

Karolina ROSIKOŃ, Małgorzata KACPRZAK\*

## **WPLYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH PIERWIASTKÓW (S, Cl, Na i K) W BIOMASIE MISKANTA OLBRZYMIEGO I MOZGI TRZCINOWATEJ**

Celem pracy było zbadanie wpływu modyfikacji nawożenia na zawartość chloru, siarki, sodu i potasu w biomacie dwóch gatunków roślin energetycznych – miskanta olbrzymiego i mozgi trzcinowatej. Jako substrat nawozowy zastosowano dwa rodzaje osadów ściekowych: komunalne (OW) i przemysłowe (OJ) oraz nawóz azotowy – mocznik (M), który wprowadzono dolistnie w II roku prowadzenia doświadczenia. Biomase roślin pobierano po zakończeniu każdego okresu wegetacyjnego i oznaczano w niej stężenie wyżej wymienionych pierwiastków.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że nawożenie głównie organiczne wpływa na zwiększenie zawartości S, Cl, Na i K pierwiastków odpowiadających za zużycie kotłów do spalania biomasy. Ponadto, zaobserwowano, że nawożenie mocznikiem przyczynia się do obniżenia zawartości chloru w biomacie mozgi trzcinowatej. Takiej zależności nie odnotowano w przypadku miskanta olbrzymiego.

### **1. WPROWADZENIE**

Na całym świecie obserwuje się ciągły wzrost zapotrzebowania na energię. Obecnie jest ono pokrywane przede wszystkim poprzez spalanie paliw kopalnych tj. węgla kamiennego, węgla brunatnego, gazu ziemnego, ropy naftowej. Jednak ciągle wyczerpywanie się konwencjonalnych źródeł energii, a także sukcesywnie rosnące ceny ropy naftowej sugerują aby poszukiwać innych rozwiązań energetycznych – alternatywnych źródeł energii. Dodatkowo ważny staje się także aspekt środowiskowy, ponieważ wraz ze wzrostem świadomości ekologicznej coraz częściej brane jest pod uwagę to, jaki wpływ na środowisko ma to co zostanie spalane. Produkcja energii związana jest nieodłącznie z procesem spalania, który prowadzi do wytworzenia wielu produktów

---

\* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, k.rosikon@is.pcz.pl.

ubocznych: dwutlenku węgla, tlenków azotu, tlenków siarki, a także pyłów i popiołów, które niewątpliwie mogą stanowić poważne zagrożenie ekologiczne. Dlatego też, w ostatnich latach większą uwagę przywiązuje się do odnawialnych źródeł energii tzw. OZE, do których zalicza się energię wiatru, wody, słońca, geotermalną, a także tą pochodzącą z biomasy roślin energetycznych [7, 9, 11, 12].

Jednym z najstarszych i budzących największe zainteresowanie odnawialnym źródłem energii jest biomasa. Jest to potencjalnie największe źródło energii mające swoje zasoby na całym świecie. Warto też zauważyć, że energia pochodząca z biomasy jest mniej zawodna niż energia słońca czy wiatru. Największą zaletą biomasy jest zerowy bilans dwutlenku węgla powstający podczas spalania jej zasobów. Ponadto, spalanie biomasy nie powoduje powstawania aż tak dużej emisji tlenków azotu, siarki czy także tlenku węgla, w porównaniu do spalania paliw kopalnych [2, 6].

Wybór roślin na cele energetyczne zależy w dużej mierze od sprawności energetycznej, czyli stosunku energii zawartej w biomacie do energii potrzebnej na jej wytworzenie. Z dotychczasowych badań wynika, że największą wydajność energetyczną, w warunkach naszego kraju, wykazują rośliny wieloletnie do których zalicza się wierzbę energetyczną, miskanta olbrzymiego, topolę, ślazuwca pensylwańskiego, a także niektóre trawy np. mozgę trzcinowatą. Nie wymagają one corocznego prowadzenia intensywnych zabiegów agrotechnicznych, a mogą stanowić źródło znacznych ilości biomasy [10]. Jednak dla odbiorcy energii pochodzącej z biomasy, obok stałej podaży surowca ważna jest także jej jakość, określana zawartością różnych pierwiastków.

