



národní
úložiště
šedé
literatury

Vliv pyrolýzní teploty a typu ligno-celulózové a celulózové biomasy na výtěžek, specifický povrch a mechanickou odolnost aktivního koksu

Pohořelý, Michael
2012

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-134985>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 18.06.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

VLIV PYROLÝZNÍ TEPLoty A TYPu LIGNO-CELULÓZOVÉ A CELULÓZOVÉ BIOMASY NA VÝTĚŽEK, SPECIFICKÝ POVRCH A MECHANICKOU ODOLNOST AKTIVNÍHO KOKSU

Pohořelý M.^{a, b}, Břendová K.^c, Krček M.^a, Šyc M.^a, Punčochář M.^a, Száková J.^c, Tlustoš P.^c

^aÚstav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, pohorelm@vscht.cz

^bÚstav chemických procesů AV ČR, v. v. i, Rozvojová 135, 165 02 Praha – Suchdol, Česká republika, pohorely@icpf.cas.cz

^cKatedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, Fakulta potravinových a přírodních zdrojů, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha – Suchdol, Česká republika, brendova@af.czu.cz

In the Czech Republic, there are many contaminated agricultural soils due to anthropogenic activity and geogenic origin. The contaminated biomass of plants grown on the contaminated soils needs to be appropriately disposed of to prevent the re-release of heavy metals into the environment. One way of processing contaminated biomass is pyrolysis, where the heavy metals are concentrated in biochar (active coal). This can be applied to soil where it improves the physical properties. The aim of the work was to observe the effect of temperature and the type of biomass grown on contaminated soils from a locality Příbram on the specific surface area, yield and mechanic resistance of active coal.

1. Úvod

Kontaminace půdy těžkými kovy je závažný problém z hlediska dalšího šíření těchto prvků do potravního řetězce nebo jejich vyplavování [1].

Jsou známy šetrné remediační technologie využívající rostliny schopné ve svých pletivech těžké kovy kumulovat a tím je z půdy odstraňovat [2].

V České republice je množství kontaminovaných zemědělských půd z důvodu antropogenního i geogenního. S kontaminovanou biomasou rostlin rostoucích na takto znečištěných půdách je zapotřebí nakládat s cílem zamezení zpětného uvolňování těžkých kovů do prostředí. Jednou z nově testovaných možností je využití materiálu po pyrolýze organické hmoty tzv. biocharu – aktivního koksu. Biochar je jemnozrnná porézní substance podobající se dřevěnému uhlí (*charcoal* – odtud biochar). Primární záměr aplikace biocharu do půdy je sekvestrace uhlíku z molekul atmosférického CO₂ z hlediska globálního oteplování Země [3]. Aplikace biocharu do půdy není zcela novým trendem. V Amazonii byly objeveny půdy tzv. *terra preta* – černozemě, jejichž původem bylo spolupůsobení spálené biomasy a samotné půdy [4].

V posledních letech se takto získaným materiálem autoři zabývají jako aditivem, zlepšující půdní vlastnosti. Bylo zjištěno, že biochar ovlivňuje půdní vlastnosti [5], také sorbuje rizikové prvky a tím omezuje jejich pohyb v půdě [6].

2. Cíl práce

Souhrnným cílem práce je sledovat vliv suroviny a podmínek přípravy koksu (biocharu) na jeho vlastnosti a následně vliv aplikace biocharu do kontaminované půdy na změnu přístupnosti rizikových prvků a chování rostlin. Dílčím cílem práce bylo sledovat

vliv pyrolýzní teploty (400, 450, 500, 550 a 600 °C) a vstupní biomasy na specifický povrch aktivního koksu.

3. Literární přehled

Pyrolýza je termický rozklad biomasy bez přístupu volného kyslíku za vzniku dále využitelných produktů. Pyrolýza vychází z tradičních technologií produkce dřevěného uhlí. Produkty pyrolýzy jsou pyrolytický plyn, pyrolytický olej (tzv. bioolej) a pyrolytický koks [7].

Pyrolytický koks je také označován jako biouhel (z angličtiny „biochar“). Jak již bylo zmíněno, vznik pyrolytického koksu připomíná výrobu dřevěného uhlí. Rozdíl mezi dřevěným uhlím a biouhlem je v účelu použití – biochar se připravuje s úmyslem vpravit jej do půdy a tím zlepšit půdní vlastnosti [8].

