan biosynthesis - which end is up?” *Current Opinion in Plant Biology* 11 (3): 258–65. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.02.007>.
157. Zeman, Svatopluk. 2018. *Characteristics of Thermal Decomposition of Energetic Materials in a Study of Their Initiation Reactivity. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2. wyd. T. 6. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00006-1>.
158. Zhang, Hongjie, R. Paul Voroney, G. W. Price, i Andrew J. White. 2017. „Sulfur-enriched biochar as a potential soil amendment and fertiliser”. *Soil Research* 55 (1): 93–99. <https://doi.org/10.1071/SR15256>.
159. Zhang, Linghong, Chunbao (Charles) Xu, i Pascale Champagne. 2010. „Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass”. *Energy Conversion and Management*

- 51 (5): 969–82. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.038>.
160. Zhang, Yongnan, Yunyi Liang, Suiyi Li, Yan Yuan, Daihui Zhang, Yingji Wu, Huan Xie, Kathirvel Brindhadevi, Arivalagan Pugazhendhi, i Changlei Xia. 2023. „A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades”. *Fuel* 347 (January): 128461. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128461>.
161. Zhao, Shi Xiang, Na Ta, i Xu Dong Wang. 2017. „Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material”. *Energies* 10 (9). <https://doi.org/10.3390/en10091293>.
162. Zhao, Xiao, Hui Zhou, Vineet Singh Sikarwar, Ming Zhao, Ah Hyung A. Park, Paul S. Fennell, Laihong Shen, i Liang Shih Fan. 2017. „Biomass-based chemical looping technologies: The good, the bad and the future”. *Energy and Environmental Science* 10 (9): 1885–1910. <https://doi.org/10.1039/c6ee03718f>.
163. Zhao, Zhipeng, Bing Wang, Benny K.G. Theng, Xinqing Lee, Xueyang Zhang, Miao Chen, i Peng Xu. 2022. „Removal performance, mechanisms, and influencing factors of biochar for air pollutants: a critical review”. *Biochar* 4 (1): 1–24. <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00156>

### **Źródła internetowe**

1. www1 - [www.epa.gov](http://www.epa.gov)
2. www2 - [www.who.int/teams/](http://www.who.int/teams/)

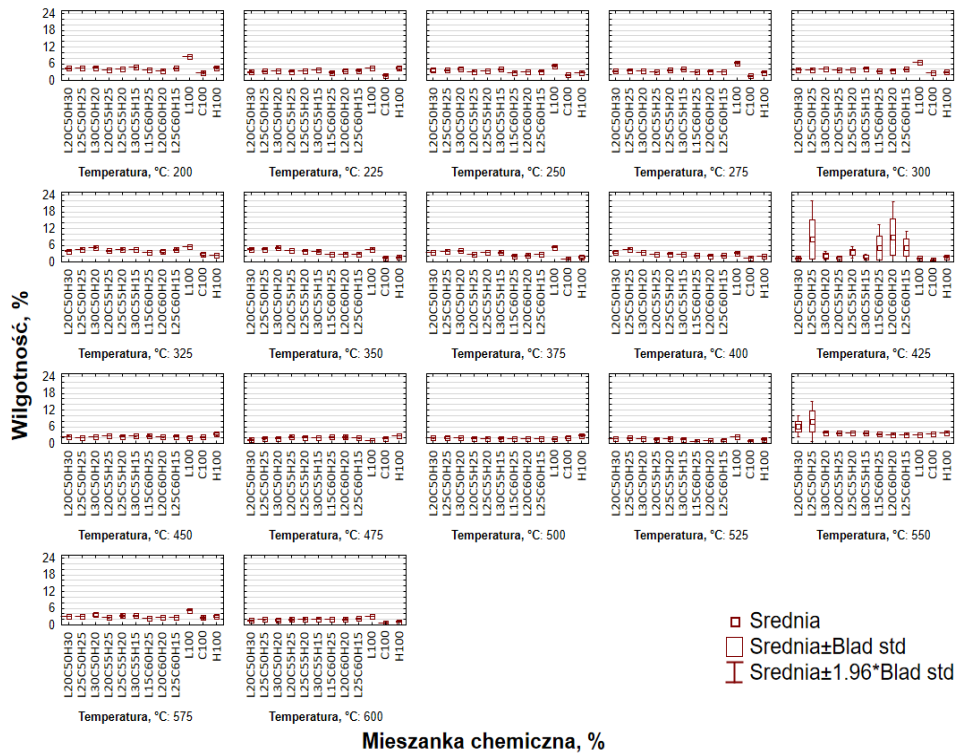
### **Akty prawne**

1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych. *Dz. Urz. L 328/82 WE 2018/2001*
2. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1099/2008 z dnia 22 października 2008 r. w sprawie statystyki energii. *Dz. Urz. L 304/1 WE 1099/2008*
3. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 7 grudnia 2023 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych. *Dz. U. z 2024 r. poz. 20*
4. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 16 czerwca 2023 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o odnawialnych źródłach energii. *Dz. U. z 2023 r. poz. 1436*
5. Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych. *Dz. Urz. WE L 365/24*
6. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. *Dz. Urz. L 353/1 WE NR 1272/2008*

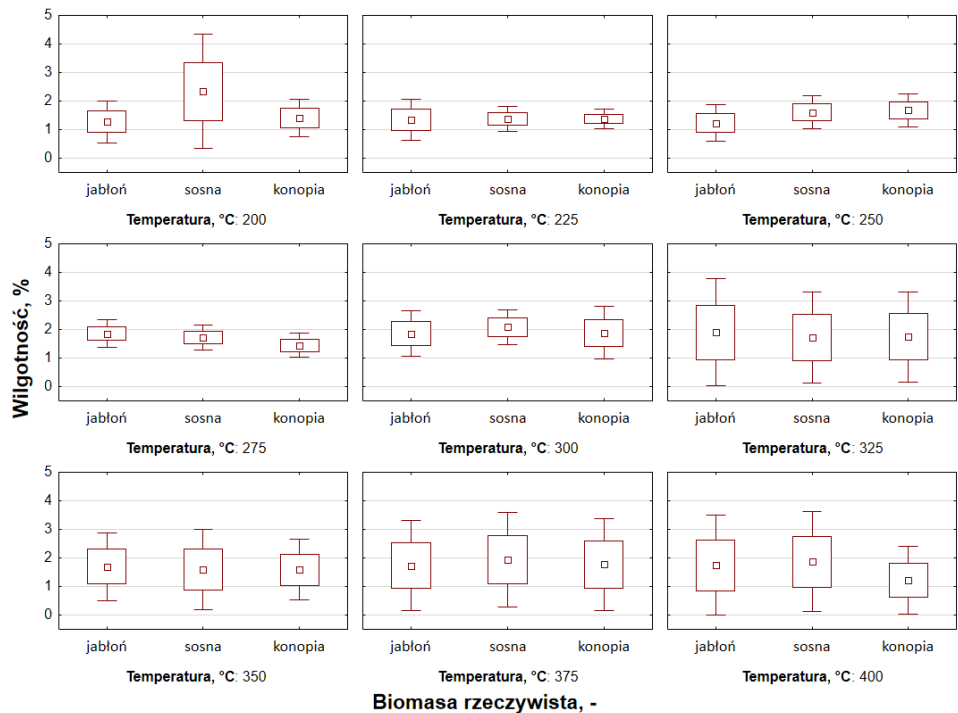
7. Dyrektywa 2004/42/We Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 kwietnia 2004 r. w sprawie ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz produktach do odnawiania pojazdów, a także zmieniająca dyrektywę 1999/13/WE. *Dz. Urz. WE L 143 2004/42/WE*
8. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola). *Dz. Urz. WE L 334/17 2010/75/UE*



