

# Magazynowanie energii. Za i przeciw wykorzystaniu biomasy odpadowej jako materiału prekursorowego w produkcji elektrod

## Energy storage. Pros and cons of using waste biomass as a precursor material in electrode production

W Instytucie Technologii Paliw i Energii przeprowadzono prace mające na celu wybór i ocenę rozlicznych prekursorów pochodzących z biomasy surowej i odpadowej, pod kątem możliwości wykorzystania ich w produkcji elektrod SC lub matryc dla nośników ciepła w układach zmiennofazowych. Testowano m.in. materiały pochodzące z przemysłu tytoniowego, RDF, pellet ze słomy i odpady meblarskie MDF. Biomasa odpadowa poddana modyfikacjom, tj. pirolizie, aktywacji, modyfikacji jonami Cu i Ag, wykazywała się bardzo korzystnymi i rokującymi właściwościami. Prace pozwoliły określić morfologię (SEM, optyczną), ocenić podatność na modyfikacje poszczególnych materiałów, a także ich stabilność, użyteczną powierzchnię właściwą i porowatość.

**Słowa kluczowe:** biomasa surowa i odpadowa, produkcja elektrod, magazynowanie energii

At the Institute of Fuel and Energy Technology, research was conducted with the aim of selecting and evaluating various precursors derived from raw and waste biomass for their potential use in the production of SC electrodes or matrices for heat carriers in multiphase systems. Materials from the tobacco industry, RDF, straw pellets, and MDF (Medium-Density Fiberboard) furniture waste were among those tested. Waste biomass subjected to modifications such as pyrolysis, activation, ion modification with Cu and Ag, exhibited highly favorable and promising properties. The research allowed for the determination of morphology (SEM, optical), assessment of the susceptibility to modifications of individual materials, as well as their stability, specific surface area, and porosity.

**Keywords:** raw and waste biomass, electrode production, energy storage

### Wprowadzenie

W ostatnich latach badania nad kondensatorami o podwójnej warstwie elektrycznej (EDLC) jako urządzeniami magazynującymi energię, zastępującymi baterie chemiczne stały się tematem zainteresowania. Kondensatory o podwójnej warstwie elektrycznej, często nazywane superkondensatorami, są urządzeniami magazynującymi energię o wysokiej wydajności i gęstości mocy, która jest nawet 1000 razy większa niż w typowych kondensatorach konwencjonalnych. Superkondensator składa się z elektrod, elektrolitu i separatora, który zapobiega kontaktowi elektrod między sobą. Puder z aktywowanego węgla jest nakładany na kolektor elektryczny elektrod. Pojemność jest proporcjonalna do powierzchni superkondensatora. Dlatego użycie aktywowanego węgla, który ma niezwykle dużą powierzchnię elektrod, pozwala na uzyskanie superkondensatora o dużej pojemności [1, 2].

Globalne zapotrzebowanie na źródła energii odnawialnej stale rośnie. Czysta energia pochodząca ze źródeł odnawialnych wymaga opracowywania i doskonalenia nowych materiałów do magazynowania. A ponieważ biomasa to bogate, dostępne na żądanie, przyjazne dla środowiska i odnawialne źródło energii zyskuje ona na popularności w dziedzinie technologii kondensatorów elektrochemicznych [3].

Biomasa może być przekształcana w cenne materiały węglowe za pomocą procesów termochemicznych przeprowadzanych w różnych warunkach tlenowych, takich jak gazyfikacja, piroliza i spalanie. Wszystkie te metody angażują liczne reakcje chemiczne, jak: dekompozycja, odwadnianie, utlenianie, polimeryzacja itp. Ze względu na zróżnicowany skład surowców i złożoność procesów termicznych mechanizmy tych procesów często są trudne do dokładnego zrozumienia. W trakcie pirolizy biomasa jest podgrzewana w atmosferze niereaktywnej. Rozkład materiałów lignocelulozowych rozpoczyna się w temperaturze 350°C i dochodzi do 700-800°C w braku powietrza/tlenku. Aktywowane węgle o rozwiniętej porowatości są cennymi materiałami elektrodowymi do zastosowania w superkondensatorach.

Biomasa jako prekursor materiału elektrodowego musi spełniać kilka kryteriów, w szczególności karbonizat z biomasy (biowęgiel) musi posiadać:

- wysoką zawartość węgla (dla zapewnienia dobrej przewodności elektrycznej),
- niską zawartość zanieczyszczeń (aby uniknąć dalszego oczyszczania i ograniczyć reakcje uboczne w trakcie pracy urządzenia),
- dużą powierzchnię właściwą (aby zapewnić wysoką pojemność podwójnej warstwy elektrycznej),
- rozwiniętą porowatość (z porami dostępnymi dla jonów).

