

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237796**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **433435**

(22) Data zgłoszenia: **02.04.2020**

(51) Int. Cl.

**C01B 32/05 (2017.01)**

**C01B 32/324 (2017.01)**

**C01B 32/312 (2017.01)**

**C09K 17/40 (2006.01)**

(54) **Sposób otrzymywania biowęgla z biomasy do pochłaniania metanu  
oraz jego zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**30.11.2020 BUP 25/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.05.2021 WUP 11/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT AGROFIZYKI  
IM. BOHDANA DOBRZAŃSKIEGO  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Lublin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ADAM KUBACZYŃSKI, Żakowola Radzyńska, PL  
ANNA WALKIEWICZ, Świdnik, PL  
MAŁGORZATA BRZEZIŃSKA, Lublin, PL  
CEZARY POLAKOWSKI, Lublin, PL  
ANNA PYTLAK, Lublin, PL  
ANDRZEJ BIEGANOWSKI,  
Abramowice Prywatne, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Magdalena Tarała**

**PL 237796 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania biowęgla z biomasy, posiadającego dobrą zdolność pochłaniania metanu z atmosfery, a także jego zastosowanie do pochłaniania metanu z atmosfery.

Biowęgiel jest to produkt powstały w wyniku poddania biomasy procesowi pirolizy, tj. procesowi degradacji pod wpływem wysokiej temperatury, prowadzonego bez dostępu tlenu i opcjonalnie innych celowo dodawanych reagentów. Znajduje obecnie coraz szersze zastosowanie m.in. w rolnictwie, leśnictwie i ochronie środowiska jako dodatek do gleby. Ze względu na dużą powierzchnię właściwą i dobre właściwości sorpcyjne biowęgiel poprawia właściwości fizykochemiczne gleby oraz zwiększa sekwestrację węgla. Ponadto jest źródłem trwałej materii organicznej, ogranicza wypłukiwanie odżywczych soli mineralnych w głąb profilu glebowego oraz spowolnia migrację wody w profilu glebowym. Z tego powodu biowęgiel może pozytywnie wpływać na stabilność agregatów glebowych (strukturę) i porowatość, poprawiając tym samym stosunki wodno-powietrzne gleby. Jest to istotne nie tylko ze względu na podejmowane próby ograniczenia nawożenia, ale również wobec nasilających się zjawisk suszy.

Postępująca degradacja środowiska oraz nasilające się zmiany klimatyczne sprawiają, że coraz intensywniej poszukuje się rozwiązań prowadzących do zatrzymania lub opóźnienia tych niekorzystnych zjawisk. Szczególnie istotne jest ograniczenie emisji gazów cieplarnianych z rolnictwa, które m.in. odpowiada za około 50% globalnej emisji metanu ( $\text{CH}_4$ ). Mimo, iż atmosferyczne stężenie  $\text{CH}_4$  jest stosunkowo niewielkie (1,8 ppm), to jego potencjał cieplarniany jest około 34 razy większy, niż dwutlenku węgla ( $\text{CO}_2$ ) (Wu et al., 2019). Dodatkowo niepokoi fakt, że poziom  $\text{CH}_4$  w atmosferze systematycznie rośnie, a w przeciągu ostatnich ok. 200 lat jego stężenie zwiększyło się około 2,5 razy (Kammann et al., 2017). Wzbogacanie gleb biowęgłem może okazać się skutecznym sposobem na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych. Istnieją doniesienia literaturowe świadczące o tym, że dodatek biowęgla do gleby ogranicza emisję gazów cieplarnianych, takich jak dwutlenek węgla, podtlenek azotu ( $\text{N}_2\text{O}$ ), czy metan (Dong et al., 2020; Jeffery et al., 2016; Kammann et al., 2017; Lentz et al., 2014). Z drugiej strony jednak, nie brakuje danych wykazujących, że biowęgiel nie ma istotnego wpływu na pochłanianie  $\text{CH}_4$  w glebie, a wręcz może przyczyniać się do zwiększonej emisji  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  (Fungo et al., 2014; He et al., 2017; Ribas et al., 2019; Zimmerman et al., 2011). Zestawienie wielu badań na ten temat pokazuje, że wpływ biowęgla na emisyjność gleb nie jest jednoznaczny i wymaga dalszego poznania (Li et al., 2018).