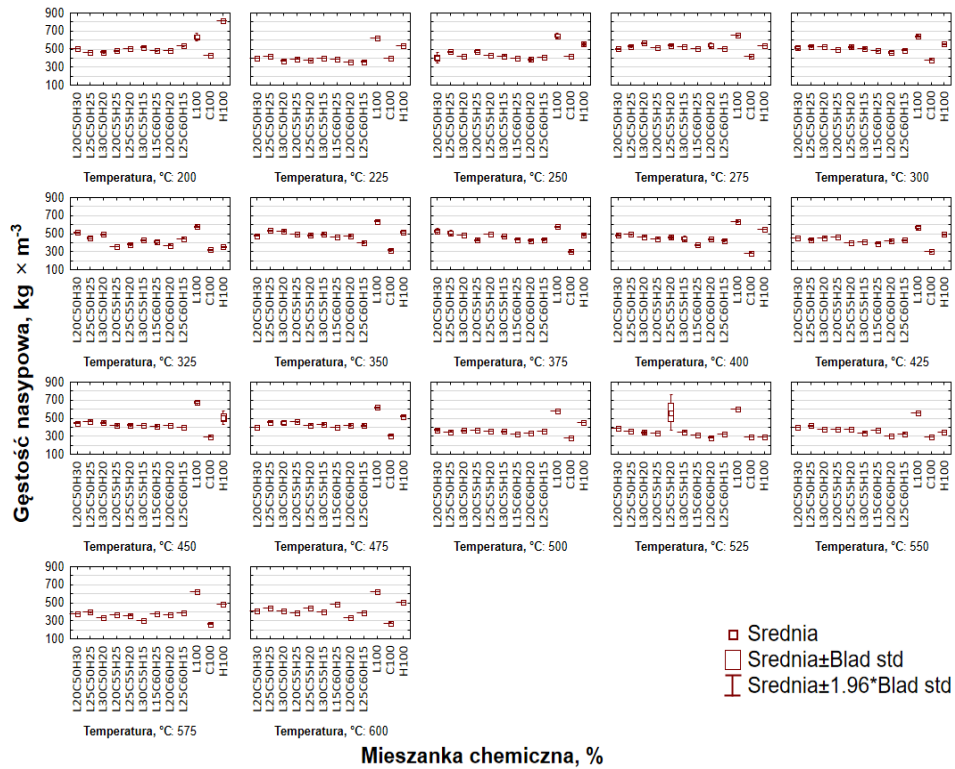
## ANEKS



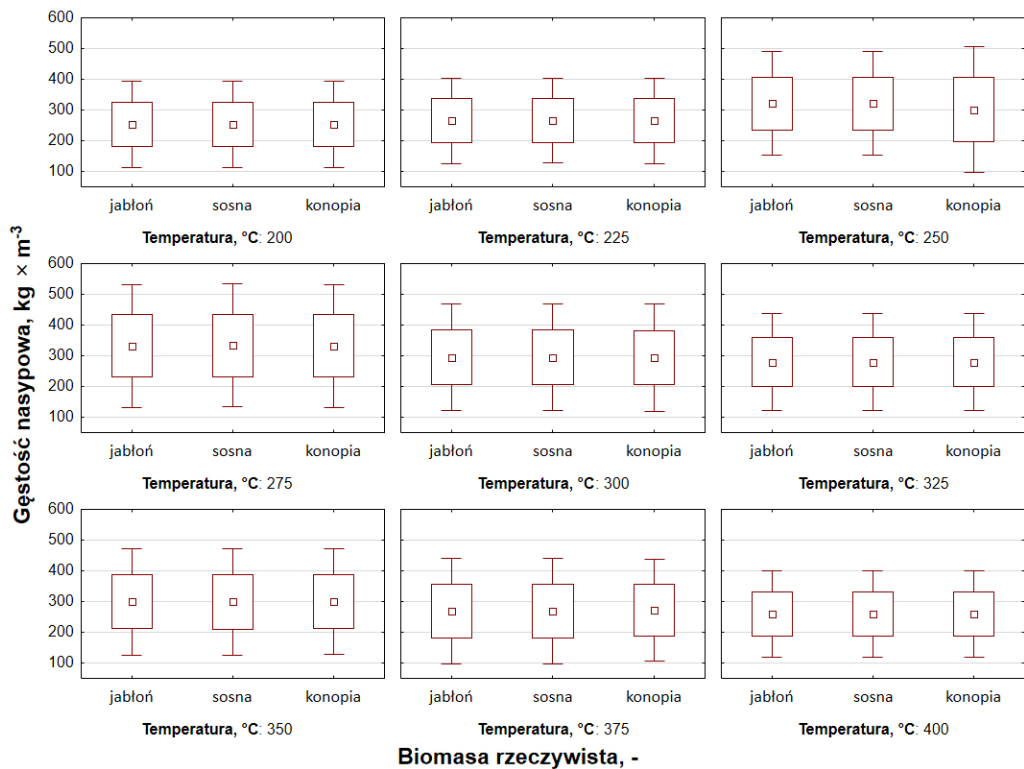
Rys.A.1. Rozrzut wyników wilgotności biowęgeli wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 600°C oraz różnej zawartości składników LCH