Aby spełnić te kryteria otrzymany biochar musi zostać aktywowany w celu usunięcia zanieczyszczeń, pozostałości po pirolizie oraz zwiększenia swojej powierzchni właściwej (SSA) poprzez tworzenie

<sup>1)</sup> Autor wyznaczony do korespondencji.

mikro- i mezoporów. Rodzaj biomasy, warunki prowadzenia pirolizy i dalsze procesy aktywacji mają istotny wpływ na ostateczne właściwości aktywowanych biowęgla. Dlatego istotne jest badanie różnych odpadów z biomasy, optymalizacja parametrów obróbki termicznej, wybór odpowiedniej metody aktywacji oraz optymalizacja jej warunków [4].

## Źródła biomasy surowej i odpadowej do produkcji elektrod oraz ich zalety i wady

Odpadowe surowce biomasowe mogą być wykorzystywane do produkcji elektrod w różnych zastosowaniach elektrochemicznych, a ich źródła zdają się nie mieć końca. Przykładowe z nich, to:

- uprawy energetyczne [2],
- odpady rolne: słoma zbożowa, kolby kukurydzy, trzcina etc. [1],
- odpady przemysłu spożywczego: pestki owoców, łuski, skorupy orzechów i nasion, wytkoki, skorupy jaj etc. [1, 2],
- odpady z przemysłu drzewnego i tartaczno: lignina, liści gałęzie, kora etc. [1, 2],
- odpady z przemysłu papierniczego: celuloza etc. [2],
- odpady w produkcji płyt meblowych, mebli, podłóg etc. [5],
- glony [6].

### Zalety wykorzystania biomasy surowej i odpadowej do produkcji elektrod [3]

Poniżej wymieniono najważniejsze zalety biomasy do produkcji elektrod.

1. Ekologia – zmniejszenie obciążenia środowiska poprzez wykorzystanie biomasy odpadowej oraz zmniejszenie wykorzystania paliw kopalnych do produkcji elektrod i ograniczenie emisji gazów cieplarnianych.
2. Duża dostępność i różnorodność.
3. Niska cena.
4. Zróżnicowane źródła biomasy dające elastyczność i możliwość wyboru najlepszego surowca do konkretnego wykorzystania.
5. Naturalnie niejednokrotnie silnie rozwinięta struktura porowata.
6. Łatwe przetwarzanie – otrzymywanie karbonizatu.
7. Duża możliwość rozwijania powierzchni aktywnej poprzez aktywację.
8. Możliwość modyfikacji właściwości.

### Wady wykorzystania biomasy surowej i odpadowej do produkcji elektrod [3, 5]

Wykorzystanie biomasy do produkcji elektrod wiąże się również z wyzwaniami, takimi jak wymienione poniżej.

1. Problemy w rozwijaniu efektywnych procesów przetwarzania, które wpływają na koszty produkcji itp.
2. Trudności w kontrolowaniu jakości materiałów, gdyż biomasa ma bardziej zróżnicowaną matrycę niż tradycyjne materiały elektrodowe, np. metale, stąd powtarzalność jakości surowca do produkcji może być zaburzona.

3. Trudności w utrzymaniu stabilności i trwałości niektórych materiałów biomasowych w trudnych warunkach elektrochemicznych.
4. Niska gęstość energii: biomasa ma zazwyczaj niższą gęstość energii w porównaniu z tradycyjnymi materiałami elektrodowymi, więc niektóre elektrody oparte na biomase mogą wymagać większych rozmiarów lub masy w celu uzyskania takiej samej ilości energii.

## Metody modyfikowania właściwości biopreursorów

Modyfikacje mają na celu zwiększenie przewodnictwa elektrycznego, reaktywności elektrochemicznej, trwałości i wydajności elektrod w różnych aplikacjach elektrochemicznych. Jest to kluczowy aspekt w rozwoju zaawansowanych technologii związanych z energią i magazynowaniem energii.

Ogólne metody modyfikowania właściwości biopreursorów w produkcji elektrod, to:

- modyfikacje chemiczne: mogą obejmować dodawanie lub usuwanie grup funkcyjnych, zmiany stopnia utlenienia lub modyfikacje struktury cząsteczek [4, 7, 8];
- odpowiednie przygotowanie powierzchni lub końcówek elektrod: bioprekursory, takie jak węgiel lub materiały nanocząsteczkowe, mogą być nakładane na elektrodę i utwardzane w celu utworzenia elektrody z modyfikowanymi właściwościami; możliwe jest także pokrywanie elektrody cienkimi warstwami innych materiałów, takich jak polimery lub metaliczne nanocząstki, które mogą poprawić przewodność elektryczną i elektrochemiczną elektrody [4, 7, 8];
- aktywacja powierzchniowa: powierzchnia elektrody może być aktywowana za pomocą obróbki cieplnej, utleniania lub napylania cienkich warstw substancji aktywujących; może to poprawić właściwości adsorpcji i reakcji elektrochemicznych na powierzchni elektrody [9,10];
- nanomateriały: wykorzystanie nanomateriałów jako biopreursorów lub ich dodatek do elektrod może znacząco poprawić wydajność elektrod; nanocząstki o dużym stosunku powierzchnia/masa mogą zapewnić większą powierzchnię do reakcji elektrochemicznych oraz skrócić drogę transportu elektronów i jonów [11, 12];
- modyfikacje biologiczne: w niektórych przypadkach bioprekursory, takie jak białka enzymatyczne lub materiały biologiczne, mogą być zmodyfikowane genetycznie lub bioinżynierijnie, aby poprawić ich zdolność do przewodzenia lub udziału w reakcjach elektrochemicznych [13, 14];
- modyfikacje strukturalne, takie jak ich morfologia i porowatość, aby dostosować ich właściwości do konkretnych zastosowań elektrodowych [15, 16].