Pojawiły się również prace naukowe, skupiające się na wpływie biowęgla na mikrobiom glebowy. Doniesienia literaturowe wykazują pozytywne aspekty w tym zakresie. Zwiększona porowatość gleby spowodowana dodatkiem biowęgla sprawia, że w glebie jest więcej miejsc, w których mogą bytować mikroorganizmy (tzw. mikrohabitatów). W połączeniu z poprawą stosunków wodno-powietrznych, sprzyja to namnażaniu bakterii tlenowych, co z kolei przekłada się na rosnącą ilość tzw. hotspotów w glebie, czyli miejsc o zwiększonym nagromadzeniu mikroorganizmów glebowych. Mikroorganizmy te w znacznym stopniu odpowiadają za procesy emisji i pochłaniania gazów w glebie (Muñoz et al., 2017). W ten sposób zmiana właściwości fizykochemicznych spowodowanych wzbogacaniem gleb biowęgłem pośrednio przekłada się na ich emisyjność w zakresie gazów cieplarnianych.

Badania dotyczące wymiany gazowej przeprowadzone na glebach mineralnych *Mollic Gleysol*, *Haplic Podzol*, *Eutric Cambisol*, wskazują na ich wysoki potencjał metanotroficzny, tzn. do pochłaniania metanu (Walkiewicz et al., 2012). Generalnie gleby uważa się za jedne z najważniejszych biologicznych pochłaniaczy metanu, co może być jeszcze wzmocnione dodatkiem biowęgla. Wpływ biowęgla tłumaczony jest zazwyczaj zmianami fizykochemicznymi, jakie zachodzą w glebie po aplikacji biowęgla.

Dotychczas bardzo niewielu autorów podejmowało badania dotyczące emisji/pochłaniania metanu przez same biowęgłe. Spokas i Reicosky (2009) przebadali 16 różnych biowęgli pod kątem redukcji stężenia metanu w powietrzu. W trzech przypadkach potwierdzili to zjawisko. Biowęgiel z łusek orzechów ziemnych i biowęgiel z pędów kukurydzy charakteryzowały się identyczną dobową szybkością utleniania metanu na poziomie  $2,6 \pm 0,6 \text{ ng CH}_4 \text{ g}_{\text{biowęgla}}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Biowęgiel, którego materiał wsadowy stanowił Biosource™ wykazywał zdolność utleniania metanu rzędu  $4,1 \pm 0,9 \text{ ng CH}_4 \text{ g}_{\text{char}}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (Spokas and Reicosky, 2009).

W publikacji opisu patentowego US8926932B2 opisano adsorbent w postaci węgla aktywowanego zawierającego więcej niż 50% wagowych węgla pochodzącego z biomasy. Adsorbent ma całkowitą objętość porów od  $1,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  do  $2,37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , pole powierzchni właściwej od  $2700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  do  $3421 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , wielkość cząstek wynoszącą co najmniej 149 mikronów, objętość porów od  $1,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  do

2,00 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> dla porów o średnicach mniejszych niż 50 Å oraz objętość porów od 0,8 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> do 1,13 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> dla porów o średnicach od 20 Å do 50 Å. Adsorbent charakteryzuje ponadto grawimetryczna pojemność magazynowa metanu większa niż 200 g kg<sup>-1</sup> w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 500 psi (ok. 34500 hPa, czyli pod ciśnieniem ponad 34 razy wyższym od atmosferycznego). Opis przedstawia ponadto proces wytwarzania adsorbentu, który obejmuje zwęglenie surowca biomasy zawierającego więcej niż 40% wagowych węgla w temperaturze od 350°C do 850°C, z wytworzeniem węgla o powierzchni właściwej większej niż 900 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> oraz objętości porów większej niż 1,0 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> dla porów, których średnice wynoszą od 10 Å do 50 Å. Uzyskany węgiel aktywuje się w obecności substancji alkalicznej o wartości pH większej niż 9 w temperaturze od 600°C do 100°C, z wytworzeniem węgla aktywnego o powierzchni właściwej większej niż 1700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, łącznej objętości porów większej niż 1,1 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> i takim rozkładem porów, że co najmniej 20% objętości porów zawiera pory o średnicy w zakresie od 20 Å do 50 Å. Rozwiązanie nie pozwala jednak każdorazowo uzyskać biowęgla posiadającego bardzo dobrą zdolność do pochłaniania metanu.

Z chińskiego zgłoszenia patentowego CN109089809 znany jest sposób wytwarzania biowęgla, w którym jako surowiec stosuje się sadzonki ziemniaków (sadzeniaki), a po naturalnym ich suszeniu prowadzi się pirolizę w beztlenowej spalarni w temperaturze 400–500°C, następnie chłodzi się wytworzony produkt i otrzymuje biowęgiel. Rozwiązanie przewiduje zastosowanie węgla z sadzeniaków do łagodzenia stresu związanego z toksycznością glinu w kwaśnej glebie, jako materiału sprzyjającemu wzrostowi, tworzeniu się brodawek i wchłanianiu składników odżywczych przez fasolę bambusową.

