

PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

ZAŘÍZENÍ NA PŘÍPRAVU A AKTIVACI BIOCHARU

MAREK STAF, KLÁRA ZÁLEŠÁKOVÁ,
VERONIKA KYSELOVÁ, BARBORA MIKLOVÁ
a SERGEJ SKOBLJA

*Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
marek.staf@vscht.cz*

Došlo 9.7.18, přijato 27.9.18.

Klíčová slova: biochar, pyrolýza, specifický povrch, aktivace, vodní pára

Úvod

Světová poptávka po uhlíkatých adsorbentech zaznamenává od 90. let stále rostoucí trend^{1,2}. Např. v roce 2015 dosáhla poptávka po této komoditě hodnoty $12 \cdot 10^6$ tun (cit.¹). Spolu s tím jsou rozvíjeny projekty na náhradu tradičních surovin materiály alternativními. Biochar získaný termickým zpracováním odpadní biomasy pro následnou aktivaci je považován za perspektivní nízkonákladovou druhotnou surovinu^{2–5}. Při jeho přípravě pyrolýzou vznikají kromě plynných produktů organické kondenzáty, u nichž se kromě využití jako paliva zkoumá též jejich aplikace při organických syntézách^{6–10}. Surovinová základna pro výrobu biocharu se generuje z biologicky rozložitelných odpadů, reprezentujících 32 % z celkové roční produkce odpadu v EU ve výši cca 450 kg na hlavu¹¹. Je třeba zmínit potenciál, který ročně reprezentuje např. celosvětově $740–1110 \cdot 10^6$ tun odpadu z rýže¹², v Číně $2 \cdot 10^6$ tun odpadních čajových listů¹³, v Hongkongu $5 \cdot 10^4$ tun bambusového odpadu ze stavebnictví atd.¹⁴. Kvalitativní a environmentální parametry termicky získaného biocharu jsou sledovány certifikačními autoritami, jako je European Biochar Certificate¹⁵ nebo IBI (International Biochar Initiative) Biochar Standards¹⁶.

V současné době není k dispozici komerčně dostupné zařízení na laboratorní přípravu biocharu pyrolýzou biomasy a jeho následnou aktivaci. Mikropyrolýzní jednotky nalezené při průzkumu trhu se ukázaly být nevhodné, což vedlo k výstavbě aparatur vlastní konstrukce.

Experimentální část

Používané přístroje a zařízení

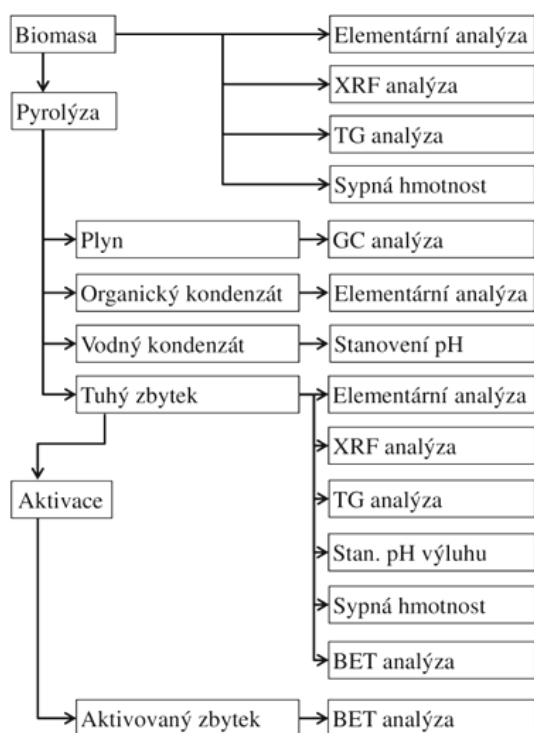
Základní zařízení pro laboratorní přípravu biocharu a optimalizaci jeho vlastností reprezentuje dvojice aparatur. V první z nich probíhá nekatalytická pyrolýza vzorku a odběr plynných, kapalných a pevných produktů pro offline analýzu. Druhé zařízení slouží k aktivaci získaného biocharu vodní parou ve volitelných plynných atmosférách.