Regularne pozyskiwanie energii z biomasy roślin wieloletnich stwarza szereg różnego rodzaju trudności i problemów. Biomasa roślin wieloletnich posiada stosunkowo duży udział siarki, chloru, sodu i potasu, które mają negatywny wpływ na eksploatację kotłów energetycznych (potencjalne zagrożenie korozją chlorkową). Spalanie takiej biomasy bądź jej współspalanie z węglem w kotłach energetycznych zainstalowanych w ciepłowniach i elektrociepłowniach jest m.in. źródłem nie tylko znacznej emisji tlenków azotu i siarki, ale i takiego gazowego produktu, jak chlorowodór, a chlorki metali alkalicznych obniżają temperaturę topnienia popiołu [13].

Na zawartość pierwiastków w biomacie mają wpływ cechy uwarunkowane genetycznie, które w pewnym stopniu modyfikowane są warunkami środowiskowymi takimi jak właściwości gleby (zasobność, pH), przebieg pogody (opady), a także zabiegami agrotechnicznymi – głównie nawożeniem [4].

W niniejszej pracy oceniono wpływ nawożenia na zawartość wybranych pierwiastków, tj. S, Cl, Na i K w biomacie miskanta olbrzymiego i mozgi trzcinowatej.

## 2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

### 2.1. DOŚWIADCZENIE KONTENEROWE

W doświadczeniu kontenerowym wykorzystano 12 kontenerów o pojemności 240 dm<sup>3</sup> każdy. Wszystkie kontenery wyposażono w drenaż i system wężyków umożliwiający pobór roztworu glebowego. W każdym kontenerze znajdowała się gleba pochodząca z terenów oddziaływania Huty Częstochowa. Wykonana analiza składu granulometrycznego wykazała, że ze względu na zawartość części szkieletowych w granicach 15–35%, według kryteriów opracowanych przez Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, zalicza się ją do utworów średnio szkieletowych, a dokładnie do glin piaszczystych średnio żwirowych. Fizyczno-chemiczną charakterystykę gleby przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka gleby użytej w doświadczeniu

Parametr	Jednostka	Wartość
pH w H <sub>2</sub> O	-	7,88
pH w 1M KCl	-	7,4
CEC (pojemność wymienna kationów)	cmol/kg s.m.	19 ± 0,14
TOC (całkowity węgiel organiczny)	mg/kg s.m.	17450 ± 0,95
Azot całkowity	mg/kg s.m.	481 ± 4,9
Fosfor przyswajalny	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kg <sup>-1</sup> d.m.	15 ± 1,4
Cd	mg/kg s.m.	0,927 ± 0,09
Cr	mg/kg s.m.	26,32 ± 2,83
Cu	mg/kg s.m.	29,44 ± 0,01
Ni	mg/kg s.m.	16,81 ± 1,7
Pb	mg/kg s.m.	46,57 ± 5,25
Zn	mg/kg s.m.	112,0 ± 9,83

Wierzchnią warstwę gleby z 8 kontenerów nawieziono osadami ściekowymi. Dawkę osadów ściekowych wynoszącą 45Mg/ha/3lata określono zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych. W pierwszych 4 kontenerach warstwę orną gleby wymieszano z komunalnymi osadami ściekowymi (OW), natomiast w kolejnych 4 z osadami ściekowymi pochodzącymi z oczyszczalni ścieków przemysłowych (OJ). Pozostałe 4 kontenery stanowiły kontrole. Po 2 tygodniach ustalania się równowagi geochemicznej do 6 kontenerów wsadzono sadzonki miskanta olbrzymiego (5 sadzonek na kontener), z kolei do kolejnych 6 wysiano nasiona mozgi trzcinowatej (w ilości 20 kg/ha).

W drugim okresie wegetacyjnym roślin wprowadzono dolistnie nawożenie azotowe (M). Zastosowano mocznik zawierający 46% azotu całkowitego. Rośliny nawożono (pięć razy w ciągu całego okresu wegetacyjnego) dawką nawozu wynoszącą 60 kg N/ha dla miskanta olbrzymiego oraz 80 kg N/ha dla mozgi trzcinowatej.

Doświadczenie kontenerowe prowadzone było w warunkach półnaturalnych przez 3 okresy wegetacyjne i zostało zakończone w listopadzie 2013 roku.