Natomiast z chińskiego zgłoszenia patentowego CN106747906 znany jest nawóz organiczny, zawierający m.in. biowęgiel, który został wytworzony w następujących etapach: suszenie sadzonek ziemniaków (sadzeniaków) na słońcu, do otrzymania zawartości wody poniżej 20%, a następnie cięcie lub rozbijanie, umieszczanie ich w piecu do karbonizacji i zwęglanie przez 2,5 do 3,5 godzin w temperaturze 420 do 480°C; po zakończeniu karbonizacji, filtrowanie za pomocą wody, chłodzenie do temperatury pokojowej i suszenie.

Nie jest znane natomiast zastosowanie biowęgla otrzymanego z sadzeniaków według ww. CN109089809 oraz CN106747906 jako materiału do usuwania metanu z atmosfery.

Łęciny (łęty, łodygi, stolony) stanowią materiał odpadowy po produkcji ziemniaków. Ze względu na fakt, że zawierają substancje trujące (zawierają solaninę i inne toksyczne glikoalkaloidy) nie nadają się, tak jak sadzeniaki, nie tylko do spożycia przez ludzi ale także do skarmiania zwierząt. Jedyne dwa sposoby zagospodarowania łęcin to spalanie lub pozostawienie na polu i zaoranie. Wykorzystanie ich jako surowca do produkcji biowęgla nie było do tej pory stosowane. Publikacje CN 109089809A i CN106747906A opisują produkcję biowęgla z bulw ziemniaka, ale biorąc pod uwagę, że: skład chemiczny bulw ziemniaczanych oraz łętów są zupełnie inne, bulwy mają zastosowanie spożywcze albo do produkcji pasz, oraz że nie wykazano zdolności pochłaniania metanu przez biowęgiel powstały z bulw ziemniaków, bulwy i łęty należy uznać za inny materiał.

Celem wynalazku jest zatem opracowanie wydajnego sposobu otrzymywania biowęgla posiadającego bardzo dobrą zdolność do samodzielnego pochłaniania metanu z atmosfery, w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Celem wynalazku jest ponadto zaproponowanie zastosowania tego biowęgla do usuwania metanu. Cel ten jest realizowany poprzez otrzymywanie biowęgla z biomasy do pochłaniania metanu, w którym biomasę suszy się, następnie ogrzewa i poddaje schłodzeniu, a którego istotą jest to, że biomasę roślinną stanowią odpadowe łęciny po uprawie ziemniaków.

Korzystnie, suszenie biomasy jest prowadzone w temperaturze od 20°C do 80°C przez 2 do 24 godzin, ewentualnie po uprzednim rozdrobnieniu materiału.

Korzystnie, ogrzewanie prowadzi się w temperaturze od 180°C do 1000°C przez okres 15 do 360 min, przy szybkości narastania temperatury od 3 do 25°C min<sup>-1</sup>.

Korzystnie, proces ogrzewania i schładzania prowadzony jest w atmosferze gazu obojętnego.

Istotą wynalazku jest również zastosowanie biowęgla otrzymanego ww. sposobem do usuwania metanu z atmosfery, przy czym otrzymany biowęgiel poddaje się uwilgotnieniu do wilgotności w zakresie od 50 do 70% pojemności wodnej (WHC). 100% pojemności wodnej – ang. Water Holding Capacity – WHC – odpowiada ilości wody, która została zatrzymana w ośrodku porowatym, tu w biowęglu, po odpłynięciu tzw. wody grawitacyjnej, tj. tej ilości wody, która nie jest utrzymywana siłami kapilarnymi (Yoo et al., 2014).

Z przeprowadzonych badań wynika, że po uwilgotnieniu do poziomu 60% WHC prób biowęgla z łęcin ziemniaków, jego dobową szybkość konsumpcji metanu wyniosła ok. 10 500 ng CH<sub>4</sub> g<sub>biowęgla</sub><sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. Uzyskane wyniki szybkości pochłaniania metanu dla biowęgla wyprodukowanego z łęcin ziemniaków

są zatem nawet kilka tysięcy razy wyższe, niż biowęgli, o których informacje można było do tej pory spotkać.

Ważnym atutem biowęgli powstałych z łęcin ziemniaków jest również to, że biomasa potrzebna do ich wytworzenia jest uznawana za odpad w produkcji rolniczej, który przerabiając na biowęgiel można wartościowo spożytkować.