Z chemického hlediska nelze jednoznačně specifikovat, co biochar je. Velmi záleží na vstupním materiálu a podmínkách, při kterých je biochar připravován. Definující vlastnost pro biochar je, že se organický podíl vyznačuje vysokým obsahem uhlíku, který se skládá z aromatických sloučenin charakterizovaných cykly o šesti atomech uhlíku. Nepravidelná uspořádání uhlíků mohou obsahovat kyslík, vodík nebo, v některých případech, i některé minerály v závislosti na vstupním materiálu [8]. Aromatické uspořádání struktury biocharu podporuje pomalý rozklad v půdě, protože mikroorganismy takto složité sloučeniny dokážou využít jen s obtížemi [9].

Reakční mechanismy biomasy pyrolýzy jsou složité, ale lze definovat ve třech hlavních krocích. V prvním kroku dochází ke ztrátě vlhkosti a některých těkavých látek. V sekundární části se formuje primární koks. Rychlá reakce následovaná pomalejší v sobě zahrnují další chemické reakce, při nichž dochází k tvorbě sekundárního koksu [10].

Množství a typ vzniklých produktů závisí na několika faktorech. Jsou to zejména typ vstupní biomasy, finální teplota reakce a doba zdržení částic a par v reaktoru [11]. Podle rychlosti ohřevu, finální teploty a doby zdržení se rozlišují typy pyrolýzy: rychlá (mžiková) pyrolýza a pyrolýza pomalá (konvenční). Cílem takzvané pomalé pyrolýzy je produkce koksu, naopak při rychlé pyrolýze se získá více pyrolytického oleje [7]. V dnešní době jsou mnohem častěji cílem pyrolýzy výtěžky kapalných produktů, dále využitelných ke spalování, či výrobě např. transportních paliv [12].

Při pomalé pyrolýze vzniká cca 35 % koksu, 35 % plynu a 30 % pyrolytické kapaliny. Finální teplota se pohybuje obvykle okolo 500 °C. Doba zdržení par v reaktoru při pomalé pyrolýze je v řádu minut (5–30 minut). Páry neunikají tak rychle jako při rychlé pyrolýze, a tak spolu složky plynné fáze mohou dále reagovat za tvorby koksu a kapaliny [13].

Je zřejmé, že složení biomasy ovlivňuje produkty pyrolýzy. Biomasa může být považována za komplexní heterogenní směs hlavních strukturních organických složek: zejména celulózy, hemicelulózy a ligninu. Podíly organických složek v různých typech biomasy jsou variabilní: Tabulka 1.

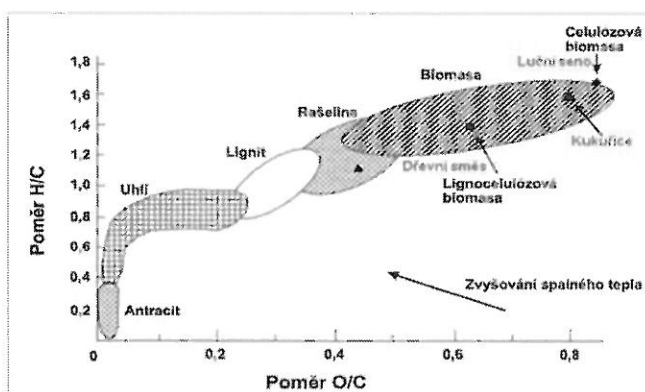
Rozklad celulózy začíná při nízkých teplotách okolo 100 °C [10, 11] a je charakterizován snížením stupně polymerace. Za teplot do 300 °C dochází k tvorbě stabilnější anhydrid celulózy, která je prekurzorem vzniku koksu. Za teplot vyšších než 300 °C dochází k úplné depolymeraci celulózy za vzniku těkavých cukrů jako je levoglukosan. Uvádí se, že pomalejší rychlost ohřevu vede k vyšší produkci koksu z celulózy [10].

Tabulka 1 Složení biomasy vybraných druhů rostlin (hm. %; dař), podle [14].

| Typ biomasy | Část biomasy | Celulóza | Hemicelulóza | Lignin |
|-------------|--------------|----------|--------------|--------|
| Kukuřice | stonky | 47.4 | 30.3 | 22.3 |
| Měkké dřevo | – | 43.3 | 27.4 | 29.3 |
| Trávy | – | 34.2 | 44.7 | 21.1 |

Hemicelulóza podléhá tepelnému rozkladu velmi snadno – snadněji než celulóza. Dochází k vyšší produkci těkavých látek a menší tvorbě olejů a koku [11].

