

Analiza składu pierwiastkowego biowęgla z wykorzystaniem spektrometrii ICP-OES i metod chemometrycznych

Analysis of the elemental composition of biochar using ICP-OES spectrometry and chemometric methods

Marek Kozak

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W pracy wykonano oznaczenia 20 pierwiastków w próbkach karbonizatów otrzymanych w wyniku pirolizy biomasy stałej pochodzenia roślinnego oraz próbki osadów ściekowych – biomasy stanowiącej uboczny produkt procesu oczyszczania ścieków. Najniższe stężenia pierwiastków oznaczono w karbonizatach biomasy roślinnej otrzymanych z trocin sosnowych, natomiast najwyższe w próbkach karbonizatów osadów ściekowych. Ten ostatni rodzaj odpadów z procesu oczyszczania ścieków zawierał największe stężenia takich składników mineralnych jak: wapień, magnez, żelazo, siarka i fosfor, lecz także metali ciężkich: chromu, miedzi, niklu, molibdenu, ołowiu, wanadu i cynku. W karbonizatach otrzymanych z materiału roślinnego w najwyższych stężeniach oznaczono: potas, wapń, magnez i fosfor – makroelementy niezbędne do prawidłowego zachowania funkcji życiowych roślin. W celu określenia prawidłowości oraz relacji występujących pomiędzy danymi pomiarowymi zastosowano metody chemometryczne. W badaniach wykorzystano analizę wiązkową (ang. *cluster analysis*), tzn. metodę grupowania badanych próbek w taki sposób, aby obiekty podobne znajdowały się w tej samej grupie. W wyniku przeprowadzenia obliczeń otrzymano cztery skupienia. Dla każdego skupienia obliczono średnie stężenia pierwiastków wchodzących w jego skład oraz sumaryczne stężenie oznaczanych pierwiastków. Skupienia te to dwa składające się z próbek jednego rodzaju i pozostałe dwa, z których każde zawierało dwie różnego rodzaju próbki. Zaobserwowano, że w przypadku próbki biomasy roślinnej (skorupy orzechów włoskich), dla których zastosowano dwa odmienne sposoby ogrzewania, próbki tego samego rodzaju zostały zaklasyfikowane do różnych skupień: pierwszego – po ogrzewaniu tradycyjnym i drugiego – po ogrzewaniu mikrofalowym. W warunkach prowadzenia procesu pirolizy z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego oznaczono badane pierwiastki w stężeniach 2–4 razy wyższych, niż gdy proces był prowadzony w tej samej temperaturze, ale z użyciem ogrzewania tradycyjnego.

Słowa kluczowe: biowęgiel, piroliza biomasy, karbonizat, spektrometria emisyjna plazmy sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES), chemometria, analiza skupień.

ABSTRACT: In this work, 20 elements were determined in samples of carbonizates obtained as a result of pyrolysis of solid biomass of plant origin as well as samples of sewage sludge, a by-product of the sewage treatment process. The lowest concentrations of elements were determined in plant biomass chars obtained from pine sawdust, whereas the highest ones in the samples of sewage sludge chars. The latter type of waste from wastewater treatment process contained the highest concentrations of such minerals as: calcium, magnesium, iron, sulfur and phosphorus, but also heavy metals: chromium, copper, nickel, molybdenum, lead, vanadium and zinc. In the pyrolysis chars obtained from plant material, the following macroelements: potassium, calcium, magnesium and phosphorus, necessary for the proper maintenance of plant vital functions, were determined at the highest concentrations. Chemometric methods were employed to determine the regularities and relationships between the measurement data. Cluster analysis, a method of grouping the tested samples in such a way that similar objects are in the same group, was used for the study. As a result of the calculations, four clusters were obtained. For each cluster, the average concentrations of the constituent elements and the total concentration of the determined elements were calculated. Among these clusters were two, consisting of samples of one type and the other two, each containing two different types of samples. It was observed that for samples of plant biomass (walnut shells) for which two different types of heating methods were used, samples of the same type were classified into different clusters: the first (traditional heating) and the second (microwave heating). Under the conditions of the pyrolysis process with the use of microwave heating, the concentrations of the tested elements were determined 2–4 times higher than when the process was carried out at the same temperature, but with the use of traditional heating.

Key words: biochar, biomass pyrolysis, char, inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES), chemometrics, cluster analysis.

Autor do korespondencji: M. Kozak, e-mail: marek.kozak@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 24.04.2023 r. Zatwierdzono do druku: 13.09.2023 r.

Wprowadzenie

Pozyskiwanie energii z biomasy – źródła odnawialnego jest jednym z celów doktryny zrównoważonego rozwoju, czyli takiego, w którym zaspokojenie potrzeb obecnego pokolenia nie ograniczy szans pokoleń przyszłych na zaspokojenie ich potrzeb. Obecnie biomasa odpadowa stanowi od 10% do 14% światowej energii pierwotnej, zgromadzonej w eksploatowanych surowcach energetycznych, źródłach alternatywnych oraz w wodach wykorzystywanych do celów energetycznych; w światowym transporcie udział biomasy jako źródła energii wynosi około 3% (Rosillo-Calle, 2016).