Wynalazek został szczegółowo przedstawiony w poniższym przykładzie realizacji. Jako porównanie zastosowano tu dwa inne biowęgle: z malin oraz ze słonecznika.

Biomasy pozostałe po uprawie ziemniaków (w postaci łęcin) oraz po uprawie malin (w postaci ściętych całych roślin) powietrznie wysuszono, dosuszono w temperaturze 25°C przez 6 godzin i wytworzono biowęgle w procesie pirolizy, przy temperaturze 600°C, w czasie 30 min, przy szybkości narastania temperatury około 10°C min<sup>-1</sup> w atmosferze azotu. Po czasie przeznaczonym na pirolizę wyłączono grzanie, a nadmuch azotem prowadzony był do momentu ostygnięcia pieca i znajdującego się w nim biowęgla. Kolejnym etapem prowadzonych prac było wykonanie szeregu analiz fizykochemicznych takich jak: zawartość rozpuszczalnego węgla organicznego (DOC), stosunek C/N, gęstość nasypowa, pojemność wodna (WHC), pH i potencjał oksydoredukcyjny (Eh), prowadzących do opracowania charakterystyki nowo wyprodukowanych biowęgli.

Biowęgiel z łusek słonecznika powstał w procesie pirolizy prowadzonym na specjalnie do tego celu przeznaczanej linii produkcyjnej, w temperaturze 650°C, w czasie 60 min.

Podstawowe charakterystyki biowęgli przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Podstawowe charakterystyki badanych biowęgli.

	Gęstość [g cm <sup>-3</sup> ]	pH	Eh [mV]	C [% <sub>ów/w</sub> ]	N [% <sub>ów/w</sub> ]	C/N	DOC [mg dm <sup>-3</sup> ]	Wilgotność Śwody Śsuchego biowęgla <sup>-1</sup> odpowiadająca WHC	
								100%	60%
Łęciny ziemniaków	0,19	9,6	25,1	44,62	1,35	33,05	100,0	4,45	2,67
Maliny	0,21	9,2	32,3	74,21	0,90	82,46	139,7	4,31	2,59
Słonecznik	0,35	9,2	-16,1	78,3	0,98	79,9	106,6	2,58	1,55

Wszystkie biowęgle rozdrobniono, przesiano przez sito o średnicy oczek równej 2 mm, naważono w ilości po 5 g do oddzielnych szklanych naczyń inkubacyjnych o pojemności 120 ml, następnie próby uwilgotniono do dwóch wilgotności, odpowiadających 60% i 100% WHC. Następnie szczelnie zamknięto gumowym korkiem z kapslem. Do tak przygotowanych prób dodano po 1% CH<sub>4</sub> (v/v) i inkubowano je w ciemności w temperaturze 25°C przez 36 dni. W tym czasie prowadzono regularne pomiary składu atmosfery gazowej w przygotowanych próbach za pomocą chromatografu gazowego.

Całkowity ubytek metanu w próbkach biowęgla z łęcin ziemniaków odnotowano już 25 dnia. Natomiast, przy uwilgotnieniu wynoszącym 100% WHC, całkowita konsumpcja metanu nastąpiła po 34 dniach.

Biowęgiel z łodyg malin całkowicie pochłoniął dodany metan dopiero 32 dnia eksperymentu, natomiast przy uwilgotnieniu wynoszącym 100% WHC, po 36 dniach eksperymentu ubyło tylko 83,44%.

Biowęgiel otrzymany z łusek słonecznika przy wilgotności 60% WHC po 36 dniach eksperymentu zaabsorbował jedynie 23,3% obecnego metanu. Przy uwilgotnieniu wynoszącym 100% WHC po 36 dniach eksperymentu pochłoniął mniej niż połowę obecnego metanu.

Przeprowadzony eksperyment wskazuje na wysokie powinowactwo wytworzonego z łęcin ziemniaków biowęgla do jednego z głównych gazów cieplarnianych, jakim jest metan.