V rozmezí teplot 250–500 °C dochází k rozkladu ligninu. K dehydrataci ligninu dochází obtížněji než u celulózy či hemicelulózy. Lignin produkuje především substituované fenoly cestou štěpení éterických vazeb a vazeb C-C. Oproti celulóze obtížněji dehydratuje a vytváří více zbytkového koku: až 45 hm. % [13]. Z výše uvedeného vyplývá, že výtěžek koku závisí zejména na množství ligninu v biomase – vyšší podíl ligninu znamená vyšší výtěžek koku, což různí autoři potvrzují [15]. Autoři udávají pozitivní korelaci (99%) mezi obsahem ligninu a výtěžkem koku a negativní (96%) mezi obsahem hemicelulózy a výtěžkem koku [15]. Van Krevelenův diagram ukazuje poměry makro prvků pro přírodní uhlíkaté materiály (Obrázek 1). Na základě poměrů prvků se může odhadnout, že celulózová biomasa bude podléhat degradaci za nižších teplot než dřevo.



Obrázek 1 van Krevelenův diagram

4. Materiál a metody

Vstupním materiálem byly rostliny, které byly pěstovány na kontaminované půdě.

Oblast Příbramska, kde byla biomasa sklizena, se řadí k nejvíce znečištěným v České republice [16]. Kontaminace této oblasti je především původu antropogenního ale i geogenního. Antropogenní kontaminace této oblasti byla způsobena dvěma důležitými zdroji: atmosférické spady z kovohutě a záplavy vodou kontaminovanou odpady z hutě [17].

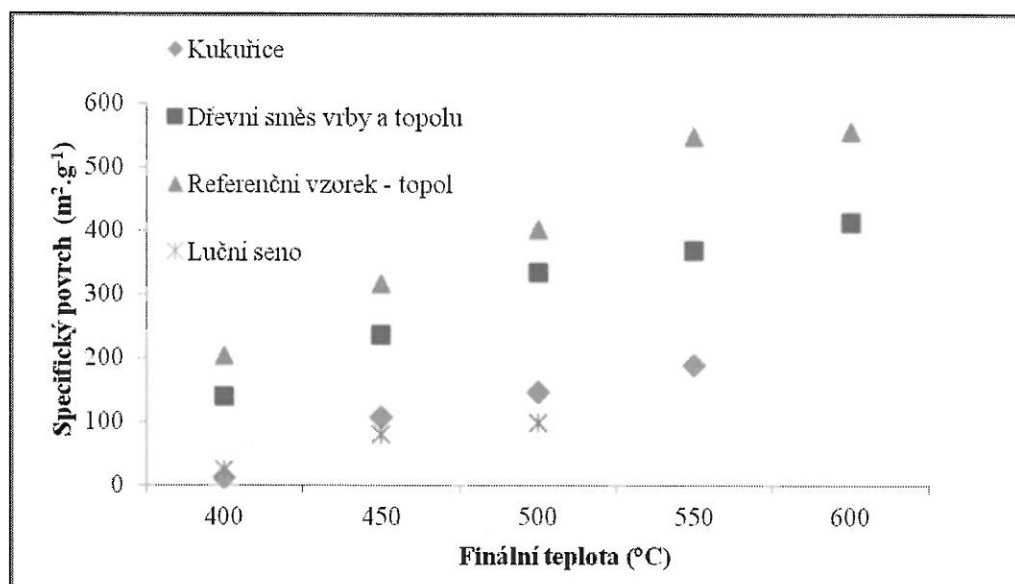
Jednalo se o slámu celé rostliny kukuřice (*Zea mays*), dřevní směs rychle rostoucích dřevin z čeledi *Salicaceae* z rodů *Salix* (*S. Smithiana*) a *Populus* (*P. Nigra*) a luční seno. Jako reprezentativní biomasa byla vybrána dřevěná drť od firmy J.Rettenmaier & Söhne GmbH + CO, která je používána jako podestýlka pro terarijní živočichy. Jedná se o velmi měkké listnaté dřevo – odkůrované dřevo topolu. Důvodem tohoto výběru bylo, že se jedná o nekontaminovanou dřevní biomasu.

Před pyrolýzou byl rostlinný materiál sušen na optimální vlhkost 12–18 hm. %, namlet a homogenizován. Takto upravená biomasa byla peletizována na pelety o průměru 6 mm. Pyrolytický proces probíhal v muflové peci ELSKLO, za proudění inertního plynu (dusíku): $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, při atmosférickém tlaku a doby zdržení 30 minut. Byly zvoleny finální teploty: 400, 450, 500, 550 a 600 °C vycházejících z termogravimetrické analýzy. Specifický povrch koku byl zjištěn vícevrstevnou absorpcí modelu adsorpce izotermou BET [18].