## 2.2. METODYKA BADAŃ

Materiał badawczy stanowiła biomasa roślin pobrana z 12 kontenerów. Próbki biomasy pobierano po zakończeniu okresu wegetacyjnego roślin. Części nadziemne roślin ścięto 10 cm nad powierzchnią gleby. Następnie rośliny policzono, zmierzono i zważono oraz pozostawiono do wysuszenia. Wysuszona biomasa została następnie rozdrobniona w młynku laboratoryjnym i poddana analizom fizyczno-chemicznym.

Zawartość siarki oznaczono za pomocą automatycznego analizatora LECO Tru-Spec S według polskiej normy PN-G-04584:2001P. Analiza polegała na spalaniu naważki biomasy w temperaturze 1623K i określeniu ilości powstałego podczas spalania  $SO_2$  na podstawie adsorpcji promieniowania podczerwonego. Zawartość chloru w biomacie roślin oznaczono zgodnie z polską normą PN-ISO-587:2000. Próbkę biomasy będącą w bezpośrednim kontakcie z mieszaniną Eschki spalono w atmosferze utleniającej w celu usunięcia substancji palnej i przeprowadzenia chloru w chlorki alkaiczne. Utworzone chlorki ekstrahowano kwasem azotowym (V) i oznaczono metodą Mohra. Stężenie sodu i potasu w próbkach biomasy oznaczono na analizatorze ICP AES zgodnie z normą PN-ISO-11042:2001 po uprzednim zmineralizowaniu próbek w ultra czystym kwasie azotowym za pomocą urządzenia SpeedWave MWS-2 Berghof według normy PN-ISO-11047:2001.

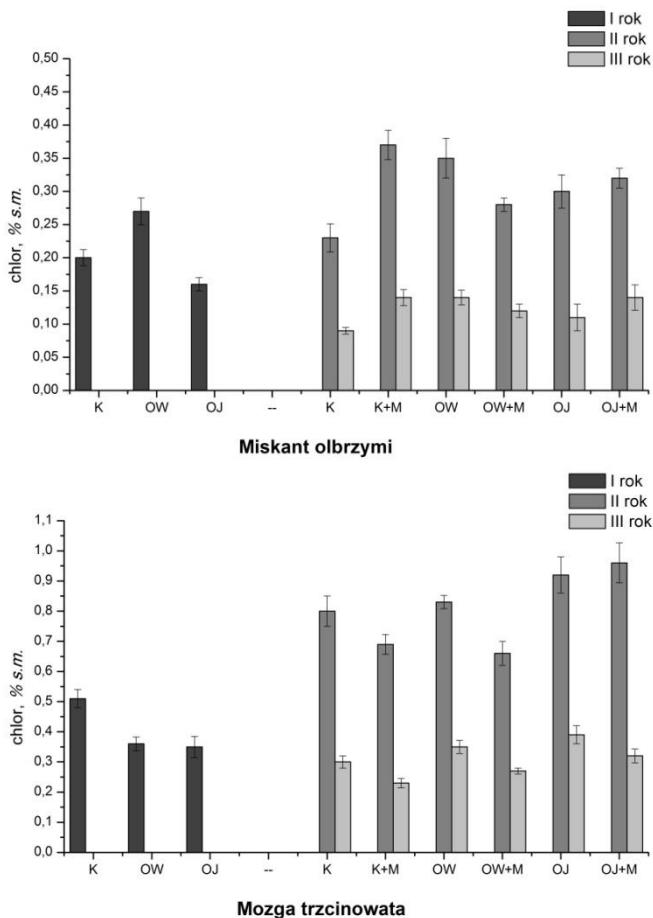
## 3. WYNIKI I DYSKUSJA

### 3.1. WPLYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ CHLORU W BIOMASIE

Jednym z pierwiastków zawartych w biomacie, który oddziałuje szkodliwie zarówno na środowisko naturalne, jak i na instalacje technologiczne, stosowane do spalania lub współspalania biomasy stałej, jest chlor. Chlor występuje głównie w postaci rozpuszczalnych chlorków, głównie sodu, potasu, magnezu i wapnia, zaabsorbowanych przez rośliny z gleby [1]. Wysoka zawartość chloru w biomacie może negatywnie wpływać na korozyjność kotłów energetycznych [8].

Zawartość chloru w biomacie miskanta olbrzymiego wahała się w zakresie od 0,11% s.m. do 0,37% s.m. (rys.1). W I roku procesu nawożenia osadami komunalnymi (OW) spowodowało wzrost stężenia chloru w biomacie, natomiast odwrotną sytuację zaobserwowano po nawożeniu gleby osadami przemysłowymi (OJ). Po wprowa-

dzeniu nawożenia mocznikiem nie odnotowano jednoznacznego jego wpływu na zawartość chloru w biomase miskanta.