Biomasa była historycznie głównym źródłem energii dla ludzkości. Jednakże rozwój technologiczny spowodował silną zmianę jej tradycyjnej roli na rzecz coraz bardziej nowoczesnych sposobów pozyskiwania energii. W chwili obecnej światowy establishment wywiera coraz większy nacisk, aby biomasa stanowiła bardzo ważny składnik przyszłych scenariuszy energetycznych, choć istnieje znaczna różnica zdań co do jej obecnego i potencjalnego przyszłego zagospodarowania (Rosillo-Calle, 2016).

Jednym z produktów powstających w wyniku rozkładu biomasy w warunkach ograniczonego dostępu tlenu jest biowęgiel. Jak sama nazwa wskazuje, jest to materiał bogaty w węgiel pierwiastkowy. Otrzymuje się go z różnych rodzajów biomasy: drzewnej, zielnej, owocowej i mieszanej (stanowiącej zbiór wszystkich wymienionych wcześniej rodzajów) (Burnus i Markiewicz, 2022). Produkcja biowęgla może odbywać się z zastosowaniem szeregu procesów, takich jak: powolna i szybka piroliza, piroliza wspomagana mikrofalami, hydrotermalna karbonizacja, zgazowanie, karbonizacja błyskawiczna oraz toryfikacja (termochemiczne przetwarzanie biomasy w temperaturze od 200°C do 300°C) (Kostas et al., 2020; Wu et al., 2021; Al-Rumaihi et al., 2022). Biowęgiel jest heterogeniczną mieszaniną, w skład której wchodzi zarówno amorficzne mniej zwęglone frakcje, jak i mikrokryształiczne struktury aromatyczne przypominające grafit. Posiada on szczególne właściwości, takie jak dobrze rozwinięta porowatość, dużą powierzchnię właściwą, liczne powierzchniowe grupy funkcyjne oraz dużą zawartość składników mineralnych.

Składniki mineralne, takie jak: Fe, Ca, K i Na, obecne w biomacie poddawanej procesowi beztlenowego gnicia wpływają na produkcję metanu. Znajomość stężenia składników mineralnych w biowęgla może decydować o jego zastosowaniu. Jedną z technik analizy pierwiastkowej, mogącą być szczególnie przydatną w badaniach biowęgla, jest spektrometria emisyjna plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Jest to szybka i czuła metoda analizy wielopierwiastkowej, pozwalająca równocześnie oznaczyć około 70 pierwiastków. Duża liczba danych pomiarowych otrzymywanych w analizie techniką

ICP-OES wymaga najczęściej zastosowania metod chemometrycznych w celu odpowiedniego opracowania wyników pod kątem pozyskania cennych informacji o badanych obiektach i relacjach zachodzących pomiędzy nimi. Do najczęściej stosowanych narzędzi chemometrycznych w badaniach produktów pirolizy należą: hierarchiczna analiza skupień, analiza głównych składowych, analiza dyskryminacyjna, analiza czynnikowa, wielokrotna regresja liniowa i sztuczne sieci neuronowe.

Przykładowo, metody chemometryczne zostały wykorzystane do badań kinetyki procesu pirolizy węgla (Khare et al., 2011) oraz jego produktów w układzie stanowiącym połączenie online dwuwymiarowej chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GCxGC/MS) (Yin et al., 2021). Uzyskane wyniki z analizy chromatograficznej wykorzystano do przeprowadzenia obliczeń metodami chemometrycznymi – analizą skupień i głównych składowych. Za pomocą tych metod pokazano korelacje pomiędzy produktami pirolizy, pogrupowano produkty oraz przeprowadzono charakterystykę węgla stanowiącego substrat procesu. Reyes-Rivera (2022) połączył online aparat do pirolizy z chromatografem gazowym GC/MS do badania produktów pirolizy lignocelulozy. Wyniki analiz posłużyły do obróbki danych metodami chemometrycznymi w celu wnioskowania o właściwościach materiałów w zależności od ich składu chemicznego.

Aparatura i materiały do badań

Spektrometr ICP-OES

Wszystkie pomiary wykonano z wykorzystaniem równoczesnego spektrometru ICP-OES Spectro Arcos SOP (SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Niemcy) z boczną obserwacją plazmy. Spektrometr Arcos SOP posiada układ optyczny typu Paschen–Runge z trzema holograficznymi siatkami dyfrakcyjnymi oraz 32 detektorami liniowymi CCD (ang. *charge-coupled device*) umieszczonymi na okręgu Rowlanda. System pozwala uzyskać pełne pokrycie liniami pierwszego rzędu całego zakresu długości fali od 130 nm do 770 nm.