Vsádková pyrolýzní aparatura sestává z horizontální pece, vybavené integrovanou vývěvou a regulací průtoku inertního plynu. Do křemenné pece o průměru 80 mm se vkládá ocelová lodička se vzorkem o objemu 500 ml. Teplota vzorku se měří teploměrem Greisinger GMH 3250 s termočlánkem typu K (Ni-NiCr). Prchavá hořlavina uvolňovaná v průběhu pyrolýzy je vyváděna boční přírubou pece a chlazená ve vertikálním vodním chladiči. Pyrolýzní voda a olej jsou shromažďovány v kolektoru s dnovou výpustí opatřenou kulovým kohoutem. Plynná fáze postupuje dále přes dvojici kryogenních jímek, z nichž první slouží k zachytu složek s nízkým bodem varu. Druhá jímka je pojistná a je vyplněna filtrem z křemenné vaty. Chladičím médiem je směs bezvodého ethanolu s tuhým oxidem uhličitým. Vymražený pyrolýzní plyn je přes třícestný kohout veden do bubnového plynoměru nebo je odebírán do skleněných vzorkovnic k analýze. Trasa chlazení a jímání pyrolýzních produktů byla zhotovena z dílů Swagelok z oceli AISI 316.

Aparatura pro aktivaci vodní parou je vybavena vertikálním ocelovým reaktorem o vnitřním průměru 25 mm a délce 300 mm. K ohřevu reaktoru slouží válcová jednozónová pec. Na patu reaktoru se přivádí zvolený pracovní plyn přes termický hmotnostní průtokoměr Bronkhorst El-Flow Select s regulátorem. Při fázi aktivace je plyn před vstupem do reaktoru obohacován parou, vytvářenou v tlakovém generátoru a následně přehřívanou ve spirálním přehříváku. Teplota páry a vzorku jsou měřeny stejným zařízením, jako v případě pyrolýzní aparatury. Po průchodu vzorkem pára vystupuje hlavou reaktoru a kondenzuje ve vodním chladiči z oceli AISI 316.

Pracovní postup

Při přípravě biocharu pyrolýzou odpadní biomasy a jeho aktivaci se stanovuje větší počet parametrů. Bylo proto vypracován základní pracovní postup, jehož jednotlivé kroky znázorňuje schéma na obr. 1. Jeho popis je demonstrován níže na konkrétních vzorcích. Navážka odpovídající dle sypané hmotnosti objemu 500 ml byla v lodičce uzavřena do pece. Po zkoušce plynotěsnosti byl prostor evakuován a poté 30 min proplachován dusíkem. Následně byl přívod plynu uzavřen, zahájen ohřev rychlostí $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



Obr. 1. Schéma procesu laboratorní přípravy biocharu, jeho aktivace a analýz

a současně započalo chlazení trasy plyných zplodin. Po celou dobu experimentu byl v intervalu 50 °C odebírán a vážen kondenzát a zaznamenáván objem uvolněného plynu. Po dosažení konečné teploty pokračoval proces za izotermních podmínek, dokud neustal vývin plynu. Po vyjmutí biocharu byl bez vsázky proveden vždy za identických podmínek slepý pokus, jenž sloužil ke korekci objemu pyrolýzního plynu.

Při aktivaci byla navážka 20 g biocharu v reaktoru temperována rychlostí 10 °C min⁻¹ při průtoku dusíku 0,3 dm³ min⁻¹. Do parního generátoru byl odměřen definovaný objem destilované vody a zahájen její ohřev. Po dosažení teploty vzorku 700, resp. 800 °C, bylo zapojeno přehřívání páry a pracovní plyn (N₂ nebo CO₂) byl přeměrován přes parní vyvíječ na patu aktivačního reaktoru. Pára po průchodu vzorkem vystupovala hlavou reaktoru přes kondenzátor. Aktivace byla ukončena spotřebou vody ve vyvíječi a následným ochlazením reaktoru za průtoku dusíku na laboratorní teplotu.

Elementární rozbor surovin i produktů probíhal s použitím CHNS-O analyzátoru Flash EA 1112 (výrobce Thermo Electron Corporation) a jeho výsledky byly kombinovány s XRF analýzou za použití přístroje ARL 9400 XP+ (výrobce Thermo ARL). Software XRF analyzátoru využíval stanovené obsahy C, H, N a S pro dopočet bilance ostatních prvků. K termogravimetrické analýze byl využíván přístroj TGA-2000 (výrobce Las Navas Instru-

ments). Stanovení BET povrchu a texturní analýza tuhých produktů byly realizovány pomocí zařízení Coulter SA 3100 (výrobce Beckman Coulter, Inc.). Pyrolýzní plyny byly analyzovány plynovým chromatografem Agilent 6890 (výrobce Agilent Technologies) s náplňovou předkolonkou a trojicí kapilárních kolon, přičemž k detekci komponent sloužila kombinace TCD a FID detektoru. Ke stanovení pH vodných fází byl používán pH metr pH340 s elektrodou SenTix 41 (výrobce WTW).