Zaobserwowano, że właściwości fizyczne i elektrochemiczne biowęgla zależą w głównej mierze od rodzaju biomasy źródłowej. W celu uzyskania materiału o odpowiednich parametrach użytkowych stosuje się różne metody przetwarzania biomasy [7-10, 15, 16], jak np.:

- karbonizacja biomasy – otrzymywanie biowęgla / węgla drzewnego,
- aktywacja – rozwijanie struktury porowatej,

- aktywacja jonami srebra – poprawa przewodności elektrycznej,
- aktywacja plazmą tlenową,
- katalityczna grafityzacja (z KOH i azotanem kobaltu).

## Odpady biomasowe jako materiały prekursorowe

Godnym uwagi strumieniem mogącym posłużyć jako stabilne źródło surowca biomasowego do produkcji materiałów prekursorowych, a jednocześnie wpisującym się w założenia idei Gospodarki w Obiegu Zamkniętym, są odpady. Możemy rozróżnić dwa rodzaje odpadów związanych z biomasą:

- materiały posiadające status biomasy: odpady z przemysłu spożywczego (np. wyłtki z owoców i nasion oleistych, łupiny, pestki), odpady z przemysłu drzewnego (trociny, pył drzewny), odpady z przemysłu rolniczego (np. wyłtki, słoma, kolby kukurydzy);
- materiały posiadające status odpadu powstającego z przetwarzania wyrobów na bazie biomasy z dodatkami: odpady z przemysłu meblarskiego, odpady z przemysłu papierniczego.

Podczas badań nad możliwością wykorzystania biomasy i odpadów na bazie biomasy, prowadzonych w ITPE, wytypowano cztery rodzaje odpadów na bazie biomasy, mających potencjał w wykorzystaniu ich jako materiałów prekursorowych:

- odpad tytoniowy – OT,
- pellet ze słomy – PS,
- RDF (ang. Refuse Derived Fuel),
- odpad meblarski – MDF (Medium Density Fiberboard) – OM.

### Charakterystyka wytypowanych odpadów

Odpad tytoniowy (OT) powstaje w różnych procesach cyklu produkcyjnego tytoniu i papierosów. Odpady te mają różną konsystencję, zależnie od miejsc ich powstawania. Najczęściej są to resztki liści tytoniu w postaci skrawków rośliny, wiórow lub pyłu o zróżnicowanym uziarnieniu – zwłaszcza do 1 mm. W Polsce istnieje kilka fabryk produktów tytoniowych (m.in. British American Tobacco Polska, Imperial Tobacco Polska, JTI Polska, Philip Morris Polska) i we wszystkich z nich istnieje problem zagospodarowania pyłów tytoniowych. Do niedawna odpady tytoniowe w postaci pyłu oraz łodyg uważane były za całkowicie bezużyteczne i wyrzucane. Tych ilości jest od kilku do kilkunastu ton na dobę. Odpady te są spalane w celu zapobieżenia rozprzestrzeniania pyłu przez wiatr oraz w celu zmniejszenia stale narastających ilości tych odpadów. Odpady tytoniowe charakteryzują się dużą przydatnością do użytkowania przyrodniczego jako nawóz oraz jako komponent do produkcji lekkich betonów konstrukcyjnych, gdyż odpad ten charakteryzuje się niską wilgotnością. Mały ciężar objętościowy odpadów tytoniowych oraz duży stopień rozdrobnienia powoduje, że nie nadają się one do bezpośredniego spalania przemysłowego, nawet z dodatkiem paliwa stałego, na przykład w paleniskach kotłowych. Dodatkowo pył tytoniowy, jak każdy pył organiczny, jest niebezpieczny dla zdrowia ludzi. Wdychanie go może prowadzić do powstawania chorób alergicznych i schorzeń immunotoksycznych. Rozporządzenie Ministra Gospodarki

z 14 sierpnia 2008 dotyczące produkcji tzw. energii zielonej (zwłaszcza w energetyce zawodowej) zobowiązuje wykorzystywać coraz większe ilości biomasy, która nie może pochodzić z produkcji leśnej i przemysłu przetwarzającego jej odpady (aż do poziomu 100% w 2015 r.). W związku z powyższym odpady poprodukcyjne mogą stanowić bogate źródło tzw. biomasy nieleśnej i należy przypuszczać, że w najbliższych latach będą cieszyły się coraz większym popytem jako surowiec do produkcji ekologicznego paliwa stałego. W związku z tym, niezbędnym węzłem technologicznym, który musi zostać wprowadzony, będzie proces zagęszczania (brykietowania, granulowania) pyłów tytoniowych, zmniejszający w ten sposób objętość powstających odpadów [17].