Byla stanovena mechanická odolnost koku z dřevní směsi vrby a topolu, vyrobeného při teplotě 500°C. Zkouška proběhla na základě normy ČSN EN 15210-1 [19]. Pro experiment byly vybrány celé pelety, délkově obdobné.

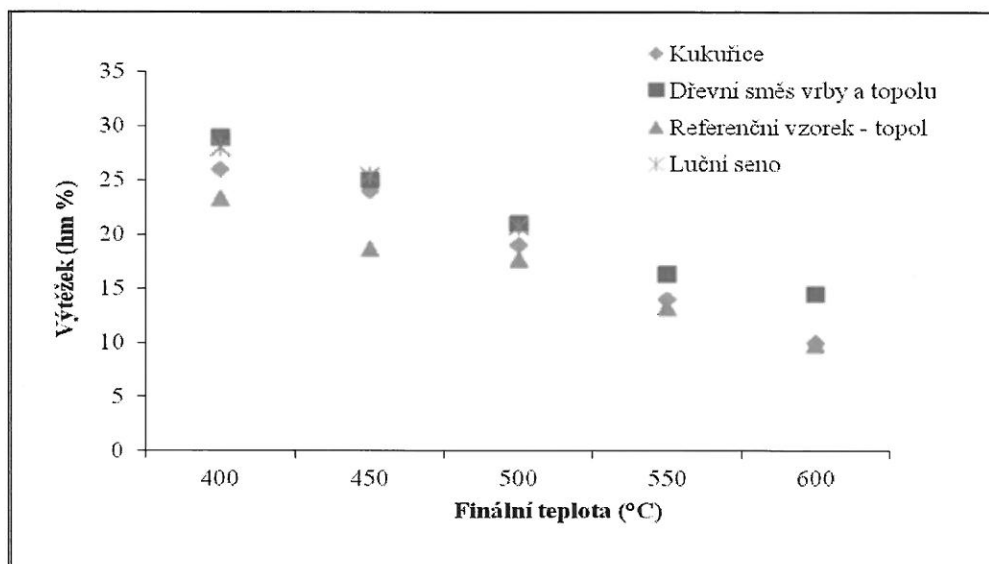
5. Výsledky a diskuze

Byl zjištěn vliv původu biomasy na fyzikální vlastnosti připraveného koku. Nejvyšší hodnoty specifického povrchu vykazoval koks topolu (referenční vzorek): až $556 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Obr. 2.). Naopak nejnižší hodnoty byly zjištěny u koku lučního sena, což odpovídá výsledkům jiných autorů, kteří uvádí, že specifický povrch koku připraveného ze dřeva je vyšší než u koku z travní biomasy [20]. Finální teplota má také vliv na fyzikální vlastnosti koku. U všech typů biomas se s rostoucí teplotou hodnoty specifického povrchu zvyšovaly podobně jako v dalších studiích [20, 21].



Obrázek 2 Vliv teploty pyrolýzy na specifický povrch koku

Nejnižší výtěžek byl sledován u koku topolu – referenční vzorek (Obrázek 3.). Nejvyšší hodnoty výtěžku vykazoval koks dřevní směsi vrby a topolu (až 29 hm %). Autoři jiné studie uvádějí, že se zvýšením finální teploty se výtěžek koku snižuje za zvýšení produkce biooleje a plynu. Výtěžek koku se obecně snižoval s rostoucí teplotou u všech typů biomasy [22].



Obrázek 3 Vliv pyrolýzní teploty na výtěžek koksu

Mechanická odolnost koksu dřevní směsi vrby a topolu byla stanovena na hodnotu $71.7 \pm 5,2$ %. Výsledek naznačuje přijatelnou mechanickou odolnost pro aplikaci biocharu jako aditiva do kontaminované půdy. Vyrobený koks však bude náchylný na způsob přepravy.

6. Závěr

Při přípravě aktivního koksu, který bude následně použit jako půdní aditivum, je zapotřebí brát v úvahu parametry jako je výtěžek a hodnota specifického povrchu. Proto se z praktického hlediska jeví biomasa dřevní směsi vrby a topolu, pyrolyzována za teploty $500\text{--}550^\circ\text{C}$ jako optimální pro přípravu aktivního koksu jako aditiva.