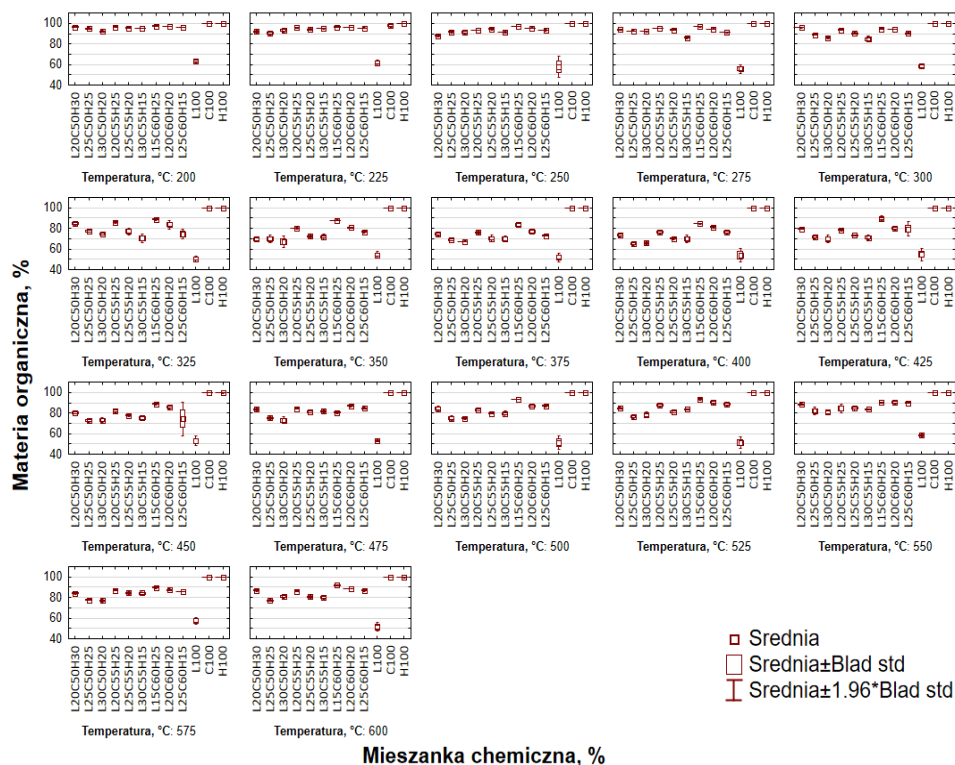
Rys.A.2. Rozrzut wyników wilgotności biowęgeli wytworzonych z biomasy rzeczywistej w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 400°C oraz różnego rodzaju biomasy



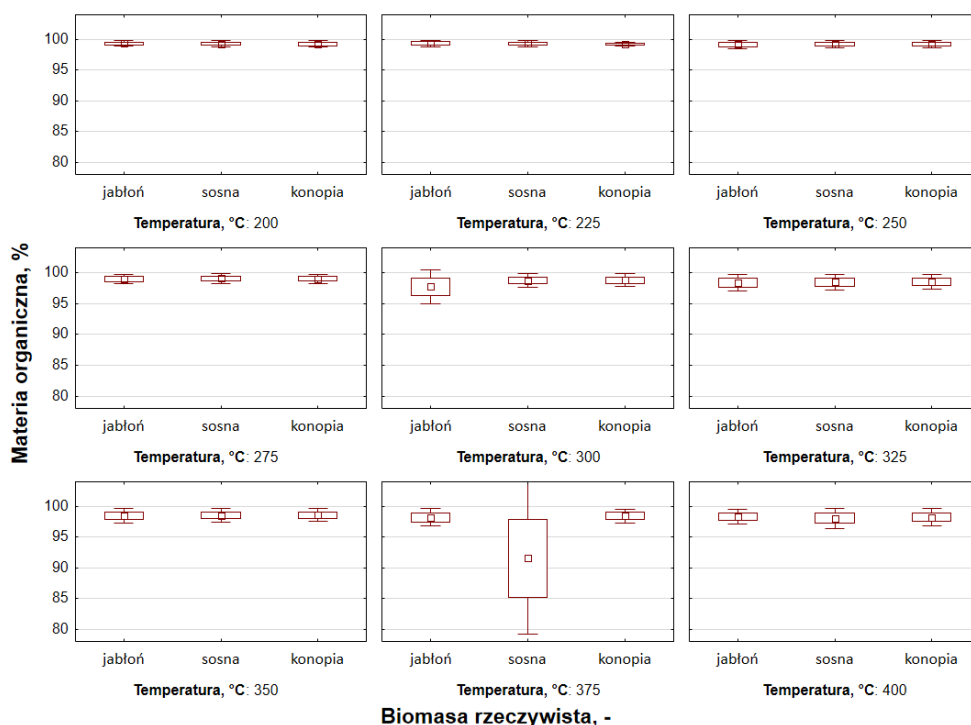
**Rys.A.3.** Rozrzut wyników gęstości nasypowej biowęgla wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 600°C oraz różnej zawartości składników LCH



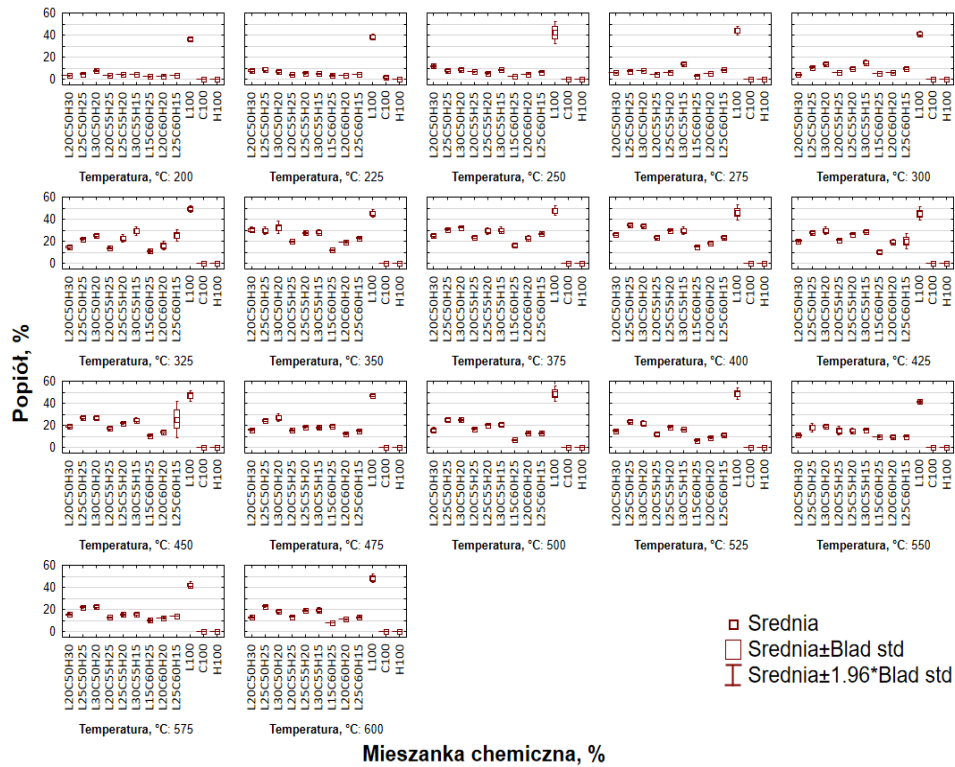
**Rys.A.4.** Rozrzut wyników gęstości nasypowej biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 400°C oraz różnego rodzaju biomasy