Pellet ze słomy (PS) – oprócz tradycyjnej produkcji pelletów drzewnych rozwija się produkcja pelletów ze słomy zbożowej i rzepakowej. W ciągu ostatnich lat niektóre przedsiębiorstwa przestały produkować z trocin drzewnych na słomę zbóż, ze względu na zakłócenia w dostawach trocin, a także zwiększone zainteresowanie właścicieli domów jednorodzinnych pelletami ze słomy, których spalanie wymuszone jest Rozporządzeniem Ministra Gospodarki dotyczącym zielonych certyfikatów. Potencjał biomasy rolnej stanowi znaczną część całkowitej biomasy nadającej się do zbioru. Szacuje się, że roczna produkcja słomy zbożowej w Polsce wynosi około 34 mln ton. Ilość słomy, którą można wykorzystać na cele energetyczne, zależy głównie od zapotrzebowania na ten surowiec w rolnictwie. Główna część słomy wykorzystywana jest na potrzeby rolnictwa (jako ściółka, dodatek paszowy), a pozostała nadwyżka może stanowić potencjalne źródło energii. Od kilku lat nadwyżki słomy rosną, szacowane na 10-11 mln ton rocznie. Według szacunków ekspertów 25% słomy zbożowej można wykorzystać na cele energetyczne bez uszczerbku dla jakości gleby. Z 1 ha użytków rolnych rocznie można uzyskać ok. 4,5 t słomy i 4,0-12,0 t siana, co odpowiada ok. 2,2 t węgla kamiennego. Globalnie produkcja słomy, głównie pszenicy, przekracza 520 mln ton. Ograniczeniem stosowania słomy jest to, że nie jest ona paliwem jednorodnym. Jedną ze słabości jest znaczny stosunek objętości do wartości energetycznej. Podobnie jak inne odpady rolnicze, słoma charakteryzuje się małą gęstością objętościową (słoma ścięta 150-200 kg/m<sup>3</sup> w porównaniu z węglem kamiennym 800-1000 kg/m<sup>3</sup>). Najważniejszym kierunkiem wykorzystania słomy jest produkcja pasz i nawozów [18-20].

RDF (z jęz. ang. Refuse Derived Fuel) – paliwo alternatywne, powstające w wyniku wysortowania i odpowiedniego przygotowania frakcji odpadów charakteryzujących się wysoką wartością opałową. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. z 2014 r. poz. 1923.) pod opisywanym pojęciem klasyfikuje się odpady o kodzie 19 12 10 – odpady palne (paliwo alternatywne). Frakcja kaloryczna (pre-RDF) – wysokokaloryczna frakcja odpadów komunalnych, powstała w procesie mechanicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych poprzez wydzielenie na sicie 80 mm jako nadfrakcja. Zawiera ona zwykle niewydzielone wcześniej w procesie selektywnej zbiórki u źródła frakcje surowcowe, takie jak tworzywa sztuczne, tekstylia itp. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów pod opisywanym pojęciem klasyfikuje się odpady o kodzie 19 12 12 – Inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione w 19 12 11 i/lub odpady o kodzie 19 12 10 – odpady palne (paliwo alternatywne) [21].

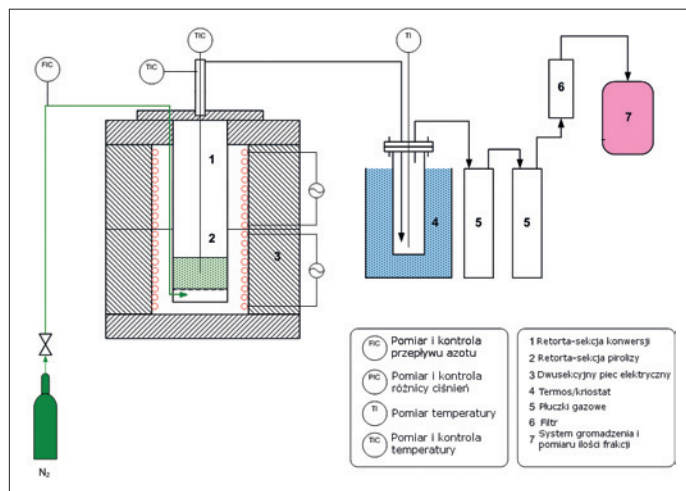
**Odpad meblarski (OM)** – Polska jest liderem w produkcji drzewnej i meblarskiej, co oznacza zarazem, że jest producentem ogromnej ilości odpadu, który każdego dnia powstaje w tych zakładach. Naturalne trociny bądź wióry (niczym niezanieczyszczone) są wykorzystywane przez wiele zakładów do produkcji ekologicznego granulatu pelletu drzewnego – jako paliwo do kotłów centralnego ogrzewania, zarówno w domach jednorodzinnych jak i w ciepłowniach miejskich. Może być również przeznaczony do spalania w automatycznych kominkach i piecykach. Takie wykorzystanie odpadu, trocin bądź wiórów, jest bardzo korzystne dla zakładów, bo staje się on ponownie surowcem do produkcji paliwa. Jeszcze więcej korzyści mają użytkownicy, gdyż jako paliwo zwolnione z akcyzy jest niedrogim sposobem na automatyczne i wygodne ogrzewanie. Co więcej, nie generuje smogu i nie przyczynia się do zwiększania emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery.