Cytowany stan techniki:

Dong, W., Walkiewicz, A., Bieganowski, A., Oenema, O., 2020. Geoderma Biochar promotes the reduction of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub> and concurrently suppresses the production of N<sub>2</sub>O in calcareous soil. *Geoderma* 362, 114091. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114091>

Fungo, B., Guarena, D., Thiongo, M., Lehmann, J., Neufeldt, H., Kalbi, 2014. N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emission from soil amended with steam-activated biochar. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 177, 34–38. <https://doi.org/10.1002/jpln.201300495>

He, Y., Zhou, X., Jiang, L., Li, M., Du, Z., Zhou, G., Shao, J., Wang, X., Xu, Z., Hosseini Bai, S., Wallace, H., Xu, C., 2017. Effects of biochar application on soil greenhouse gas fluxes: a metaanalysis. *GCB Bioenergy* 9, 743–755. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12376>

Jeffery, S., Verheijen, F.G.A., Kammann, C., Abalos, D., 2016. Soil Biology & Biochemistry Biochar effects on methane emissions from soils: A meta-analysis. *Soil Biol. Biochem.* 101, 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.07.021>

Kammann, C., Ippolito, J., Hagemann, N., Borchard, N., Cayuela, M.L., Estavillo, J.M., Fuertes-Mendizabal, T., Jeffery, S., Kern, J., Novak, J., Rasse, D., Saamio, S., Schmidt, H.P., Spokas, K., Wrage-Mönnig, N., 2017. Biochar as a tool to reduce the agricultural greenhouse-gas burden-knowns, unknowns and future research needs. *J. Environ. Eng. Landsc. Manag.* 25, 114–139. <https://doi.org/10.3846/16486897.2017.1319375>

Lentz, R.D., Ippolito, J.A., Spokas, K.A., 2014. Biochar and Manure Effects on Net Nitrogen Mineralization and Greenhouse Gas Emissions from Calcareous Soil under Com. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 78, 1641–1655. <https://doi.org/10.2136/sssaj2014.05.0198>

Li, Yongfu, Hu, S., Chen, J., Müller, K., Li, Yongchun, Fu, W., Lin, Z., Wang, H., 2018. Effects of biochar application in forest ecosystems on soil properties and greenhouse gas emissions: a review. *J. Soils Sediments* 18, 546–563. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1906-y>

Muñoz, E., Curaqueo, G., Cea, M., Vera, L., Navia, R., 2017. Environmental hotspots in the life cycle of a biochar-soil system. *J. Clean. Prod.* 158, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.163>

Ribas, A., Mattana, S., Llurba, R., Debouk, H., Sebastià, M.T., Domene, X., 2019. Biochar application and summer temperatures reduce N<sub>2</sub>O and enhance CH<sub>4</sub> emissions in a Mediterranean agroecosystem: Role of biologically-induced anoxic microsites. *Sci. Total Environ.* 685, 1075–1086. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.277>

Spokas, K.A., Reicosky, D.C., 2009. Impacts of Sixteen Different Biochars on Soil Greenhouse Gas Production. *Ann. Environ. Sci.* 3, 179–193.

Walkiewicz, A., Bulak, P., Brzezińska, M., Włodarczyk, T., Polakowski, C., 2012. Kinetics of methane oxidation in selected mineral soils. *Int. Agrophysics* 26, 401–406. <https://doi.org/10.2478/v10247-012-0056-0>

Wu, Z., Song, Y., Shen, H., Jiang, X., Li, B., Xiong, Z., 2019. Biochar can mitigate methane emissions by improving methanotrophs for prolonged period in fertilized paddy soils. *Environ. Pollut.* 253, 1038–1046. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.073>

Yoo, G., Kim, H., Chen, J., Kim, Y., 2014. Effects of biochar addition on nitrogen leaching and soil structure following fertilizer application to rice paddy soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 78, 852–860. <https://doi.org/10.2136/sssaj2013.05.0160>

Zimmerman, A.R., Gao, B., Ahn, M., 2011. Soil Biology & Biochemistry Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biol. Biochem.* 43, 1169–1179. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.02.005>

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania biowęgla z biomasy do pochłaniania metanu, w którym biomasę suszy się, następnie ogrzewa i poddaje schłodzeniu, **znamienny tym**, że biomasę roślinną stanowią odpadowe łęciny po uprawie ziemniaków.
2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że suszenie biomasy jest prowadzone w temperaturze od 20°C do 80°C przez 2 do 24 godzin, ewentualnie po uprzednim rozdrobieniu materiału.
3. Sposób według zastr. 1 albo 2, **znamienny tym**, że ogrzewanie prowadzi się w temperaturze od 180°C do 1000°C przez okres 15 do 360 min, przy szybkości narastania temperatury od 3 do 25°C/min.
4. Sposób według któregoś z poprzednich zastr., **znamienny tym**, że proces ogrzewania i schładzania prowadzony jest w atmosferze gazu obojętnego.
5. Zastosowanie biowęgla otrzymanego sposobem określonym w zastr. 1 do 4, do usuwania metanu z atmosfery, przy czym otrzymany biowęgiel poddaje się uwilgotnieniu do wilgotności w zakresie od 50 do 70% pojemności wodnej (WHC).