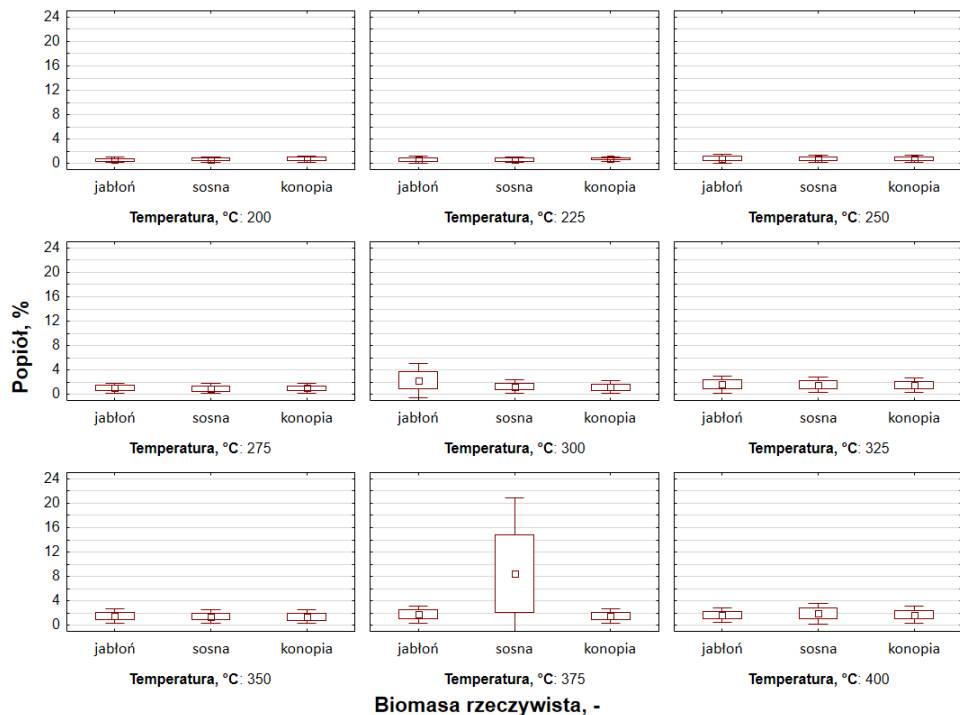
**Rys.A.5.** Rozrzut wyników zawartości materii organicznej biowęgla wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 600°C oraz różnej zawartości składników LCH



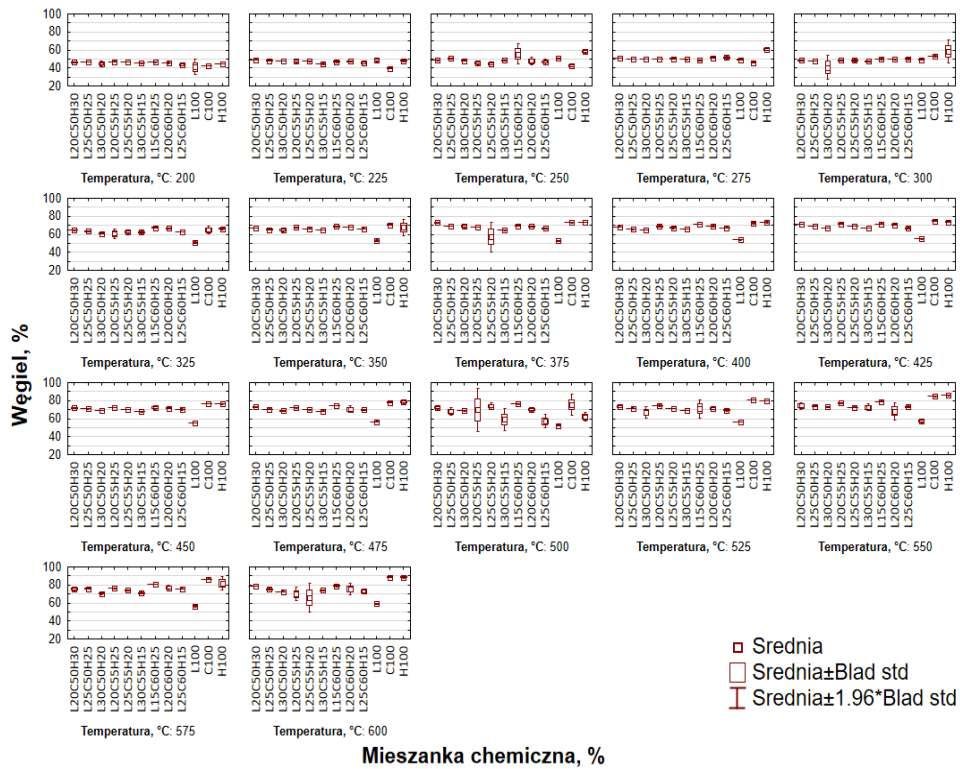
**Rys.A.6.** Rozrzut wyników zawartości materii organicznej biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 400°C oraz różnego rodzaju biomasy



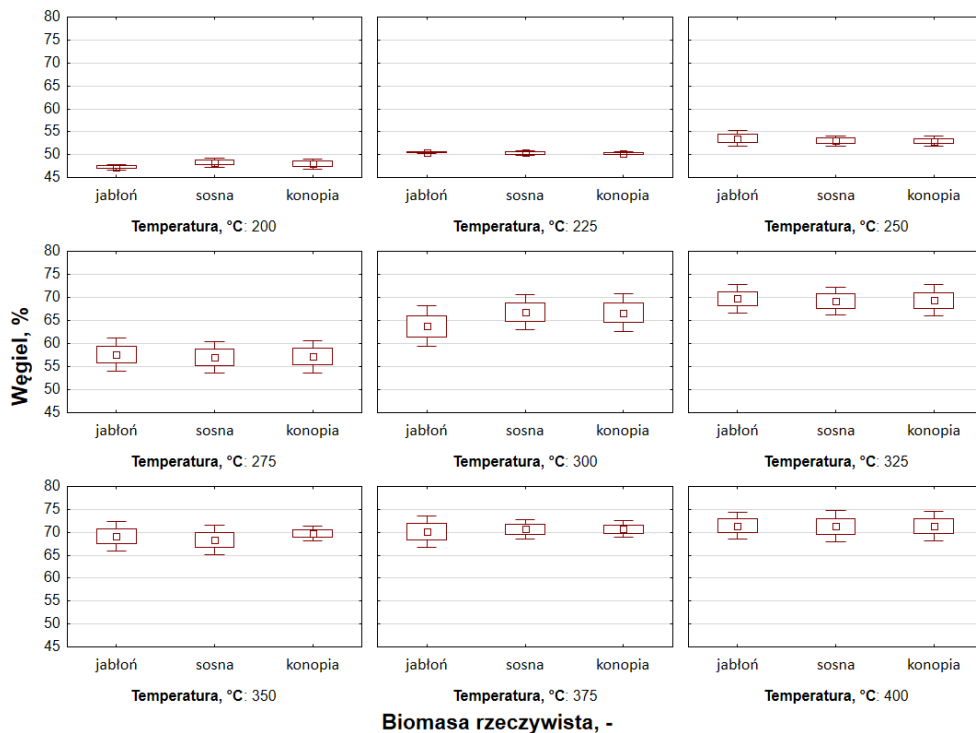
**Rys.A.7.** Rozrzut wyników zawartości popiołu biowęgla wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 600°C oraz różnej zawartości składników LCH



