

Energetska analiza miskantusa uzgojenog na tlu kontaminiranom teškim metalima

Bilandžija, Nikola; Grubor, Mateja; Zgorelec, Željka; Gudelj-Velaga, Anamarija; Žužul, Silvija; Krička, Tajana

Source / Izvornik: **Zbornik radova 57. hrvatskog i 17. međunarodnog simpozija agronoma, 2022, 614 - 618**

Conference paper / Rad u zborniku

Publication status / Verzija rada: **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:707979>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-30**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



Energetska analiza miskantusa uzgojenog na tlu kontaminiranom teškim metalima

Nikola Bilandžija¹, Mateja Grubor¹, Željka Zgorelec¹, Anamarija Gudelj Velaga¹, Silva Žužul², Tajana Krička¹

¹Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Svetošimunska cesta 25, Zagreb, Hrvatska
(nbilandzija@agr.hr)

²Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Korištenje višegodišnjih energetske kulture kao „alata“ u procesu fitoremedijacije može se okarakterizirati kao višefunkcionalna tehnika koja se manifestira kroz čišćenje kontaminiranih tala uz istodobnu proizvodnju biomase. Kako bi se provela valorizacija biomase, kao ulazne sirovine u procesima izgaranja, neophodno je utvrditi energetske analizu koja objedinjuje (I) energetske relevantne parametre i (II) elementarnu analizu. Cilj rada je utvrditi utjecaj razine koncentracije kadmija i žive apliciranih u tlo na energetske analizu biomase miskantusa nakon procesa fitoremedijacije. Osim udjela kadmija, svi su istraživani parametri u skladu s tipičnim vrijednostima miskantusa navedenih u ISO 17225-1:2014 normi za kruta biogoriva.

Ključne riječi: biomasa, fitoremedijacija, energetske korištenje, kadmij, živa

Uvod

Fitoremedijacija se smatra ekološki održivom, energetske učinkovitom i jeftinom biološkom tehnikom, koja se temelji na mogućnosti biljke da apsorbira, imobilizira ili razgradi različite onečišćujuće tvari iz onečišćenog tla (Ashraf i sur., 2019.; Dastyar i sur., 2019.). Kako bi se povećao potencijal fitoremedijacije sve se više pažnje pridaje višegodišnjim energetske kulturama. Energetske kulture svojim morfološkim i fiziološkim predispozicijama izravno utječu na efikasnost apsorpcije i/ili translokacije teških metala. Uz virdžinijski sljez, divlje proso, divovsku trsku jedna od najznačajnijih energetske kulture u procesu čišćenja kontaminiranih tala je i miskantus (*Miskantus x giganteus*). Općenito, biomasa miskantusa pokazuje mogućnost konverzije u različite oblike energije i biogoriva. Tehnologije termokemijske pretvorbe poput izgaranja, pirolize, torefakcija te rasplinjavanjem su konvencionalni, ali ujedno i obećavajući načini konverzije biomase dobivene procesom fitoremedijacije (Yadav i sur., 2018.). Izgaranje biomase kontaminirane teškim metalima i dalje dovodi do redovitih emisija (CO, NO_x, leteći pepeo), a također proizvodi čvrste i plinovite spojeve metala (Kovacs i Szemmelveisz, 2017.). Laval-Gilly i sur. (2017.) su utvrdili da niske koncentracije metala u nadzemnoj biomasi trebaju olakšati korištenje kontaminirane biomase, dok Pogrzeba i sur. (2013.) navode da bi se biomasa nakon procesa fitoremedijacije trebala tretirati kao opasan materijal. S ciljem spriječavanja ponovne remisije metala u atmosferu, posebno onih koji su vrlo hlapivi na temperaturi izgaranja, potrebno je provesti izgaranje na suvremenim ložištima koji svojim konstrukcijskim rješenjima omogućuju ekološki prihvatljivo korištenje kontaminirane biomase (Pogrzeba i sur. 2013.; Kovacs i Szemmelveisz, 2017.). Cilj rada je utvrditi utjecaj razine koncentracije kadmija i žive apliciranih u tlo na energetske analizu biomase miskantusa nakon procesa fitoremedijacije.