Badania prowadzono po odpowiednim przygotowaniu spektrometru do pomiarów, doborze układu wprowadzania próbki do plazmy oraz zadaniu parametrów pracy spektrometru. Warunki, w których przeprowadzono oznaczanie pierwiastków, przedstawiono w tabeli 1.

Reaktor mikrofalowy

Mineralizację próbek prowadzono w reaktorze mikrofalowym Magnum II (Ertec, Polska), który jest urządzeniem laboratoryjnym przeznaczonym do syntezy chemicznej lub do rozkładu próbek na mokro w układzie zamkniętym z udziałem energii mikrofalowej. Procesy zachodzące w reaktorze

Tabela 1. Warunki wykonywania oznaczeń techniką ICP-OES**Table 1.** Conditions for performing determinations using the ICP- OES technique

Spektrometr ICP-OES Spectro Arcos SOP	
Moc generatora	1400 W
Przepływ gazu chłodzącego	12,5 l/min
Przepływ gazu pomocniczego	0,70 l/min
Przepływ gazu przez rozpylacz	1,0 l/min
Palnik	rozbierny, wtryskiwacz, śr. wewnętrzna 1,8 mm (Glass Expansion, Australia)
Rozpylacz	MiraMist (Burgener Research Inc., Kanada)
Komora mgielna	podwójna, typu Scott
Prędkość dostarczania próbki do rozpylacza	2,2 ml/min
Czas integracji sygnału	28 s

ciśnieniowym z udziałem energii mikrofalowej są zautomatyzowane i na bieżąco kontrolowane przez odpowiednie oprogramowanie. Kontroli podlegają m.in. ciśnienie, temperatura w naczyniu reakcyjnym oraz moc odbita. W reaktorze Magnum II stosuje się naczynie ciśnieniowe o pojemności 108 ml wykonane z fluoropolimeru TFM™ PTFE (Berghof, Niemcy). Do mineralizacji wykorzystano kwas azotowy(V) stężony, oczyszczony w aparacie kwarcowym do destylacji poniżej temperatury wrzenia, stosując jako wyjściowy kwas azotowy(V) cz.d.a. (POCH). Mineralizowano próbki o masie od około 0,4 g do około 0,7 g. Do każdego naczynia reakcyjnego dodawano 6 ml stężonego kwasu azotowego(V). W programie sterującym pracą mineralizatora przyjęto procedurę rozkładu składającą się z jednego etapu trwającego 20 minut, z wykorzystaniem 100% mocy generatora mikrofal – zadaną moc ustala się w procentach i może ona stanowić część lub całość mocy całkowitej, wynoszącej 600 W. Pozostałe zadane parametry to maksymalna temperatura i ciśnienie, które wyniosły odpowiednio 300°C i 45 barów. Mineralizator przeprowadza rozkład, kontrolując poszczególne parametry zadane przez użytkownika reaktora.

Do mineralizacji wykorzystano produkty stałe pirolizy biomasy – karbonizaty, które otrzymano z następujących substratów: skorup orzechów włoskich (kod próbki OR), słomy pszenżyta (SA), trocin sosnowych (TR), łusek ziaren słonecznika (SK) oraz osadów ściekowych stanowiących uboczny produkt procesu oczyszczania ścieków (OS). Karbonizaty otrzymywano w reaktorze ogrzewanym w sposób klasyczny lub z wykorzystaniem mikrofal (M) w temperaturach docelowych procesu: 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C i 650°C.

Wzorcowanie oznaczeń wykonano na bazie wielopierwiastkowego roztworu podstawowego Common & Transition (Ag,

Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, V, Zn w stężeniu 100 mg/l, Ca, K, Mg, Na w stężeniu 1000 mg/l) w 5% HNO₃ i 0,2% HF (LGC Standards, USA).

Wszystkie roztwory przygotowywano, stosując wodę zdeminiaralizowaną o przewodności elektrolitycznej właściwej 0,055 µS/cm.

Oznaczenie pierwiastków w próbkach karbonizatów techniką ICP-OES

Zmineralizowane próbki karbonizatów przenoszono ilościowo do kolb pomiarowych z tworzywa PMP o pojemności 100 ml i rozcieńczano wodą zdeminiaralizowaną do kreski. Wielopierwiastkowe roztwory wzorcowe do kalibracji przygotowano także w kolbach z tworzywa PMP, zakwaszając odpowiednio kwasem azotowym(V). Oznaczenie 20 pierwiastków w 26 próbkach karbonizatów przeprowadzono w warunkach przedstawionych w tabeli 1, a wyniki oznaczeń zebrano w tabeli 2.

Oznaczone w badanych próbkach pierwiastki występowały w największych stężeniach w karbonizatach osadów ściekowych (OS). Jedynym wyjątkiem był potas, którego najwyższe stężenia odnotowano w próbkach karbonizatów otrzymanych ze skorup orzechów włoskich i łusek ziaren słonecznika. W karbonizatach wytworzonych z materiału pochodzenia roślinnego w największym stężeniu oznaczono: potas, wapń, magnez, fosfor, żelazo i siarkę, natomiast pozostałe wytypowane pierwiastki znajdowały się w stężeniach od kilku do około 250 mg/kg albo poniżej granicy stosowalności użytej metody analitycznej.