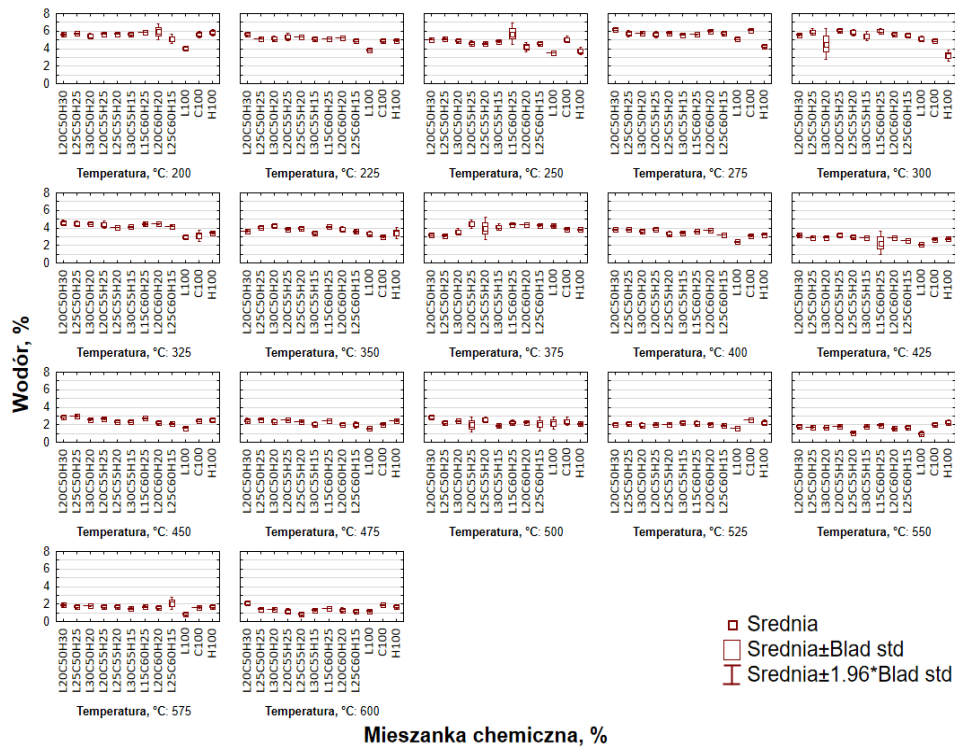
**Rys.A.8.** Rozrzut wyników zawartości popiołu biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 400°C oraz różnego rodzaju biomasy



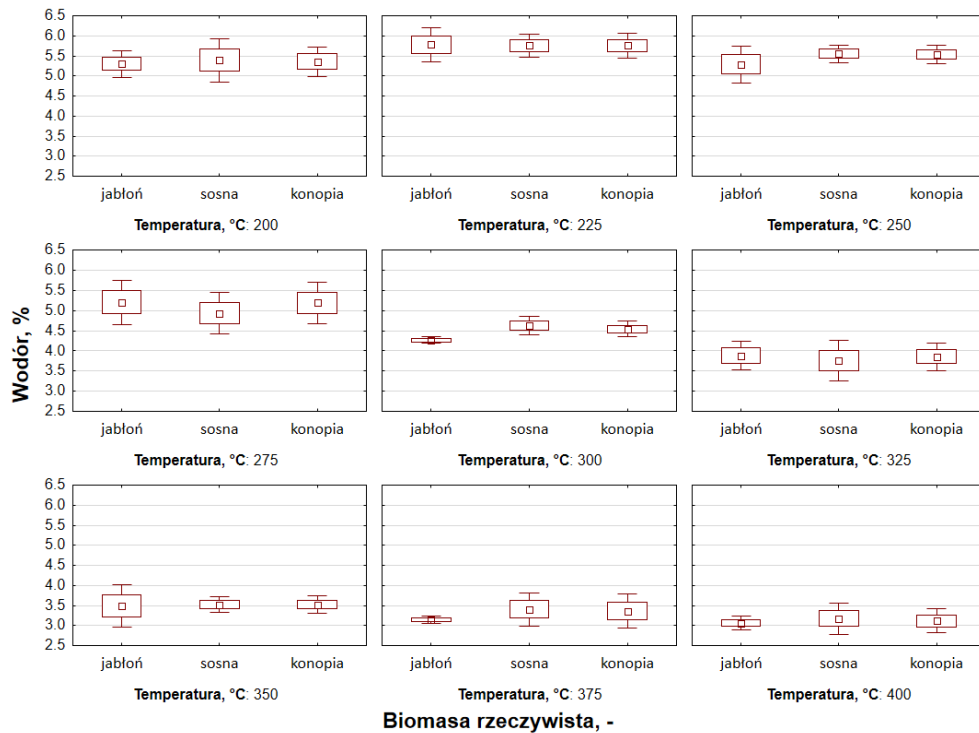
**Rys.A.9.** Rozrzut wyników zawartości węgla elementarnego w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 600°C oraz różnej zawartości składników LCH