Materijali i metode

In situ uzgoj na kontaminiranom tlu je proveden u stakleniku Zavoda za Opću proizvodnju bilja Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta. Pokus je postavljen prema slučajnom bloknom rasporedu sadnjom rizoma miskantusa u plastične posude. Na tlo su primijenjena četiri tretmana (C, T1, T1 + SS, T2) s različitim koncentracijama, odnosno T I – kontrola; T II – 10 mg/kg tla Cd + 2 mg/kg tla Hg; T III - 10 mg/kg soil Cd + 2 mg/kg soil Hg + mulj, T IV - 100 mg/kg soil Cd + 20 mg/kg soil Hg. Treća skupina (T1 + SS) tretirana je identičnim koncentracijama Cd i Hg u tlu kao u L1, ali uz dodatak kanalizacijskog mulja u ekvivalentu od najviše 1,66 t ST ha⁻¹ sukladno NN 38/2008.

Hidrometeorološki uvjeti, svojstva tla i kanalizacijskog mulja detaljno su objašnjeni u Zgorelec i sur., (2019.). Za potrebe laboratorijskih istraživanja analizirana biomasa je uzorkovana tijekom tri vegetacijske godine u odnosu na apliciranu razinu onečišćenja. U ovome radu su prikazane njihove prosječne vrijednosti tijekom tri godine istraživanja. Energetska analiza je provedena na Zavodu za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta i Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada. Od energetski relevantnih parametara utvrđen je udio vlage (HRN EN 18134-2:2015), pepela (HRN EN ISO 18122:2015), fiksiranog ugljika (EN 15148:2009), hlapivih tvari (EN 15148:2009) te donja ogrijevna vrijednost (EN 14918:2010 i izračun), dok je elementarna analiza obuhvatila: ugljik, vodik, dušik, sumpor (EN 15104:2011 / EN 15289:2011), kisik (izračun), kadmij i živu (ICP-MS 7500 cx, Agilent Technologies, Waldbronn, Germany).

Rezultati i rasprava

Kako bi se provela energetska analiza biomase, kao ulazne sirovine u procese izgaranja, određeni su energetski relevantne parametre i elementarni sastav biomase. Energetski parametri objedinjuju udio vlage, pepela, fiksiranog ugljika, hlapivih tvari i donju ogrijevnu vrijednosti. Uz bazne elemente odnosno ugljik, vodik, dušik, kisik i sumpor važno je utvriti i prisutnosti ostalih mikro i makro elemenata koji svojim vrijednosti mogu uzrokovati probleme tijekom korištenja u ložištima. Nakon procesa fitoremedijacije poseban naglasak treba usmjeriti na koncentraciju teških metala u uzgojenoj biomasi kako bi odabrana energetska konverzija bila ekološki održiva. Rezultati svih provedenih laboratorijskih analiza istraživane biomase prikazani su u tablici 1.

Udio vlage, uz pepeo i donju ogrijevnu vrijednost, predstavlja temeljni parametar u energetskej valorizaciji biomase. Obzirom na period (rano proljeće) uzorkovanja biomase utvrđeni udio vlage je u skladu s očekivanim vrijednostima (~ 20 %). Analiza vrijednosti pepela, fiksiranog ugljika i hlapivih tvari ukazuje na statistički značajnu promjenu sadržaja navedenih parametara u odnosu na postavljene tretmane. Utvrđeni udjeli navedenih parametara su u skladu (pepeo), minimalno (hlapive tvari) ili značajnije (fiksirani ugljik) odstupaju u odnosu na literaturne navode, koji se kod miskantusa kreću od 1.9 % do 9.6 % za pepeo (Visser i sur., 2007.; Garcia i sur., 2012.), fiksirani ugljik od 9.5 % do 16 % (Jeguirim i sur., 2010.; Howell i sur., 2019.) te hlapive tvari od 70.7 % do 87.2 %. (Khodier i sur., 2012.; Nhuchhen i Salam, 2012.). Donja ogrijevna vrijednosti (Hd) definirana je kroz količinu potencijalno dostupne energije u odnosu na zadanu masu sirovine te se obično izražava u MJ/kg. Postavljeni tretmani ne pokazuju statistički značajan utjecaj na Hd. Autori Osman i sur. (2018.) te Mos i sur. (2013.) utvrđuju količinu energije u biomasi miskantusa u intervalu od 15.35 MJ/kg do 17.5 MJ/kg.