Inne podejście dotyczy odpadów z płyt meblowych OSB, MDF, MFP, HDF i laminatów. Według polskiego prawa jest to odpad, który podlega Termicznemu Przekształcaniu Odpadów (TPO) w specjalnych spalarniach (wymagana jest bardzo wysoka temperatura, która będzie unieszkodliwiała dioksyny). Odpady z płyt meblowych nie mogą być spalane w kawałkach, zrębkach, jako pył w kotłach do centralnego ogrzewania w zakładach meblarskich czy stolarniach, ani w prywatnych domach. Niedopuszczalne i zakazane jest również produkowanie pelletu z domieszką zanieczyszczonego surowca pochodzącego z takich wyrobów z zamiarem spalania innego jak TPO. Pellet z nawet najmniejszą zawartością choćby pyłu z MDF jest szkodliwy dla zdrowia, powietrza oraz bardzo szybko niszczy kotły grzewcze [22].

## Modyfikacja termochemiczna odpadów biomasowych

Biomasa charakteryzuje się naturalnie silnie rozwiniętą porowatością związaną z roślinną budową komórkową. Każdy typ biomasy, jako że pochodzi z różnych gatunków roślin, jak również z innych elementów rośliny, charakteryzuje się odmienną budową komórkową. Dlatego tak istotne jest, by jako potencjalny prekursor, wybrany został materiał biomasowy, który już wstępnie charakteryzuje się korzystną porowatością, determinowaną przez pierwotną budowę komórkową.

Aby odpady nadawały się do wykorzystania jako prekursor należy zmodyfikować/poprawić ich właściwości fizyczne. Takie efekty uzyskuje się poprzez karbonizację (pirolizę). Podczas badań przeprowadzonych w ITPE stosowano w procesie pirolizy temperaturę 600°C. Proces prowadzono wykorzystując stanowisko konwersji paliw stałych w złożu stacjonarnym. Stanowisko to składa się z pieca elektrycznego, stalowej retorty, w której zachodził proces konwersji badanych materiałów oraz układu odbioru fazy ciekłej i fazy gazowej. Schemat stanowiska do termicznej konwersji paliw stałych przedstawiono na rysunku 1. Proces pirolizy prowadzono z ciągłym odbiorem produktów ciekłych i gazowych.



Rys. 1. Stanowisko badawcze konwersji paliw stałych w złożu stacjonarnym

Karbonizaty, dzięki odprowadzeniu części lotnych, zyskały bardziej rozwiniętą strukturę porowatą w porównaniu z materiałem surowym, z którego powstały. Dodatkowo, proces pirolizy niejako „zamraża” strukturę materiału sprawiając, że budowa komórkowa utrwała się, a matryca organiczna staje się mniej reaktywna, czyli stabilniejsza.

Jednym z istotnych parametrów służących do określania opłacalności wykorzystania odpadu do dalszych celów jest uzysk wartościowej frakcji materiału, w tym wypadku jest to uzysk karbonizatu. Średni uzysk karbonizatu z biomasy określa się na poziomie 30%.

Wiele o potencjale aplikacyjnym materiału mówi jego morfologia, czyli charakterystyka zbioru fizycznych cech strukturalnych materiału. Badanie morfologii można przeprowadzić wykorzystując między innymi analizę mikroskopową. Przeprowadzona analiza w mikroskali daje informację o jednorodności strukturalnej materiału po pirolizie, jego słabych i mocnych stronach, przekładających się na wytrzymałość mechaniczną materiału.

Próbki morfologicznie charakteryzowano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego Axiolmager M1m firmy Zeiss (Niemcy), a przykładowe fotomikrografie uzyskanego karbonizatu przedstawiono na rysunkach 2-5.