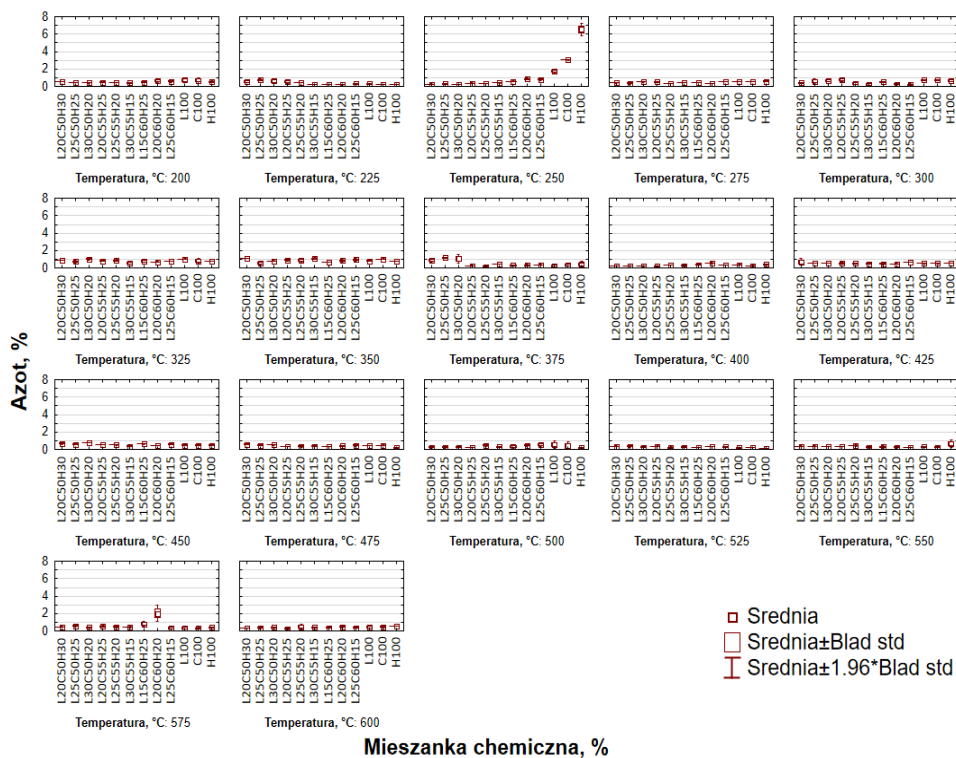
**Rys.A.10.** Rozrzut wyników wilgotności biowęgla wytworzonych z biomasy rzeczywistej w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 400°C oraz różnego rodzaju biomasy



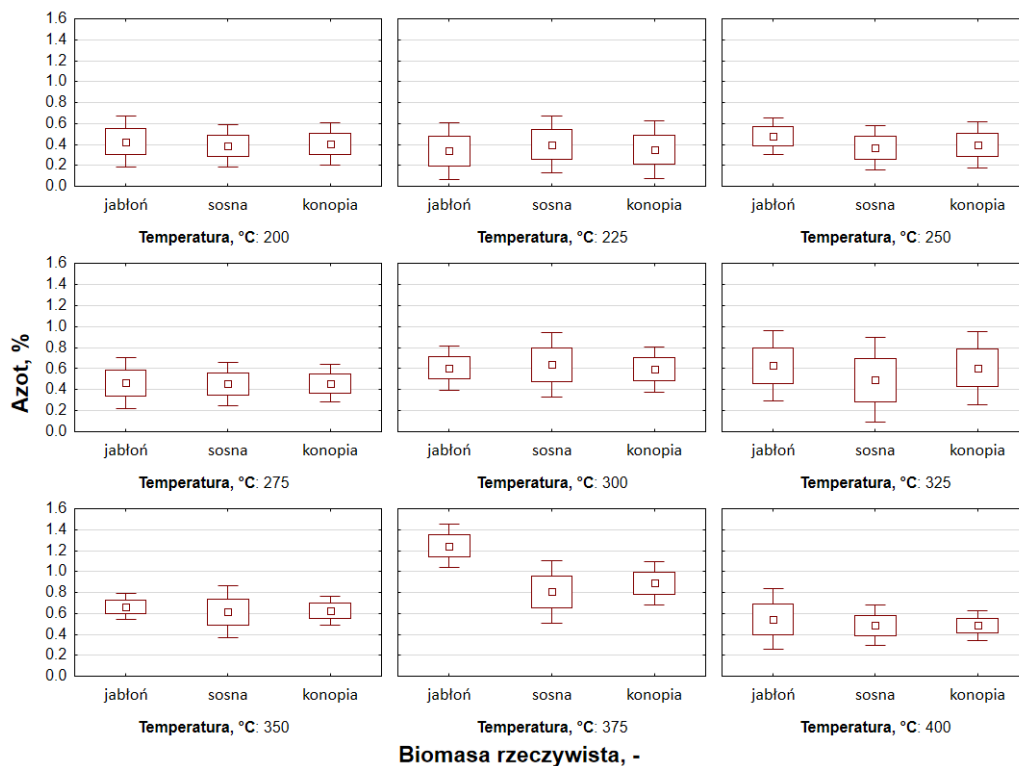
**Rys.A.11.** Rozrzut wyników zawartości wodoru w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 600°C oraz różnej zawartości składników LCH



**Rys.A.12.** Rozrzut wyników zawartości wodoru w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 400°C oraz różnego rodzaju biomasy

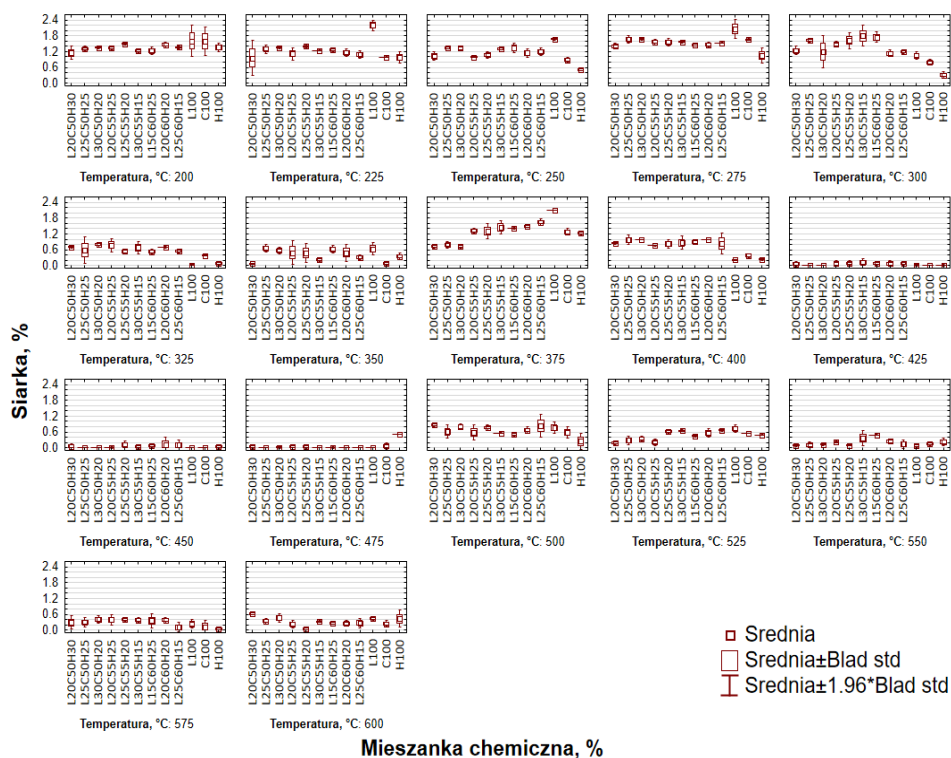


**Rys.A.13.** Rozrzut wyników zawartości azotu w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 600°C oraz różnej zawartości składników LCH