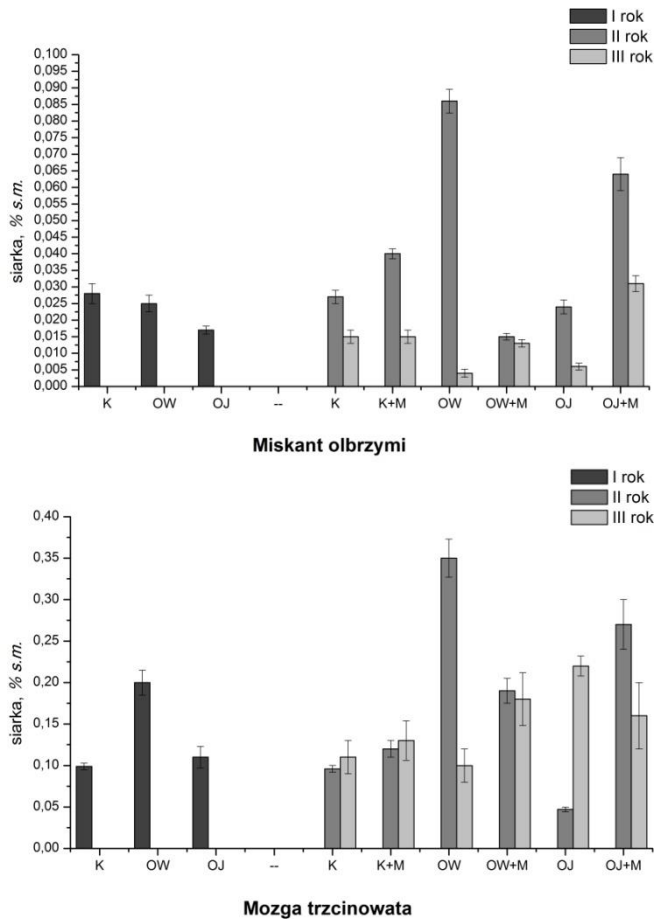


Rys. 1. Zawartość chloru w biomase miskanta olbrzymiego i mozgi trzcinowatej w różnych kombinacjach nawożenia (K-kontrola, OW-osady komunalne, OJ-osady przemysłowe, M-mocznik)

Mozga trzcinowata charakteryzowała się wyższą zawartością chloru niż miskant olbrzymi (rys.1). Stężenie tego pierwiastka w biomase mozgi w ciągu całego procesu zawiera się w przedziale od 0,23% s.m. do 0,96% s.m. Dodatek osadów ściekowych do gleby wpływa korzystnie na obniżenie zawartości chloru w biomase. W II i III roku prowadzenia procesu zaobserwowano podobną zależność jak w przypadku miskanta olbrzymiego – w II roku nastąpił wzrost zawartości chloru, natomiast w III roku zaobserwowano spadek jego stężenia. Jednakże, dodatek nawozu azotowego, tj. mocznika wpływa na obniżenie stężenia tego pierwiastka w biomase mozgi.

## 3.2. WPLYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ SIARKI W BIOMASIE

Siarka należy do makroelementów, a więc pierwiastków niezbędnych dla wzrostu i prawidłowego rozwoju roślin. Jest ona pierwiastkiem pokarmowym. Dostępność siarki ma wpływ na plonowanie i wartość technologiczną roślin. Udział gramowy siarki w paliwie ma bezpośrednie przełożenie na emisję ditlenku siarki  $SO_2$ , a więc i na konieczny poziom skuteczności odsiarczania spalin, a także – podobnie jak metale alkaliczne (Ca, K, Na) i chlor – na zachowanie się popiołu i jego osadzanie się na powierzchniach wymiany ciepła (głównie przegrzewaczy i ekonomizerów) [13].