Tablica 1. Energetska analiza biomase miskantusa (s.t.) u odnosu na različite tretmane kontaminacije

Tretman	T I	T II	T III	T IV
Energetski relevantni parametri				
Vlaga (%)	19,81 ± 0,65	20,87 ± 1,79	19,83 ± 2,69	19,75 ± 4,16
Pepeo (%)	2,72 a ± 0,19	2,43 b ± 0,01	2,33 b ± 0,06	2,05 c ± 0,22
Cfix (%)	6,44 a ± 0,08	6,71 a ± 0,83	5,65 b ± 0,25	5,33 bc ± 0,85
HT (%)	87,49 bc ± 0,59	87,18 c ± 0,70	88,14 b ± 0,69	89,00 a ± 1,25
Hd (MJ/kg)	16,28 ± 0,48	16,71 ± 0,65	16,73 ± 0,33	16,38 ± 0,26
Elementarni parametri				
Dušik (%)	0,41 b ± 0,01	0,41 b ± 0,01	0,43 a ± 0,01	0,41 b ± 0,01
Ugljik (%)	48,98 ± 0,49	47,95 ± 0,52	48,61 ± 1,09	48,84 ± 0,54
Sumpor (%)	0,33 ± 0,06	0,30 ± 0,01	0,29 ± 0,02	0,30 ± 0,01
Vodik (%)	5,33 ± 0,05	5,32 ± 0,09	5,25 ± 0,05	5,28 ± 0,09
Kisik (%)	44,95 ± 0,41	46,02 ± 0,60	45,43 ± 1,08	46,17 ± 0,50
Cd (mg/kg)	0,121 c ± 0,043	1,685 b ± 0,366	1,951 b ± 0,217	3,277 a ± 0,044
Hg (mg/kg)	0,013 ± 0,003	0,013 ± 0,001	0,009 ± 0,001	0,024 ± 0,017

T I – kontrola; T II – 10 mg/kg tla Cd + 2 mg/kg tla Hg; T III - 10 mg/kg soil Cd + 2 mg/kg soil Hg + mulj, T IV - 100 mg/kg soil Cd + 20 mg/kg soil Hg

Temeljem vrijednosti prikazanih elementa u tablici 1. može se vidjeti statistički značajan utjecaj istraživanih razina kontaminacije na udjele dušika i kadmija. Ugljik, vodik i kisik su usko povezni s ogrijevnom vrijednošću, pri tome ugljik i vodik imaju pozitivan, a kisik negativan utjecaj na kvalitetu biomase. Literaturni podaci ukazuju na vrijednost sadržaja ugljika od 46,75 % (Meehan i sur., 2013.) do 49,80 % (Howell i sur., 2019.), vodika od 4,80% do 7,32 % (Werle i sur., 2017.) te kisika od 44,20 % (Werle i sur., 2017.) do 50,01 % (Osman i sur., 2018.). Dušik i sumpor su nepoželjni elementi u sastavu biomase i utječe na emisije NO_x i SO_x tijekom izgaranja. Wilik and Magdzriaz (2010.) i Osman i sur. (2018.) navode udio ugljika u rasponu od 0,36 % do 1,21 %.