Po procesie pirolizy przeprowadzono aktywację, czyli nasycanie karbonizatów, roztworami zawierającymi 0,5% miedzi oraz 0,5% srebra. Do aktywacji wykorzystano roztwory siarczanu miedzi oraz azotanu srebra. Proces modyfikacji prowadzono z wykorzystaniem wyparki obrotowej pod zmniejszonym ciśnieniem oraz w temperaturze 50°C przez 30 min, aby zwiększyć penetrację jonów miedzi i srebra w głąb struktury modyfikowanego materiału. Zabieg ten miał poprawić właściwości fizyczne materiału, głównie jego właściwości elektryczne.

Otrzymane modyfikowane karbonizaty zostały poddane badaniom właściwości fizykochemicznych, optycznych, morfologicznych, porowatości, powierzchni  $S_{BET}$ , oraz mapowaniu za pomocą sondy SEM – EDX. Mapowanie SEM – EDX ma na celu określenie czy i w jakim stopniu udało się zaimpregnować powierzchnię materiału jonami metalu. Wybrane parametry zawarto w tabeli 1. Na podstawie wszystkich uzyskanych wyników dokonano analizy, która pomogła ustalić wstępnie za i przeciw wykorzystaniu wyselekcjonowanych odpadów jako materiałów prekursorowych.

## Analiza wyników i podsumowanie

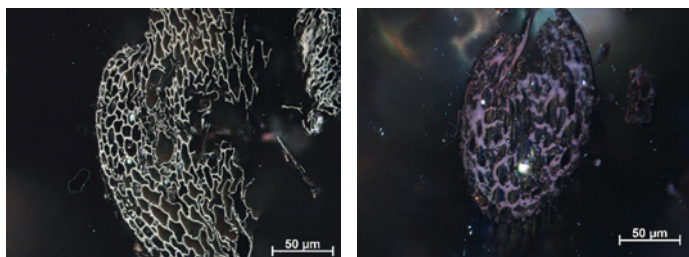
W wyborze materiału biomasowego, będącego możliwym prekursorem materiałów węglowych do produkcji elektrod, decydującą rolę odgrywają takie czynniki, jak:

- podatność materiału na pirolizę: stosunkowo duży uzysk karbonizatu, rozwinięcie struktury porowatej, wytworzenie wytrzymałego mechanicznie karbonizatu;
- homogeniczność struktury;
- dostępność i powtarzalność jakości surowca;
- podatność na aktywację;
- podatność na modyfikację – wysoki stopień implementacji i równego rozmieszczenia jonów metali;
- właściwości elektrotermiczne wytworzonego materiału.

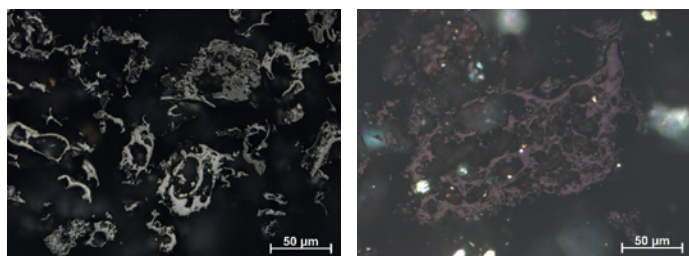
Przeanalizowane materiały poddano karbonizacji oraz modyfikacji jonami metali w celu zbliżenia ich właściwości do właściwości materiałów węglowych zwyczajowo stosowanych jako materiały elektrodowe. Najgorzej spośród badanych odpadów wypadł odpad RDF. Największą wadą tego materiału jest znaczna zmienność składu/jakości. Odpad RDF pochodzi z procesu segregacji odpadów komunalnych. Udział poszczególnych frakcji paliwowych, tj. plastik, frakcja biodegradowalna, drewno, papier itd. będzie różnił się w zależności od partii odpadu. Trudności w prognozowaniu jakości materiału będą rzutowały na ograniczenia w możliwości jego stosowania jako stabilnego surowca. Konieczność każdorazowego optymalizowania składu surowca wiąże się z dodatkowymi kosztami i nakładem energetycznym, co wpływa na opłacalność przedsięwzięcia. Ponadto, materiał składa się z form włóknistych i strzępek o wysokiej porowatości, taka mało zwięzła struktura materiału będzie wpływać na wytrzymałość mechaniczną karbonizatu i z tym związane problemy logistyczne.

Wielką zaletą karbonizatu ze słomy jest jednorodność w całej objętości, materiał charakteryzuje się powtarzalną jakością ze względu na stabilne i jednakowe pochodzenie. Dodatkową zaletą tego materiału jest jego wysoka i jednorodna porowatość. Niestety, wysokiej porowatości towarzyszy wyjątkowo niska grubość ścianek porów, co jednoznacznie przekłada się na niską wytrzymałość mechaniczną. Karbonizat ze słomy, ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię właściwą i porowatość, jest podatny na aktywację, lecz wysoka ścieralność może generować znaczące problemy logistyczne oraz straty surowca w procesie przetwórczym.