Rys. 2. Zawartość siarki w biomasie miskanta olbrzymiego i mozgi trzciniowatej w różnych kombinacjach nawożenia (K-kontrola, OW-osady komunalne, OJ-osady przemysłowe, M-mocznik)

Stężenie siarki w biomasie miskanta olbrzymiego jest niewielkie i waha się od 0,004% s.m. do 0,086% s.m. w ciągu całego doświadczenia (rys. 2). Samo nawożenie

organiczne wpływa na obniżenie zawartości siarki w biomacie. Po wprowadzeniu nawożenia azotowego w II roku procesu zaobserwowano wzrost lub spadek stężenia siarki w biomacie w zależności od modyfikacji nawożenia - OW+M, czy OJ+M. Natomiast w III roku procesu zastosowana modyfikacja nawożenia wpłynęła na wzrost stężenia siarki w biomacie miskanta.

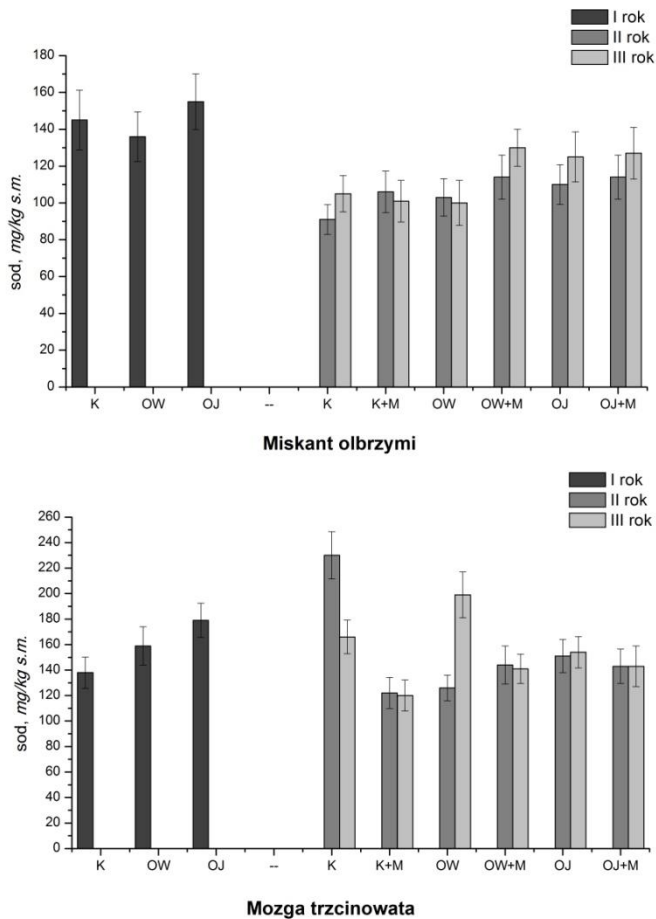
Podobnie jak w przypadku chloru mozga trzcinowata charakteryzowała się większą zawartością siarki niż miskant olbrzymi (rys. 2). Stężenie tego pierwiastka w biomacie mozgi wahało się od 0,047% s.m. do 0,35% s.m. Zastosowanie nawożenia organicznego w postaci osadów ściekowych wpłynęło na wzrost stężenia siarki. Jednak modyfikacja nawożenia z mocznikiem nie wpłynęła jednoznacznie na zawartość siarki zarówno w II jak i w III roku prowadzenia badań.

### 3.3. WPŁYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ SODU W BIOMASIE

W ocenie zagrożenia korozją chlorkową bardzo duże znaczenie ma jakość biomasy pod względem zawartości w niej sodu, a także potasu. Obok chloru i siarki stanowią one podstawę do określenia paliwowego wskaźnika korozji chlorkowej [3, 5].

Stężenie sodu w biomacie miskanta olbrzymiego zawierało się w zakresie od 91 mg/kg s.m. do 155 mg/kg s.m. (rys.3). Nawożenie osadami ściekowymi wpłynęło zarówno na obniżenie (OW), jak i na wzrost (OJ) stężenia sodu w biomacie miskanta olbrzymiego. W kolejnych latach prowadzenia doświadczenia zaobserwowano obniżenie jego stężenia w stosunku do I roku, jednak pozostawało ono na zbliżonym poziomie. Natomiast wprowadzenie nawożenia azotowego spowodowało wzrost zawartości sodu w biomacie w odniesieniu do prób nawożonych jedynie osadami ściekowymi.