Od prikazanih elemenata Cd i Hg se smatraju visoko toksičnim teškim metalima (Ashraf i sur., 2019.), a ujedno ih karakterizira i visok stupanj hlapivosti tijekom procesa izgaranja. Visoka hlapivost je posebno naglašena kod Hg (Nzihou i Stanmore, 2013.), dok se Cd obično nalazi u aerosolnoj frakciji (Obernberger i sur., 2006.). Nzihou i Stanmore (2013.) navode da se Cd i Hg nalaze u finim česticama lebdećeg pepela (fly ash) te zaključuju kako je Hg jedini teški metal koji se nakon proizvodnje energije ne zadržava u pepelu. Sadržaj Cd i Hg u nadzemnoj biomasi miskantusa prvenstveno je vezan uz koncentraciju u kojoj su ti elementi prisutni u tlu (Zhang i sur., 2015.; Fernando i Oliveira, 2004.), a tipične varijacije na nekontaminiranom tlima kreću se između 0,05 – 0,2 mg/kg (Cd) i < 0,02 – 0,1 mg/kg (Hg) (CEN/TS 14961:2005).

Zaključak

Temeljem provedenih istraživanja može se zaključiti kako različiti tretmani onečišćenja tla statistički značajno utječu na analizirane vrijednosti pepela, fiksiranog ugljika, hlapivih tvari, dušika i kadmija. Najviše vrijednosti pepela i fiksiranog ugljika utvrđene su na kontrolnoj varijati pokusa, a hlapivih tvari na tretmanu s najvišom koncentracijom teških metala. Primjena kanalizacijskog mulja je utjecala na povećanje udjela dušika u biomasi. Usporedno s ISO 17225-1:2014 normom za kruta biogoriva udio žive je u skladu s tipičnim vrijednostima (< 0,02 – 0,1 mg/kg) miskantusa, dok udio kadmija ne odstupa od tipičnog intervala (0,05 – 0,2 mg/kg) samo kod kontrolnog tretmana.

Napomena

Ovo istraživanje financirao je Europski fond za regionalni razvoj putem K.K.01.1.1.04.0091 projekta “Dizajn naprednih biokompozita iz energetski održivih izvora – BIOKOMPOZITI”.

Literatura

- Ashraf S., Ali Q., Zahir Z. A., Ashraf S., Asghar H. N. (2019). Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicology Environmental Safety*. 174: 714-727.
- CEN/TS 14961:2005 (E), Solid biofuels—Fuel Specification and Classes, CEN/TC 335—Solid biofuels.
- Dastyar W., Raheem A., He J., Zhao M. (2019). Biofuel production using thermochemical conversion of heavy metal-contaminated biomass (HMCB) harvested from phytoextraction process. *Chemical Engineering Journal*. 358: 759-785.
- Fernando A., i Oliveira J. S. (2004). Effects on Growth, Productivity and Biomass Quality of *Miscanthus x giganteus* of soils contaminated with heavy metals. In *Biomass for Energy, Industry and Climate Protection: Proceedings of the 2nd World Biomass Conference*. 10-14 Rome, Italy.
- Garcia R., Pizarro C., Lavín A.G., Bueno J.L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*. 103: 249 - 258.
- Howell A., Stahlfeld K., Mohammed A.B., Vijlee S., Belmont E. (2019). Gas independence of *Miscanthus x giganteus* torrefied in nitrogen (N₂) and carbon dioxide (CO₂) using calibrated thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology Reports*. 7: 100238.
- Jeguirim M., Dorge S., Trouvé G. (2010). Thermogravimetric analysis and emission characteristics of two energy crops in air atmosphere: *Arundo donax* and *Miscanthus giganteus*. *Bioresource Technology*. 101(2): 788-793.
- Khodier A.H.M., Hussain T., Simms N.J., Oakey J.E., Kigallon P.J. (2012). Deposit formation and emissions from co-firing miscanthus with Daw Mill coal: Pilot plant experiments. *Fuel*. 101: 53-61.
- Kovacs H. i Szemmelveisz K. (2017). Disposal options for polluted plants grown on heavy metal contaminated brownfield lands – A review. *Chemosphere*. 166: 8-20.
- Laval-Gilly P., Henry S., Mazziotti M., Bonnefoy A., Comel A., Falla J. (2017). *Miscanthus x giganteus* composition in metals and potassium after culture on polluted soil and its use as biofuel. *BioEnergy Research*. 10(3): 846-852.
- Meehan P.G., Finnan J.M., Mc Donnell K.P. (2013): The effect of harvest date and harvest method on the combustion characteristics of *Miscanthus x giganteus*., *GCB Bioenergy: Bioproducts for a Sustainable Bioeconomy*. 5(5): 487-496.
- Mos M., Banks S.W., Nowakowski D.J., Robson P.R.H., Bridgwater A.V., Donnison I.S. (2013). Impact of *Miscanthus x giganteus* senescence times on fast pyrolysis bio-oil quality. *Bioresource Technology*. 129: 335-342.
- Nhuchhen D.R., i Salam P.A. (2012) Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. *Fuel*. 99: 55 – 63.
- Nzihou A., i Stanmore B. (2013). The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass—a brief review. *Journal of Hazardous Materials*. 256: 56-66.
- Osman A.I., Ahmed A.T., Johnston C.R., Rooney D.W. (2018). Physicochemical characterization of miscanthus and its application in heavy metals removal from wastewaters. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 37(3): 1058-1067.