Testované vzorky

Postup přípravy biocharu a jeho aktivace je demonstrován na zpracování tří druhů odpadní biomasy, konkrétně smrkových pilin, pilin z tvrdého dřeva (směs buku a dubu) a vyluhovaných mletých kávových zrn. Dřevo bylo sítované na frakci 1–2 mm a vyluhovaná káva na frakci 0,2–0,5 mm. Smrkové piliny obsahovaly tyto hmotnostní zlomky složek: 0,808 prchavé hořlaviny, dále 0,073 vlhkosti a 0,002 popela. Káva obsahovala prchavé hořlaviny 0,795, vlhkosti 0,068 a zvýšený zlomek popela 0,018. Hmotnostní zlomek prchavé hořlaviny v tvrdém dřevu činil 0,789, vody 0,108 a popela 0,008. Stanovení vody, popela a prchavé hořlaviny vycházelo z metodiky ASTM D1762-84 modifikované pro užití TGA, přičemž hodnoty byly vyjádřeny pro sušinu¹⁷.

Výsledky a diskuse

Dosažené parametry pyrolýzních produktů

Vzorky byly podrobeny pyrolýze do konečné teploty 700 °C s následnou izotermou trvající 30 min. Poté již žádný ze vzorků neprodukoval měřitelné objemy plynu ani kondenzátu. V praxi je z finančních důvodů zpravidla preferována teplota nižší¹². Proto byl u vzorku pilin z tvrdého dřeva připraven srovnávací biochar pyrolýzou pouze do teploty 600 °C. Výtěžky procesu, vztažené na navážku výchozího vzorku, jsou shrnuty v tab. I. Je rozlišována voda celková a pyrolýzní, generovaná procesem termické dekompozice. Hmotnost plynu byla vypočítána z objemu za dané teploty a kvantitativního složení stanoveného GC. Výpočet předpokládal stavové chování ideálního plynu. Položka „ztráta“ vzniká neodstranitelnou adhezí polotuhého dehtu na vnitřním povrchu trasy za výstupem z reaktoru. Nicméně ztrátu menší než 3 % navážky lze považovat za akceptovatelnou.

Složení plynu se měnilo v závislosti na teplotě pyrolýzy, přičemž poměry obsahů jednotlivých komponent byly u všech tří materiálů podobné. S ohledem na předcházející výzkum je konstatováno, že srovnatelné změny ve složení plynu vykazují i jiné druhy odpadní biomasy, včetně čistírenského kalu¹⁸. Ve všech vzorcích plynu byl kvantifikován obsah 16 základních sloučenin. Ostatní minoritní složky nebyly jednotlivě identifikovány, ale vyjádřeny sumárně. Od počátku vývinu plynu do cca 400 °C ve směsi dominoval oxid uhlíčitý. Jeho objemový

Tabulka I

Hmotnostní bilance přípravy biocharu

Produkt	Hmotnost produktu vztážená na navážku vzorku [%]		
	smrkové piliny	vyluhovaná káva	tvrdé dřevo
Biochar	21,2	22,1	21,0
Voda z vlhkosti	7,3	6,8	10,8
Pyrolýzní voda	13,6	14,5	23,0
Organický kondenzát	2,8	6,4	2,1
Nízkovroucí složky	1,9	0,5	0,5
Plyn	51,0	46,9	40,0
Ztráta	2,2	2,9	2,6

zlomek se s růstem teploty snižoval z cca 0,75 při 300 °C na cca 0,45 při 400 °C. Při teplotě nad 600 °C tvořil naopak vodík zhruba 50 % objemu pyrolýzního plynu. Maximální objemový zlomek methanu byl zaznamenán při zhruba 500 °C (0,23–0,28). Při dalším zvyšování teploty opět klesal a při překročení 600 °C se pohyboval jen mezi 0,15–0,20.

Pyrolýzou získaný biochar dosahoval široké rozpětí hodnot specifického povrchu, a to od 1,0 m² g⁻¹ u kávy, přes 331 m² g⁻¹ u tvrdého dřeva, až po 379 m² g⁻¹ naměřených u smrku. Nižší teplota pyrolýzy se u tvrdého dřeva projevila snížením jeho BET povrchu na 155 m² g⁻¹.