W biomacie mozgi trzcinowatej zawartość sodu wahała się od 120 mg/kg s.m. do 230 mg/kg s.m. (rys. 3). Dodane do gleby osady ściekowe wpłynęły na zwiększenie stężenia sodu w biomacie tej rośliny. Z kolei w kolejnych latach doświadczenia modyfikacja nawożenia organicznego z azotowym wpłynęła na obniżenie zawartości sodu w biomacie mozgi.

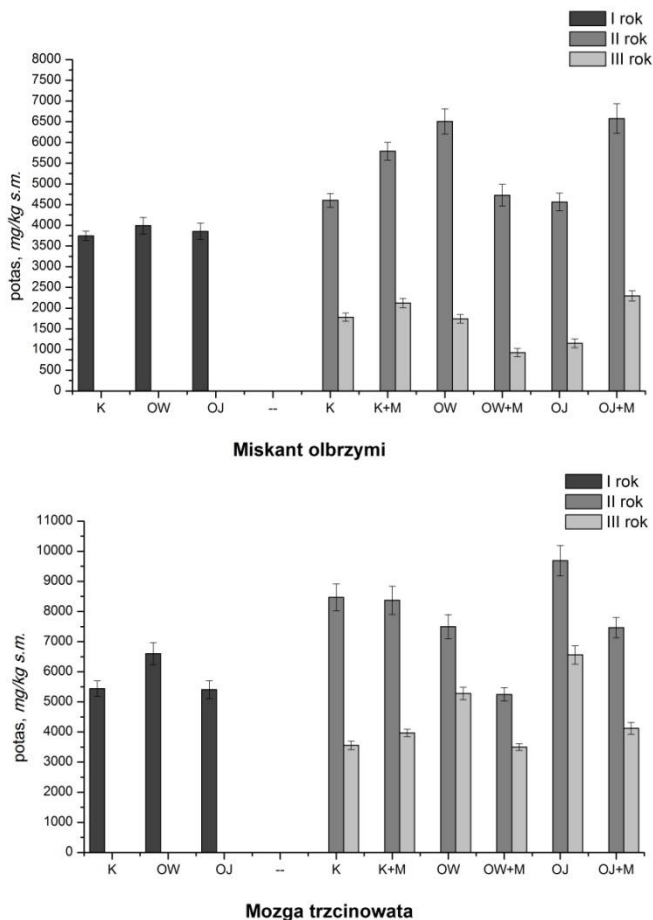


Rys. 3. Zawartość sodu w biomacie miskanta olbrzymiego i mozgi trzcinowatej w różnych kombinacjach nawożenia (K-kontrola, OW-osady komunalne, OJ-osady przemysłowe, M-mocznik)

#### 3.4. WPŁYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ POTASU W BIOMASIE

W biomacie miskanta olbrzymiego stężenie potasu zmieniało się w szerokim zakresie od 927 mg/kg s.m. do 6577 mg/kg s.m. (rys. 4). Nawożenie organiczne wpłynęło na niewielki wzrost stężenia potasu w biomacie miskanta olbrzymiego. W II roku procesu zaobserwowano wzrost stężenia zawartości tego pierwiastka w biomacie we wszystkich kombinacjach nawożenia, z kolei w III roku odnotowano spadek. Modyfikacja nawożenia (organiczne + azotowe) nie wpłynęła jednoznacznie na stężenie potasu w biomacie miskanta.





Rys. 4. Zawartość potasu w biomacie miskanta olbrzymiego i mozgi trzcinowatej w różnych kombinacjach nawożenia (K-kontrola, OW-osady komunalne, OJ-osady przemysłowe, M-mocznik)

W przypadku mozgi trzcinowatej, w której zawartość potasu wahała się od 3501 mg/kg s.m. do 9688 mg/kg s.m., w zależności od rodzaju osadów ściekowych, nawożenie organiczne wpłynęło na wzrost (OW) lub na spadek (OJ) stężenia potasu w jej biomacie. W kolejnych latach zaobserwowano, iż zastosowana modyfikacja nawożeniowa (organiczne + azotowe) wpłynęła na obniżenie zawartości potasu w biomacie mozgi.