- Pogrzeba M., Krzyżak J., Sas-Nowosielska A., (2013). Environmental hazards related to *Miscanthus x giganteus* cultivation on heavy metal contaminated soil. In *E3S Web of Conferences*. Edition Diffusion Presse Sciences. 1: 29006.
- Visser P., i Pignatelli V., (2007). Utilisation of *Miscanthus* productivity. Published at *Miscanthus for energy and fibre*, Jones, M. B. i Walsh, M. (eds.), 109-155. London, UK: Eartscan.
- Werle S., Ziólkowski, Ł., Pogrzeba M., Krzyżak J., Ratman-Kłosińska I., Burnete D. (2017). Properties of the waste products from the heavy metal contaminated energy crops gasification process. *Proceedings of ECOpole*.11.
- Wilk M., i Magdziarz. A. (2017). Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus*. *Energy*. 140: 1292-1304.
- Yadav K.K., Gupta N., Kumar A., Reece L.M., Singh N., Rezaia S., Khan S.A. (2018). Mechanistic understanding and holistic approach of phytoremediation: a review on application and future prospects. *Ecological engineering*. 120: 274-298.
- Zgorelec Z., Bilandzija N., Knez K., Galic M., Zuzul S. (2020). Cadmium and Mercury phytostabilization from soil using *Miscanthus x giganteus*. *Scientific Reports*. 10(1): 1-10.
- Zhang J., Yang S., Huang Y., Zhou S. (2015). The tolerance and accumulation of *Miscanthus sacchariflorus* (maxim.) Benth., an energy plant species, to cadmium. *International Journal of Phytoremediation*. 17(6): 538-545.

Energy analysis of miscanthus grown on soil contaminated with heavy metals

Abstract

The use of perennial energy crops as a "tool" in the process of phytoremediation can be characterized as a more functional technique that manifests itself through the cleaning of contaminated soils with the simultaneous production of biomass. In order to valorize biomass as a raw material in combustion processes, it is necessary to establish an energy analysis that combines (I) energy-relevant parameters and (II) elemental analysis. The aim of this study is to determine the influence level of cadmium and mercury concentration applied to the soil on the energy analysis of miscanthus biomass after the phytoremediation process. In addition to the cadmium content, all investigated parameters are in accordance with the typical values of miscanthus specified in the ISO 17225-1: 2014 standard for solid biofuels.

Key words: biomass, phytoremediation, energy utilisation, cadmium and mercury concentration