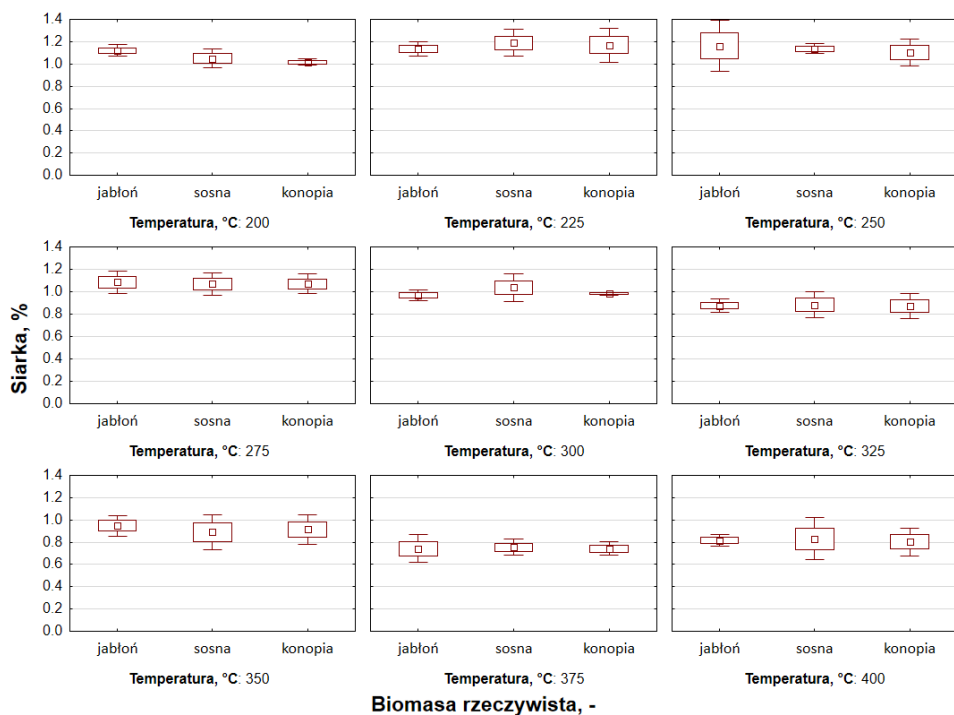


**Rys.A.14.** Rozrzut wyników zawartości azotu w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 400°C oraz różnego rodzaju biomasy



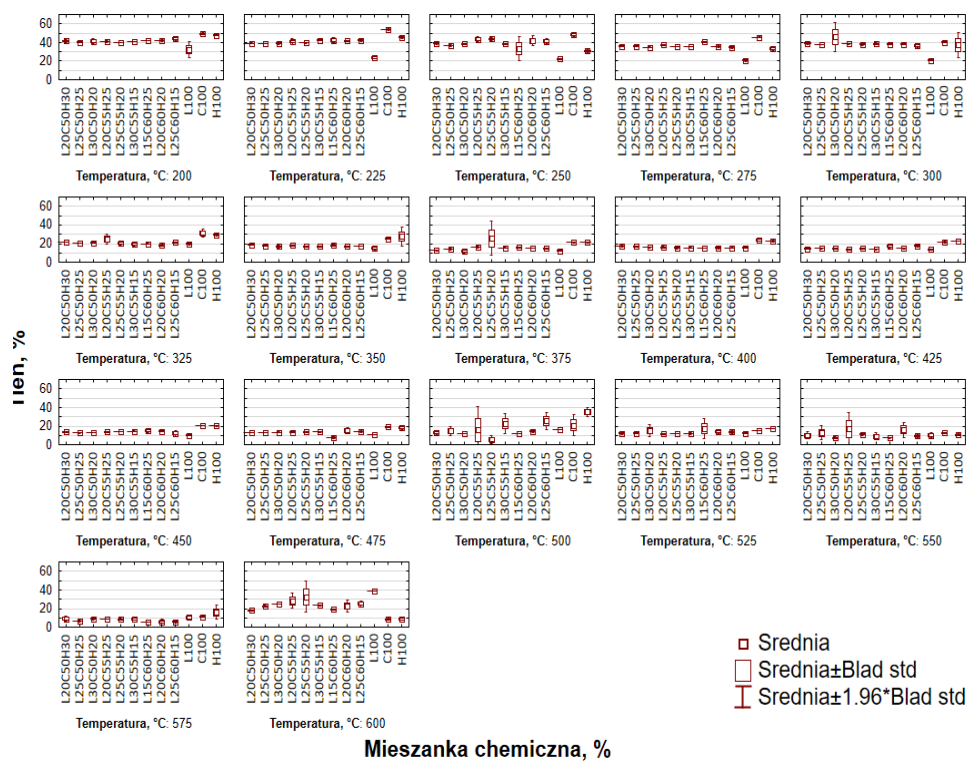


**Rys.A.15.** Rozrzut wyników zawartości siarki w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 600°C oraz różnej zawartości składników LCH