#### 4. WNIOSKI

1. Zaobserwowano, że pod względem jakości biomasy determinowanej parametrami odpowiadającymi za zużycie kotłów do spalania biomasy (S, Cl, Na, K), nawożenie głównie organiczne może przyczynić się do wzrostu zawartości tych pierwiastków w roślinach.
2. Miskant olbrzymi wykazał się mniejszą tendencją do gromadzenia pierwiastków (S, Cl, Na, K) niż mozga trzcinowata.
3. Nawożenie mocznikiem przyczyniło się do obniżenia stężenia chloru w biomacie mozgi trzcinowatej. Tendencji takiej nie odnotowano w przypadku miskanta olbrzymiego.
4. Odnotowano, że stężenie siarki w biomacie miskanta olbrzymiego jest niewielkie w porównaniu z jego zawartością w biomacie mozgi trzcinowatej.

*Praca finansowana w ramach badań statutowych BS-PB-401/304/11.*

*Autorka Karolina Rosikoń w latach 2011-2013 była stypendystką programu DoktorIS - Program Stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.*

#### LITERATURA

- [1] BĄTOREK-GIESA N., JAGUSTYN B., *Zawartość chloru w biomacie stalej stosowanej do celów energetycznych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2009, Vol. 40, 396–401.
- [2] BERNDES G., HOOGWYJK M., VAN DER BROEK, *The contribution of biomass in the future global energy supply a review of 17 studies*, Biomass and Bioenergy, 2003, Vol. 25, 1–28.
- [3] BLOMBERG T., *Which are the right test conditions for the simulation of high temperature alkali corrosion in biomass combustion*, Materials and Corrosion, 2006, Vol. 57, 170–175.
- [4] BORKOWSKA H., LIPIŃSKI W., *Zawartość wybranych pierwiastków w biomacie kilku gatunków roślin energetycznych*, Acta Agrophysica, 2007, Vol. 10, 287–292.
- [5] BORN M., *Cause and risk evaluation for high-temperature chlorine corrosion*, VGB PowerTech, 2005, Vol. 5, 107–111.
- [6] ERISSON K., NILSSON L.J., *Assessment of the potential biomass a supply in Europe using a resources focused approach*, Biomass and Bioenergy, 2006, Vol. 30, 1–15.
- [7] FABER A., *Przyrodnicze skutki upraw roślin energetycznych*, Studia i Raporty IUNG-PIB, 2008, zeszyt 11, 43–51.
- [8] GIERASIMCZUK A., LEWANDOWSKI W., JORDAN A., *Możliwości wykorzystania biomasy do celów energetycznych*, Energetyka i Ekologia, 2009, Vol. 10, 707–714.
- [9] GRZYBEK A., *Zapotrzebowanie na biomasę i strategię jej energetycznego wykorzystania*, Studia i Raporty IUNG-PIB, 2008, zeszyt 11, 9–23.
- [10] JADCZYSZYN J., FABER A., ZALIWSKI A., *Wyznaczanie obszarów potencjalnie przydatnych do uprawy wierzby i ślazuwca pensylwańskiego na cele energetyczne w Polsce*, Studia i Raporty IUNG-PIB, 2008, zeszyt 11, 55–66.
- [11] JANOWICZ L., *Biomasa w Polsce*, Energetyka i Ekologia, 2006, Vol. 8, 601–604.

- [12] JEŻOWSKI S., *Rośliny energetyczne – ogólna charakterystyka, uwarunkowania fizjologiczne i znaczenie w produkcji ekobiopaliwa*, Postęp Nauk Rolniczych, 2001, 2, 19–27.
- [13] KRÓL D., ŁACH J., POSKROBKO S., *O niektórych problemach związanych z wykorzystaniem biomasy nieleśnej w energetyce*, Energetyka i Ekologia, 2010, Vol. 1, 53–62.

EFFECT OF FERTILIZATION ON CONTENT SELECTED ELEMENTS (S, Cl, Na and K)  
IN MISCANTHUS AND REED CANARY GRASS BIOMASS

The aim of this study was to investigate the effect of modification of fertilization on the content of chlorine, sulfur, sodium and potassium in the biomass energy plant two species - miscanthus and reed canary grass. As substrate fertilizer uses two types of sludge: municipal (ow) and industrial (oj) and nitrogen fertilizer - urea (m), which was introduced by the leaves in the second year of the experiment. Plant biomass is collected at the end of each growing period and assayed for the concentration of the above-mentioned elements. Based on the obtained results it was found that mostly organic fertilization increases the content of s, cl, na and k elements responsible for the consumption of biomass boilers. In addition, it was observed that urea fertilization contributes to the reduction of the chlorine content in the biomass of reed canary grass. No gender difference was observed in the case of giant miscanthus.