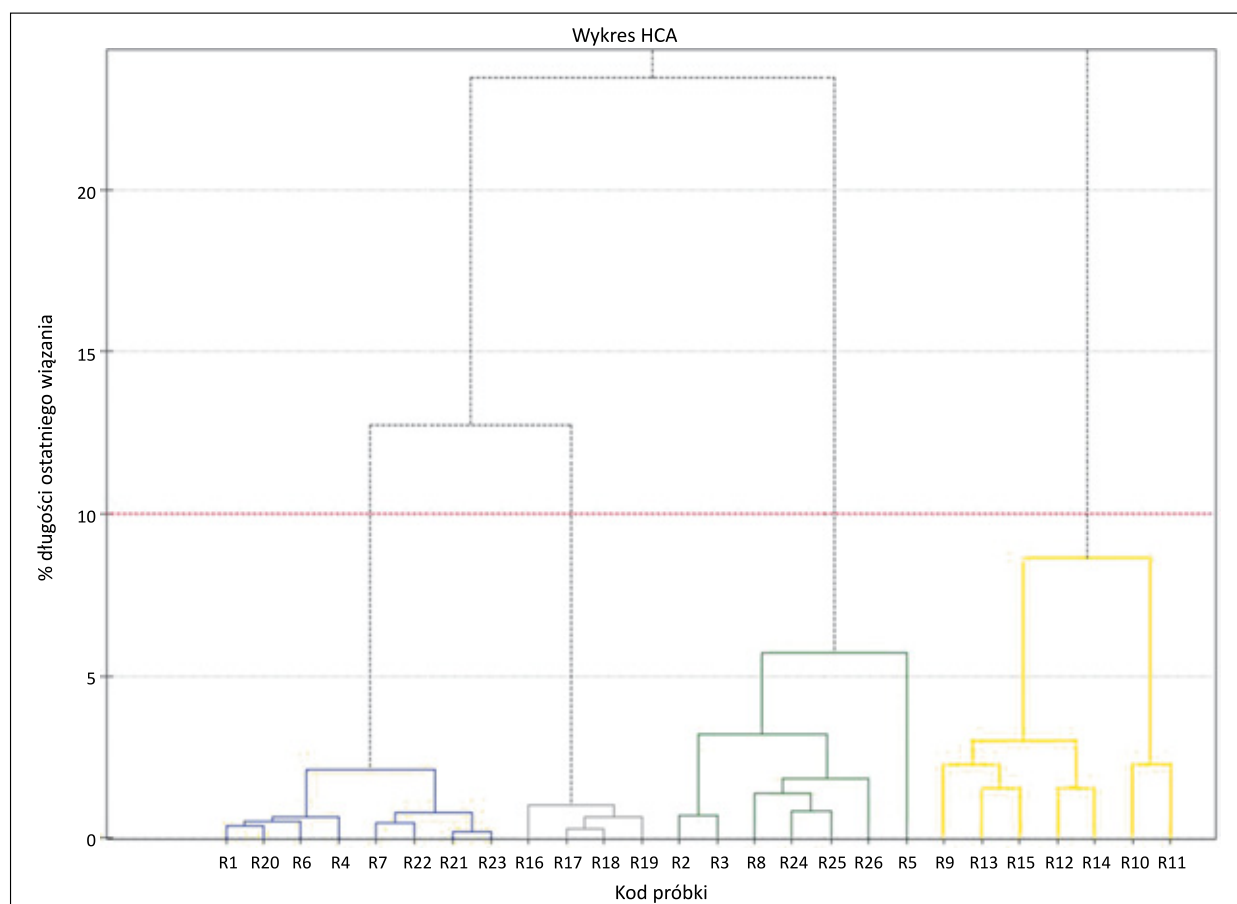
Do statystycznej obróbki wyników zastosowano oprogramowanie obliczeniowe PQStat wersja 1.6.2 (PQStat Software, Polska). Wykorzystano metodę stosowaną do analizy danych wielowymiarowych – analizę wiązkową (ang. *cluster analysis*), która klasyfikuje obiekty (badane próbki) do grup w taki sposób, aby obiekty podobne znajdowały się w tej samej grupie. Grupowane obiekty – próbki charakteryzowały stężenia pierwiastków wchodzących w ich skład.

Do obliczeń chemometrycznych zastosowano wyniki oznaczeń pierwiastków dla 26 próbek karbonizatów. Spośród badanych pierwiastków wykorzystano stężenia tylko tych, które występowały w największych stężeniach. Wytypowano następujące pierwiastki: P, Ca, K, S, Mg i Fe. Do grupy tej dołączono bar, który nie należy do pierwiastków występujących w tak dużym stężeniu jak wytypowane pierwiastki, jednakże charakteryzuje się liniami analitycznymi o bardzo dobrej czułości.