Organizaci IBI je mimo jiné požadováno provádění TG analýz u vyrobeného biocharu za účelem ověření zbytkového obsahu prchavé hořlaviny¹⁹. Hmotnostní zlomky prchavé hořlaviny připraveného biocharu se pohybovaly od 0,07 u tvrdého dřeva po 0,09 u kávy až k po 0,10 u smrku. Pyrolýza při snížené teplotě vedla u tvrdého dřeva k nárůstu tohoto parametru na 0,11. Všechny vzorky připraveného biocharu byly shledány vyhovující podle parametrů požadovaných IBI. Obsahy PCB a PCDD/F nebyly stanovovány, ovšem jejich nadlimitní koncentrace nelze předpokládat.

Každý pyrolýzní experiment byl opakován třikrát s novou navážkou vzorku, získaného kvartací cca 10 kg. Biochar generovaný z každého opakování byl aktivován a analyzován samostatně. Pro hmotnostní bilance, jakož i pro výsledky analýz (BET, XRF, TGA) byly vypočteny variační koeficienty. Jejich hodnota nikdy nepřekročila 5 %, což svědčí o dobré opakovatelnosti. Zde prezentované výsledky jsou vždy aritmetickými průměry z uvedených tří opakování.

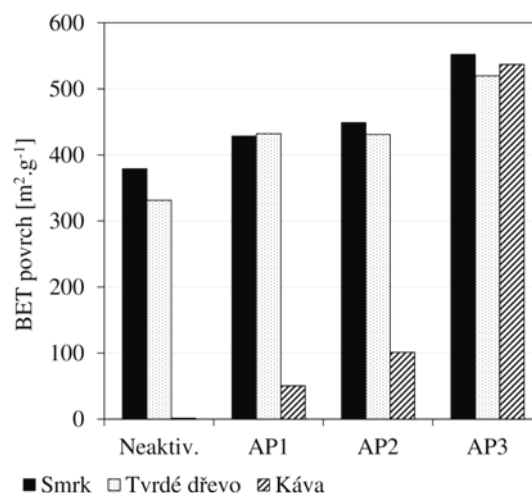
Aktivace biocharu

Vzorky připraveného biocharu podstoupily aktivaci parou za podmínek, vycházejících z postupů komerční výroby aktivního uhlí²⁰. Aktivace probíhaly v atmosféře dusíku nebo oxidu uhličitého se vzorkem temperovaným na 700 °C nebo 800 °C. Pára byla přehřívána na 250 °C, přičemž doba kontaktu vzorku s parou byla v závislosti na zvoleném poměru páry k navážce biocharu 55 nebo

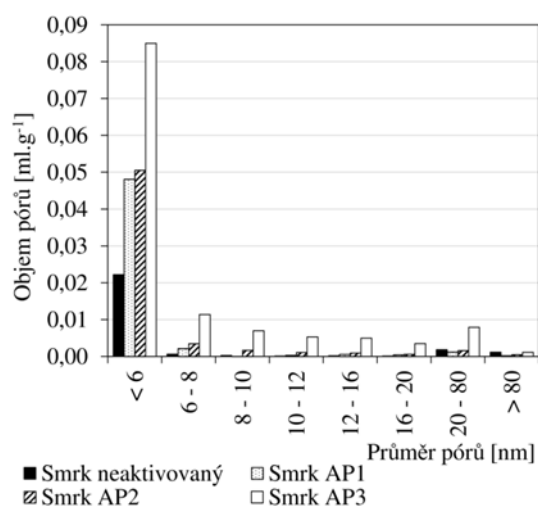
65 min. Celkový poměr páry vůči hmotnosti vzorku činil 10, resp. 15 g g⁻¹. Aktivací se zvětšil specifický povrch v průměru o 152 m² g⁻¹, přičemž jeho nejvyšší hodnota 552 m² g⁻¹ byla dosažena u biocharu ze smrku aktivovaného při 800 °C v atmosféře N₂.

Největší změna specifického povrchu byla zaznamenána u biocharu z kávy, který aktivací v atmosféře N₂ za teploty 800 °C dosáhl 537 m² g⁻¹, oproti zanedbatelnému povrchu 1,0 m² g⁻¹, jenž vykazoval před aktivací. Celkový objem pórů byl za těchto podmínek roven 0,28 ml g⁻¹, což bylo zároveň maximum ze všech provedených experimentů. V průměru u všech vzorků vzrostl aktivací celkový objem pórů o 0,1 ml g⁻¹. Vyšší aktivací teplota a použití N₂ místo CO₂ se projevilo vždy příznivě a u biocharu z kávy navíc vysoce pozitivně. Zvýšení poměru aktivací páry vůči navážce biocharu vedlo za daných podmínek jen k malému zlepšení parametrů, neboť vždy byla pára dávkována ve výrazném přebytku vůči biocharu (obr. 2).