7. Výhled

U připraveného aktivního koksu se budou sledovat jeho sorpční vlastnosti pomocí inkubačních experimentů. Budou využity modelové lyzimetry pro monitoring vlivu aktivního koksu na mobilitu a transport těžkých kovů v kontaminované půdě.

8. Poděkování

Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektu Technologické agentury České republiky BROZEN č. TA01020366.

9. Seznam literatury

- [1] Prasad V. N. M., Hagemeyer J. (1999): Heavy Metal Stress in Plants, Springer - Verlag, pp. 401.
- [2] Baker A.J.M., Brooks R.R. (1989): Terrestrial Plants Which Hyperaccumulate Metallic Elements – A Review of Their Distribution, Ecology and Phytochemistry, Biorecovery, vol. 1, pp. 81–126.
- [3] Lehmann J., Gaunt J., Rondon M. (2006): Biochar Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review, Mitigation and Adaptation Strategy for Global Change, vol. 11, pp. 403–427.
- [4] Sombroek W., (1966): Amazon Soils, Centre for Agricultural Publications and Documentation, pp.300.
- [5] Amonette J. E., Joseph S. (2009): Characteristics of Biochar: Microchemical Properties. In: Lehmann J., Joseph S. (eds.): Bio-char for Environmental Management Science and Technology, Earthscan, London, pp. 33–43.

- [6] **Chen X., Chen G., Chen L., Chen Y., Lehmann J., McBride M. B., Hay A. G. (2011):** Adsorption of Copper and Zinc by Biochars Produced From Pyrolysis of Hardwood and Corn Straw in Aqueous Solution, *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 8877–8884.
- [7] **Brown R. C., Stevens C. (2011):** *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion Into Fuels, Chemicals and Power*, Wiley, Great Britain: Chichester, pp. 348
- [8] **Lehmann J., Joseph J (2009):** *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, Earthscan, London, pp. 416.
- [9] **Rosa J. M., Knicker H., Capel E., Manning D. A. C., González-Perez J. A., González-Vila F. J. (2007):** Direct Detection of Black Carbon in Soils by Py-GC/MS, Carbon-13 NMR Spectroscopy and Thermogravimetric Techniques, *Soil Science Society of America Journal*, vol. 72, pp. 258–267.
- [10] **Demirbas A. (2004):** Effects of Temperature and Particle Size on Bio-char Yield From Pyrolysis of Agricultural Residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 72, pp. 243–248.
- [11] **Basu P. (2010):** *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*, Elsevier Academic Press, Oxford, pp. 365.
- [12] **Bridgwater A. V., Peacocke G. V. C. (2000):** Fast Pyrolysis Processes for Biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, pp. 1–73.
- [13] **Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H. (2006):** Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy Fuels*, vol. 20, pp. 848–889.
- [14] **Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., Vassileva C. G.; Morgan T. J. (2012):** An Overview of The Organic and Inorganic Phase Composition of Biomass, *Fuel*, vol. 94, pp.: 1–33.
- [15] **Mok, W. S. L.; Antal, M. J.; Szabo, P.; Varhegyi, G.; Zelei, B. (1992):** Formation of Charcoal from Biomass in a Sealed Reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol.31, pp. 1162–1166.
- [16] **Šichorová K., Tlustoš P., Száková J., Kořínek K., Balík J. (2004):** Horizontal and Vertical Variability of Heavy Metals in The Soil of a Polluted Area, *Plant, Soil and Environment*, vol. 50, pp. 525–534.
- [17] **Borůvka L., Huan - Wei Ch., Kozák J., Křišťoufková S. (1996):** Heavy Contamination of Soil with Cadmium, Lead and Zinc in the Alluvium of the Litavka River, *Rostlinná výroba*, vol. 42, n. 12, pp. 543–550.
- [18] **Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. (1938):** Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319.
- [19] **ČSN EN 15210-1. Tuhá biopaliva – Stanovení mechanické odolnosti pelet a briket – Část 1: Pelety. 2010. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Praha. pp.12.**
- [20] **Keiluweit M.; Nico P. S.; Johnson M. G.; Kleber M. (2010):** Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-derived Black Carbon (biochar), *Environmental Science Technology*, vol. 44, pp. 1247–1253.
- [21] **Uchimiya M., Wartelle L.H., Klasson K.T., Fortier C.A., Lima I.M. (2011):** Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, vol. 59, pp. 2501–2510.
- [22] **Williams P. T., Besler S. (1999):** The Influence of Temperature and Heating Rate on The Slow Pyrolysis of Biomass, *Renewable Energy*, vol. 7, pp. 233–250.