Efekt grupowania z zastosowaniem metody Warda do łączenia skupień przedstawiono na diagramie wiązkowym

Tabela 2. Wyniki oznaczeń pierwiastków w próbkach karbonizatów; C – stężenie pierwiastków wyrażone w mg/kg lub %(m/m)
Table 2. Results of determination of elements in biochar samples; C – concentration of elements expressed in mg/kg or %(m/m)

Nazwa	C [%]										C [mg/kg]										C [%]					C [mg/kg]													
	Ca	K	Mg	Fe	S	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo	Ni	P	Pb	Sb	Sr	V	Zn	Ca	K	Mg	Fe	S	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo	Ni	P	Pb	Sb	Sr	V
OR 350	0,150	0,676	0,0200	0,024	172	4,56	<0,5	<0,5	<2,0	46,80	7,04	<1,0	<5,00	36,60	0,030	<5,0	<5,0	0,020	<1,0	24,9																			
OR 350M	0,487	1,570	0,0690	0,014	212	7,97	<0,5	<0,5	<2,0	3,15	10,40	<1,0	<5,00	3,70	0,092	<5,0	<5,0	0,053	<1,0	19,8																			
OR 400M	0,394	1,430	0,0460	0,006	296	5,97	<0,5	<0,5	<2,0	2,21	10,80	<1,0	<5,00	2,21	0,070	<5,0	<5,0	0,032	<1,0	13,9																			
OR 450	0,163	0,631	0,0220	0,013	160	3,89	<0,5	<0,5	<2,0	16,20	17,00	<1,0	<5,00	12,10	0,029	<5,0	<5,0	0,012	<1,0	14,7																			
OR 450M	0,736	2,200	0,1180	0,076	324	13,40	<0,5	<0,5	<2,0	95,60	27,60	<1,0	<5,00	45,50	0,173	<5,0	<5,0	0,070	<1,0	41,1																			
OR 500	0,182	0,772	0,0270	0,027	171	4,16	<0,5	<0,5	<2,0	21,40	30,90	<1,0	<5,00	40,30	0,040	<5,0	<5,0	0,012	<1,0	22,8																			
OR 600	0,239	0,904	0,0310	0,038	156	4,82	<0,5	<0,5	<2,0	43,20	26,50	<1,0	<5,00	126,00	0,041	<5,0	<5,0	0,019	<1,0	16,4																			
OR 650	0,312	1,200	0,0420	0,036	140	5,27	<0,5	<0,5	<2,0	70,10	31,40	<1,0	<5,00	42,60	0,060	<5,0	<5,0	0,027	<1,0	16,6																			
OS 350M	5,490	0,561	2,1600	0,215	5870	285,00	<0,5	<0,5	33,6	1910,00	375,00	4,70	160,00	1080,00	2,760	59,5	<5,0	0,678	23,6	1640,0																			
OS 400M	6,460	0,650	2,6100	0,170	4470	336,00	<0,5	<0,5	14,5	66,40	413,00	5,49	3,16	37,90	3,830	70,9	<5,0	0,706	18,8	1950,0																			
OS 450M	6,480	0,659	2,1300	0,233	3970	330,00	<0,5	<0,5	14,7	121,00	416,00	4,97	7,73	75,30	3,550	67,9	<5,0	0,628	17,3	1920,0																			
OS 500	4,100	0,433	1,5300	0,222	8020	216,00	<0,5	<0,5	12,7	263,00	278,00	2,03	24,10	163,00	2,440	46,1	<5,0	0,402	14,6	1280,0																			
OS 550	4,880	0,528	1,8200	0,244	8450	261,00	<0,5	<0,5	132	207,00	333,00	4,24	18,90	123,00	2,930	53,6	<5,0	0,594	15,9	1520,0																			
OS 600	4,360	0,465	1,6300	0,175	7990	236,00	<0,5	<0,5	13,1	241,00	294,00	3,31	23,90	143,00	2,610	48,4	<5,0	0,536	14,6	1350,0																			
OS 650	4,990	0,486	1,7700	0,210	7030	259,00	<0,5	<0,5	12,1	125,00	324,00	3,47	10,10	67,50	2,910	55,5	<5,0	0,547	15,2	1500,0																			
TR 500	0,234	0,249	0,0410	0,035	186	21,60	<0,5	<0,5	<2,0	34,00	67,30	<1,0	<5,00	64,40	0,023	<5,0	<5,0	0,044	<1,0	41,3																			
TR 550	0,149	0,092	0,0200	0,034	222	24,30	<0,5	<0,5	<2,0	55,60	25,60	<1,0	<5,00	79,10	0,016	<5,0	<5,0	0,017	<1,0	37,4																			
TR 600	0,201	0,080	0,0230	0,033	112	36,10	<0,5	<0,5	<2,0	66,60	22,90	<1,0	<5,00	56,30	0,012	<5,0	<5,0	0,029	<1,0	37,9																			
TR 650	0,244	0,108	0,0300	0,049	103	44,90	<0,5	<0,5	<2,0	99,70	36,40	<1,0	<5,00	149,00	0,011	<5,0	<5,0	0,050	<1,0	35,1																			
SA 500	0,194	0,673	0,0720	0,030	342	14,30	<0,5	<0,5	<2,0	40,70	19,80	<1,0	<5,00	78,90	0,112	<5,0	<5,0	0,013	<1,0	21,5																			
SA 550	0,237	0,766	0,0840	0,035	369	16,60	<0,5	<0,5	<2,0	42,70	16,00	<1,0	<5,00	36,90	0,132	<5,0	<5,0	0,018	<1,0	23,6																			
SA 600	0,247	0,869	0,0933	0,045	410	17,10	<0,5	<0,5	<2,0	65,40	21,00	<1,0	<5,00	31,00	0,148	<5,0	<5,0	0,018	<1,0	29,3																			
SA 650	0,253	0,814	0,0878	0,035	377	18,40	<0,5	<0,5	<2,0	32,50	17,70	<1,0	<5,00	19,20	0,135	<5,0	<5,0	0,014	<1,0	29,4																			
SK 500	0,707	1,450	0,2890	0,052	795	6,80	<0,5	<0,5	<2,0	32,30	181,00	<1,0	<5,00	28,90	0,112	<5,0	<5,0	0,065	<1,0	95,4																			
SK 600	0,596	1,270	0,2534	0,052	629	4,13	<0,5	<0,5	<2,0	50,00	264,00	<1,0	<5,00	38,40	0,083	<5,0	<5,0	0,070	<1,0	96,8																			
SK 650	0,666	1,320	0,2730	0,096	685	4,77	<0,5	<0,5	<2,0	92,50	198,00	<1,0	<5,00	128,00	0,093	<5,0	<5,0	0,101	<1,0	59,8																			