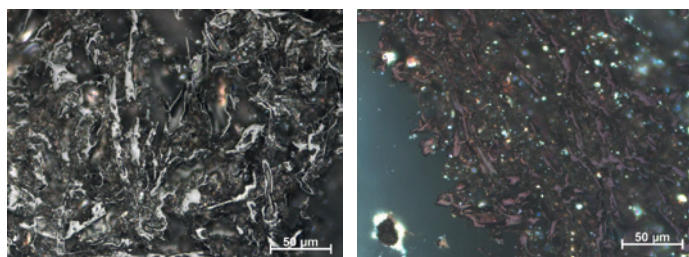
Bardzo podobnie do karbonizatu ze słomy sytuacja przedstawia się w przypadku karbonizatu z odpadu tytoniowego. Materiał jest jednorodny, a jego jakość powtarzalna, że względu na fakt, że pochodzi zawsze z tej samej rośliny. Minusem jest to, że w przeciwieństwie do słomy i drewna, odpad tytoniowy w przeważającym udziale składa się z biomasy zielnej, głównie w postaci liści. W związku z tym jego struktura jest z natury bardzo słabo odporna na degradację. Podobnie jak karbonizat z RDF i słomy wykorzystanie tego materiału wiązać się będzie z dodatkowymi utrudnieniami logistycznymi lub dodatkowym nakładem energetycznym, a więc również i finansowym, w celu poprawy właściwości mechanicznych, np. peletyzacją.



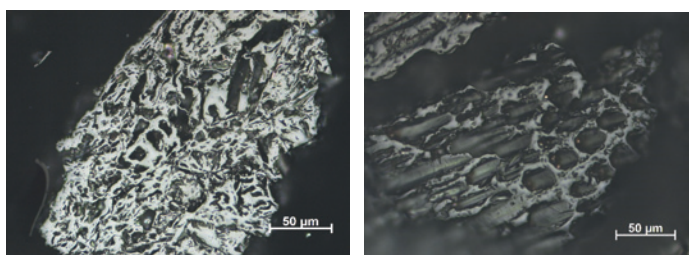
Rys. 2. Przykładowe fotomikrografie uzyskanego karbonizatu ze słomy (pow. x500, światło białe – po lewej; światło spolaryzowane + Lambda – po prawej)



Rys. 3. Przykładowe fotomikrografie uzyskanego karbonizatu z tytoniu (pow. x500, światło białe – z lewej; światło spolaryzowane + Lambda – po prawej)



Rys. 4. Przykładowe fotomikrografie uzyskanego karbonizatu z RDF (pow. x500, światło białe – po lewej; światło spolaryzowane + Lambda – po prawej)



Rys. 5. Przykładowe fotomikrografie uzyskanego karbonizatu z odpadów meblowych MDF (pow. x500, światło białe)

Tabela 1

Wybrane parametry fizyczne i chemiczne charakteryzujące wyselekcjonowane rodzaje odpadów

Rodzaj biomasy odpadowej	Odpad tytoniowy	Odpad meblarski MDF	RDF	Pelet ze słomy
Uzysk karbonizatu w 600°C, %	29,3	28,6	20,9	26,1
$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	110	242	113	237
Obj. całkowita porów, $V_T$ , cm <sup>3</sup> /g	0,0894	0,1562	0,0966	0,1504
$V_{mez} / V_{DR}$	0,509	0,544	0,594	0,426
SEM-EDX, % (Cu)	0,5	0,5	0,3	0,3
SEM-EDX, % (Ag)	0,4	0,4	0,3	0,3

Matrycę oceny przedstawiono w postaci tabeli 2, gdzie w skali od 1 do 3 oceniono poszczególne cechy wybranych materiałów odpadowych.

**Tabela 2**

Wybrane parametry fizyczne i chemiczne charakteryzujące wyselekcjonowane odpady

	Pelet ze słomy	Odpad tytoniowy	Odpad MDF	Odpad RDF
Podatność na pirolizę – uzysk karbonizatu	2	3	3	1
Podatność na pirolizę – rozwinięcie powierzchni właściwej	2	1	2	1
Wytrzymałość mechaniczna karbonizatu	1	1	3	1
Homogeniczność struktury	3	2	3	1
Powtarzalność jakości surowca	3	3	3	1
Podatność na aktywację	1	2	2	1
Ocena	12	12	16	6

Skala ocen: 1 – słaba, 2 – średnia, 3 – dobra.

Spośród badanych materiałów wszystkie wymienione kryteria spełnił jako jedyny karbonizat z odpadów meblowych MDF. Wymagania prawne zabraniają spalania nawet niewielkiej ilości odpadów meblowych w domowych paleniskach. Polska jest znaczącym producentem mebli, a co za tym idzie wytwarza również dużą ilość odpadów. Perspektywa wykorzystania odpadów meblowych w łańcuchu produkcyjnym magazynów energii spełnia założenia Gospodarki Obiegu Zamkniętego i może redukować negatywny wpływ nadmiernej produkcji odpadów z produkcji mebli.