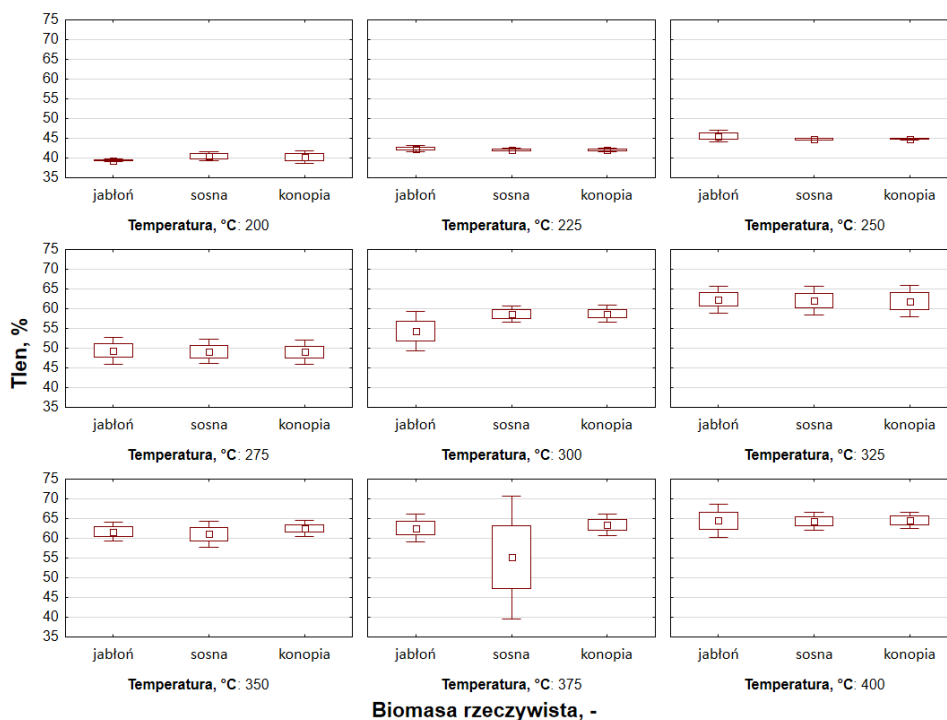


**Rys.A.16.** Rozrzut wyników zawartości siarki w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 400°C oraz różnego rodzaju biomasy

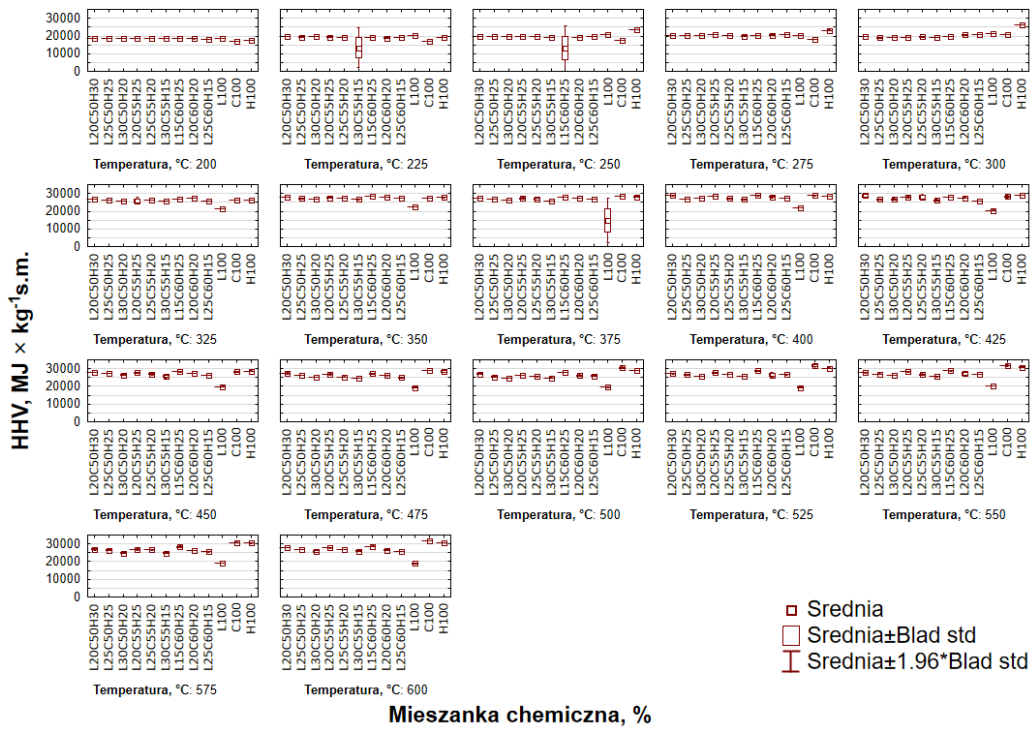




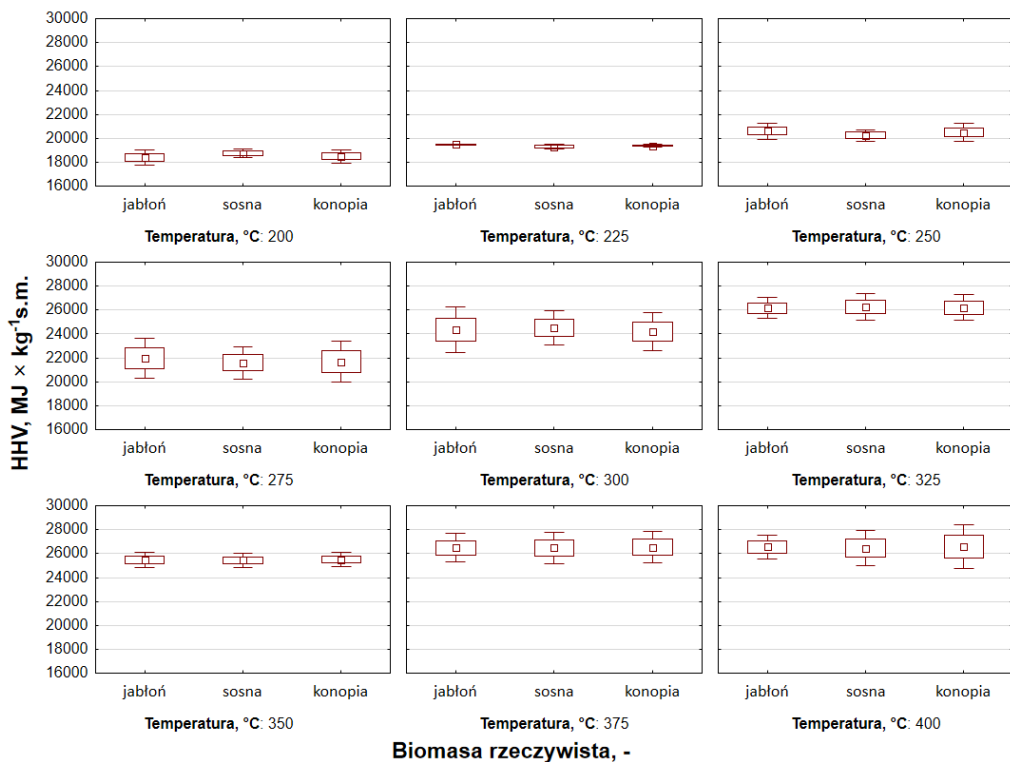
**Rys.A.17.** Rozrzut wyników zawartości tlenu w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 600°C oraz różnej zawartości składników LCH



**Rys.A.18.** Rozrzut wyników zawartości tlenu w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 400°C oraz różnego rodzaju biomasy



**Rys.A.19.** Rozrzut wyników ciepła spalania w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 600°C oraz różnej zawartości składników LCH



**Rys.A.20.** Rozrzut wyników ciepła spalania w biowęglach wytworzonych z mieszanek chemicznych w zakresie temperatur pirolizy od 200 do 400°C oraz różnego rodzaju biomasy