Rysunek 1. Dendrogram otrzymany na podstawie wyników analizy zawartości: P, Ca, K, S, Mg, Fe i Ba dla 26 próbek; R1 do R26 – kody próbek przyjęte do analizy skupień; HCA – hierarchiczna analiza skupień

Figure 1. Dendrogram obtained based on the analytical results of the content: P, Ca, K, S, Mg, Fe and Ba for 26 samples; R1 to R26 – sample codes adopted for cluster analysis; HCA – hierarchical cluster analysis

(dendrogramie) na rysunku 1, wykorzystując do obliczeń dane znajdujące się w tabeli 2. Na przedstawionym dendrogramie można prześledzić tworzenie się poszczególnych skupień, poczynając od dołu wykresu, gdzie próbki stanowią oddzielne, niepowiązane z sobą obiekty. Następnie, postępując w górę dendrogramu, obiekty tworzą skupienia aż do momentu, gdy wszystkie obiekty zostają ze sobą połączone – ostatnie wiązanie. Jest to najdłuższe wiązanie, któremu przypisano

wartość 100%. Miejsce „odcięcia”, tzn. 10% długości ostatniego wiązania, przyjęto arbitralnie, mając na uwadze charakter badanych próbek. Dla tej wartości odcięcia uzyskano cztery skupienia. Dla każdej z grup (skupienia) obliczono średnie stężenia pierwiastków wchodzących w skład danej grupy oraz sumaryczne stężenie oznaczonych pierwiastków (tabela 3).

Otrzymano cztery skupienia – dwa składające się z próbek jednego rodzaju i pozostałe dwa składające się z próbek różnego

Tabela 3. Wyniki oznaczeń pierwiastków pogrupowane na podstawie analizy skupień; Skp – skupienie, R – kody próbek przyjęte w analizie statystycznej; Σ – suma stężeń średnich

Table 3. Results of determination of elements grouping based on cluster analysis; Skp – cluster, R – sample codes adopted in statistical analysis; Σ – sum of average concentrations

Próbka	R	Pierwiastek, stężenie							Skp
		Ca	K	Mg	Fe	S	Ba	P	
		[%(m/m)]	[%(m/m)]	[%(m/m)]	[%(m/m)]	[mg/kg]	[mg/kg]	[%(m/m)]	
OR 350	R1	0,150	0,676	0,020	0,024	172,000	4,560	0,030	1
OR 450	R4	0,163	0,631	0,022	0,013	160,000	3,890	0,092	1
OR 500	R6	0,182	0,772	0,027	0,027	171,000	4,160	0,040	1
OR 600	R7	0,239	0,904	0,031	0,038	156,000	4,820	0,041	1
SA 500	R20	0,194	0,673	0,072	0,030	342,000	14,300	0,112	1