### Finansowanie

Badania zostały sfinansowane ze środków subwencji statutowej, w ramach tematu badawczego 11.20.001/2020 pt. „Badania nad możliwością wykorzystania biomasy pochodzenia odpadowego, jako surowca w produkcji elektrod w układach do magazynowania energii”.

### PIŚMIENNICTWO

- [1] Hermansyah Aziz, Olly Norita Tetra, Admin Alif, Syukri, Wahyu Ramadhan, *Electrical Properties of Supercapacitor Electrode-Based on Activated Carbon from Waste Palm Kernel Shells*, „Der Pharma Chemica” 2016, 8(15), s. 227-232.
- [2] Lisowska-Oleksiak A., Nowak A.P., Wilamowska M., *Superkondensatory jako materiał do magazynowania energii*, Politechnika Gdańska, „Acta Energetica” 2010, 1, s. 71-79.

- [3] Abdul Aziz, Syed Shaheen Shah; *Biomass-Based Supercapacitors: Design, Fabrication and Sustainability*, ISBN: 978-1-119-86642-8.
- [4] Januszewicz K., Cymann-Sachajdak A., Kazimierski P., Klein M., Łuczak J., Wilamowska-Zawłocka M., *Chestnut-Derived Activated Carbon as a Prospective Material for Energy Storage*, „Materials” 2020, 13(20), s. 4658.
- [5] Muzyka R., Sajdak M., Wojtaszek M., Łabojko G., *Badania nad możliwością wykorzystania biomasy pochodzenia odpadowego jako surowca w produkcji elektrod w układach do magazynowania energii*. Sprawozdanie z działalności statutowej ICHPW, 2020.
- [6] Youliang Chenga, Linlin Wua, Changqing Fang, Tiehu Li, Jing Chena, Mannan Yangc, Qingling Zhangc, *Synthesis of porous carbon materials derived from laminaria japonica via simple carbonization and activation for supercapacitors*, „Journal of Material Research and Technology” 2020, 9(3), s. 3261-3271.
- [7] Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Wiley, 2001, ISBN: 9781119334064.
- [8] Compton R.G., Banks C.E., *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, 2018, ISBN: 9781786345295.
- [9] Trasatti S., Work Function, Electronegativity, and Electrochemical Behavior of Metals, „Journal of Physical Chemistry” 1987, 42, s. 16.
- [10] Conway B.E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, 1999, ISBN: 9781475730609.
- [11] Xia Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F., Yan H., *One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization and Applications*, „Advanced Materials” 2003, 15(5), s. 353-389.
- [12] Wang G., Zhang L., Zhang J., *A review of electrode materials for electrochemical Supercapacitors*, „Chemical Society Reviews” 2012, 41(2), s. 797-828.
- [13] Bartlett P.N., *Bioelectrochemistry: Fundamentals, Experimental Techniques and Applications*, Wiley, 2008, ISBN: 978-0-470-75384-2.
- [14] Gamella M., Koushanpour A., Katz E., *Biofuel Cells – Activation of micro- and macro- electronic devices*, „Bioelectrochemistry” 2018, 119, s. 33-42.
- [15] Weinan Zhao, Karp J.M., *Micro and Nanoengineering of the Cell Surface*, „Biomicrofluidics” 2014, ISBN: 9781455731558.
- [16] Haghi A.K., Akbari M., *Trends in electrospinning of natural nanofibers*, „Phys. stat. sol.” 2007, s. 1-5.
- [17] Obidziński S., *Badania procesu zagęszczania odpadów tytoniowych*, „Inżynieria i Aparatura Chemiczna” 2011, 1, s. 29-30.
- [18] Yasser M. Awad, Jinyang Wang, Avanthi D. Igalavithana, Daniel C.W. Tsang, Ki-Hyun Kim, Sang S. Lee, Yong Sik Ok, Chapter One – *Biochar Effects on Rice Paddy: Meta-analysis*, Editor: D.L. Sparks, „Advances in Agronomy” 2018, 148, s. 1-32.
- [19] Srivastava N., Akshay K., Srivastava M., Mishra P.K., Chapter 22 – *Biofuels production using wheat Straw*, „Recent Developments in Bioenergy Research” 2020, s. 433-441.
- [20] <https://naszarola.pl/sloma-zbierac-czy-przeorac/>
- [21] <https://obiegprzyszlosci.pl/rdf-2/>
- [22] Wasilewski R., Hrycko P., *Efekty energetyczno-emisyjne spalania odpadów z przeróbki płyt drewnopochodnych w kotle małej mocy*, „Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrona Środowiska” 2010, 12(1), s. 27-34.



ul. Zamkowa 1; 41-803 Zabrze • tel.: 32-271-00-41 • fax: 32-271-08-09 • e-mail: office@itpe.pl • [www.itpe.pl](http://www.itpe.pl)