cd. Tabela 3/cont. Table 3

Próbka	R	Pierwiastek, stężenie							Skp
		Ca	K	Mg	Fe	S	Ba	P	
		[%(<i>m/m</i>)]	[%(<i>m/m</i>)]	[%(<i>m/m</i>)]	[%(<i>m/m</i>)]	[mg/kg]	[mg/kg]	[%(<i>m/m</i>)]	
SA 550	R21	0,237	0,766	0,084	0,035	369,000	16,600	0,132	1
SA 600	R22	0,247	0,869	0,093	0,045	410,000	17,100	0,148	1
SA 650	R23	0,253	0,810	0,088	0,035	377,000	18,500	0,135	1
Średnia [%(<i>m/m</i>)]		0,208	0,763	0,055	0,031	0,027	0,001	0,091	Σ 1,175
OR 350M	R2	0,487	1,570	0,069	0,014	212,000	7,970	0,092	2
OR 400M	R3	0,394	1,430	0,046	0,007	296,000	5,970	0,070	2
OR 450M	R5	0,736	2,200	0,118	0,076	324,000	13,400	0,173	2
OR 650	R8	0,312	1,200	0,042	0,036	140,000	5,270	0,060	2
SK 500	R24	0,707	1,450	0,289	0,052	795,000	6,800	0,112	2
SK 600	R25	0,596	1,270	0,253	0,052	629,000	4,130	0,083	2
SK 650	R26	0,666	1,320	0,273	0,098	685,000	4,770	0,093	2
Średnia [%(<i>m/m</i>)]		0,557	1,492	0,156	0,047	0,044	0,001	0,098	Σ 2,394
OS 350M	R9	5,490	0,561	2,160	0,215	5870,000	285,000	2,760	3
OS 400M	R10	6,460	0,650	2,610	0,170	4470,000	336,000	3,830	3
OS 450M	R11	6,480	0,659	2,130	0,233	3970,000	330,000	3,550	3
OS 500	R12	4,100	0,433	1,530	0,222	8020,000	216,000	2,440	3
OS 550	R13	4,880	0,528	1,820	0,244	8450,000	261,000	2,930	3
OS 600	R14	4,380	0,465	1,630	0,175	7990,000	236,000	2,610	3
OS 650	R15	4,990	0,486	1,770	0,210	7030,000	259,000	2,910	3
Średnia [%(<i>m/m</i>)]		5,250	0,540	1,949	0,210	0,654	0,027	3,002	Σ 11,636
TR 500	R16	0,234	0,249	0,041	0,035	186,000	21,600	0,023	4
TR 550	R17	0,149	0,092	0,020	0,034	222,000	24,300	0,016	4
TR 600	R18	0,201	0,080	0,023	0,033	112,000	36,100	0,012	4
TR 650	R19	0,244	0,108	0,030	0,049	103,000	44,900	0,011	4
Średnia [%(<i>m/m</i>)]		0,207	0,132	0,029	0,038	0,016	0,003	0,016	Σ 0,440

rodzaju. Skupienie jednego rodzaju próbek utworzone zostało przez próbki osadów ściekowych (OS) – trzecia grupa, dla której sumaryczne stężenie badanych pierwiastków było największe, oraz przez próbki trocin sosnowych (TR) – czwarta grupa, charakteryzująca się najmniejszym sumarycznym stężeniem. Grupy utworzone z próbek różnego rodzaju to skupienia 1 i 2. W pierwszej grupie sumaryczne stężenie oznaczanych pierwiastków wynosiło 1,18%, natomiast w drugiej grupie było dwukrotnie większe, tj. 2,39%. Do skupień 1 i 2 należały próbki tego samego rodzaju – skorupy orzechów włoskich. Dla tego materiału przeprowadzono pirolizę, również z ogrzewaniem mikrofalowym. W przypadku ogrzewania mikrofalowego oznaczono pierwiastki w wyższych stężeniach w stosunku do sytuacji, gdy proces prowadzony był w tej samej temperaturze, ale z ogrzewaniem „tradycyjnym” (próbki: OR 350 i OR 350M oraz OR 450 i OR 450M). Zmiana sposobu ogrzewania z „tradycyjnego” na mikrofalowy spowodowała, przy tej samej temperaturze prowadzenia procesu, około 2–4-krotne zwiększenie stężenia badanych pierwiastków w próbkach.

Podsumowanie

W pracy wykonano oznaczenia 20 pierwiastków w próbkach karbonizatów otrzymanych w wyniku pirolizy biomasy stałej pochodzenia roślinnego oraz próbki osadów ściekowych. Najmniejsze stężenia pierwiastków oznaczono w karbonizatach biomasy roślinnej uzyskanych z trocin sosnowych, natomiast największe – w próbkach karbonizatów osadów ściekowych. Ten rodzaj odpadów z procesu oczyszczania ścieków zawierał największe stężenia składników mineralnych, tj. wapnia, magnezu, żelaza, siarki i fosforu, lecz także metali ciężkich: chromu, miedzi, niklu, molibdenu, ołowiu, wanadu cynku. W karbonizatach otrzymanych z materiału roślinnego w największym stężeniu oznaczono: potas, wapń, magnez i fosfor.

W wyniku przeprowadzenia analiz 26 próbek karbonizatów, w których oznaczano 20 pierwiastków, uzyskano na tyle dużą wyjściową bazę danych, aby zastosować metody chemometryczne do poszukiwania prawidłowości oraz relacji

występujących pomiędzy danymi pomiarowymi. W badaniach wykorzystano analizę wiązkową (ang. *cluster analysis*), metodę grupowania obiektów (badanych próbek) w taki sposób, aby obiekty podobne znajdowały się w tej samej grupie. W wyniku przeprowadzenia obliczeń otrzymano cztery skupienia. Dla każdej z grup (skupienia) obliczono średnie stężenia pierwiastków wchodzących w skład danej grupy oraz sumaryczne stężenie oznaczanych pierwiastków. Skupienia te to dwa składające się z próbek jednego rodzaju i pozostałe dwa, z których każde zawierało dwie różnego rodzaju próbki. Zaobserwowano, że w przypadku próbek biomasy roślinnej (skorupy orzechów włoskich), dla których zastosowano dwa różnego rodzaju sposoby ogrzewania, próbki tego samego rodzaju zostały zaklasyfikowane do różnych skupień: pierwszego – po ogrzewaniu tradycyjnym i drugiego – po ogrzewaniu mikrofalowym. W warunkach prowadzenia procesu pirolizy z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego oznaczono badane pierwiastki w stężeniach większych od tych oznaczonych, gdy proces był prowadzony w tej samej temperaturze, ale z wykorzystaniem ogrzewania tradycyjnego.

Grupowanie karbonizatów z zastosowaniem analiz skupień, w zależności od stężenia oznaczanych pierwiastków, pozwoliło ocenić wpływ wykorzystanych sposobów ogrzewania biomasy na zawartość badanych pierwiastków. Dla tego samego rodzaju biomasy wyjściowej zwiększenie stężenia badanych pierwiastków w karbonizatach świadczy o wzroście stopnia rozkładu biomasy. Zaobserwowano, że z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego uzyskano znacznie lepszy stopień rozkładu niż w tej samej temperaturze, ale z zastosowaniem ogrzewania „tradycyjnego”. Ponadto przyjęty sposób grupowania według stężeń badanych pierwiastków oraz sumaryczne stężenia ich średnich zawartości w danym skupieniu mogą być wykorzystane do oceny zastosowania otrzymanych w procesie pirolizy karbonizatów.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena skuteczności symulowanych procesów laboratoryjnych przetwarzania biomasy odpadowej metodami analitycznymi*, nr zlecenia: 0035/2022/TA, nr archiwalny: DK-4100-0023/2022.

Literatura

- Al-Rumaihi A., Shahbaz M., McKay G., Mackey H., Al-Ansari T., 2022. Review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167: 112715. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112715.
- Burnus Z., Markiewicz J., 2022. Zastosowanie chromatografii gazowej i cieczowej w badaniach produktów ciekłych pirolizy mikrofalowej. *Nafta-Gaz*, 78(1): 64–79. DOI: 10.18668/NG.2022.01.07.
- Khare P., Baruah B.P., Rao P.G., 2011. Application of chemometrics to study the kinetics of coal pyrolysis: A novel approach. *Fuel*, 90(11): 3299–3305. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.05.017.
- Kostas E.T., Durán-Jiménez G., Shepherd B.J., Meredith W., Stevens L.A., Williams O.S.A., Lye G.J., Robinson J.P., 2020. Microwave pyrolysis of olive pomace for bio-oil and bio-char production. *Chemical Engineering Journal*, 387: 123404. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123404.
- Reyes-Rivera J., 2022. Cheminformatics Applied to Analytical Pyrolysis of Lignocellulosic Materials. [W:] Bartoli M., Giorcelli M. (eds.). *Recent Perspectives in Pyrolysis Research. IntechOpen*. DOI: 10.5772/intechopen.100147.
- Rosillo-Calle F., 2016. A review of biomass energy – shortcomings and concerns. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91: 1933–1945. DOI: 10.1002/jctb.4918.
- Wu P., Wang Z., Bolan N.S., Wang H., Wang Y., Chen W., 2021. Visualizing the development trend and research frontiers of biochar in 2020: a scientometric perspective. *Biochar*, 2: 419–436. DOI: 10.1007/s42773-021-00120-3.
- Yin H., Lu J., Liu G., Niu Z., Zha X., Wu D., Feng A., Hu Y., 2021. Application of Chemometrics for Coal Pyrolysis Products by Online py-GC×GC–MS. *ACS Omega*, 6(5): 3763–3770. DOI: 10.1021/acsomega.0c05359.



Dr Marek KOZAK

Adiunkt w Zakładzie Analiz Naftowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: marek.kozak@inig.pl