Objem mikropórů vztážený na celkový objem pórů vzrostl rovněž nejvíce při užití aktivací teploty 800 °C



Obr. 2. Specifický povrch neaktivovaných a aktivovaných biocharů (AP1 – ohřev biocharu na 700 °C/ aktivace parou + CO₂; AP2 – 800 °C/ pára + CO₂; AP3 – 800 °C/ pára + N₂)



Obr. 3. Distribuce velikosti pórů biocharu ze smrku před a po aktivaci (AP1 – ohřev biocharu na 700 °C/ aktivace parou + CO₂; AP2 – 800 °C/ pára + CO₂; AP3 – 800 °C/ pára + N₂)

v atmosféře N₂. Nejmarkantněji se nárůst projevil opět u kávy, kde dosáhl podílu téměř 75 %. Biochar vzniklý pyrolýzou tvrdého dřeva do 600 °C vykazoval před aktivací BET povrch o 177 m² g⁻¹ menší, než při pyrolýze do 700 °C. Aktivací se hodnota tohoto parametru zvýšila na úroveň vždy o cca 20 větší, než bylo dosahováno za stejných podmínek s biocharem připraveným pyrolýzou do 700 °C (obr. 3).

Užití nižší pyrolýzní teploty, aplikované na tvrdé dřevo, se projevilo výrazně zhoršenou hodnotou specifického povrchu a též navýšením obsahu prchavé hořlaviny. Aktivační proces uvedený nedostatek však zcela odstranil.

Závěr

S využitím pyrolýzní aparatury a externí aktivační jednotky vlastní konstrukce byl ze vzorků tří druhů odpadní biomasy připraven biochar, jehož parní aktivací vznikly uhlíkaté sorbenty. Jejich specifický povrch, distribuce velikostí pórů i obsah prchavé hořlaviny svědčí o dobré použitelnosti takto získaných produktů pro široké spektrum adsorptivů, na něž jsou běžně nasazovány komerční typy aktivního uhlí nebo koksu. Stejně tak se potvrdilo, že navržené zařízení, jakož i zvolená metodika testování, jsou vhodné pro rychlé a operativní testování konverze různých druhů odpadní biomasy na aktivní uhlíkaté sorbenty. Při zde popisovaných testech bylo učiněno důležité zjištění, týkající se přípravy aktivního uhlíkatého sorbentu z vyluhované kávy. Přestože biochar z tohoto materiálu vykazoval před aktivací mizivou a v praxi nepoužitelnou hodnotu specifického povrchu i objemu pórů, jeho aktivace vedla k úpravě obou parametrů na velmi dobrou úroveň.

LITERATURA

- González-García P.: *Renewable Sustainable Energy Rev.* 82, 1393 (2018).
- McKay G. (ed.): *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater*. CRC Press, New York 1996.
- Rashidi N. A., Yusup S.: *Chem. Eng. J.* 314, 277 (2017).
- Largitte L., Pasquier R.: *Chem. Eng. Res. Des.* 109, 495 (2016).
- Rashidi N. A., Yusup S.: *J. Cleaner Prod.* 168, 474 (2017).
- Becidan M., Skreiberg Ø., Hustad J. E.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78, 207 (2007).
- Yaman S.: *Energy Convers. Manage.* 45, 651 (2004).
- Onay O.: *Fuel Process. Technol.* 88, 523 (2007).
- Lewandowski M., Milchert E.: *Chemik* 65, 1301 (2011).
- Ingram L., Mohan D., Bricka M., Steele P., Strobel D., Crocker D., Mitchell B., Mohammad J., Cantrell K., Pittman C. U.: *Energy Fuels* 22, 614 (2008).
- Czajczyńska D., Anguilano L., Ghazal H., Krzyżyńska R., Reynolds A. J., Spencer N., Jouhara H.: *Thermal Science and Engineering Progress* 3, 171 (2017).
- Sangon S., Hunt A. J., Attard T. M., Mengchang P., Ngernyen Y., Supanchaiyamatana N.: *J. Cleaner Prod.* 172, 1128 (2018).
- Li J., Yu G., Pan L. Li C., You F., Xie S., Wang Y., Ma J., Shang X.: *J. Environ. Sci.* 73, 20 (2018).
- Oyedun A. O., Gebreegziabher T., Hui C. W.: *Fuel Process. Technol.* 106, 595 (2013).
- <http://www.european-biochar.org/en/home>, staženo 13. 2. 2018.
- <http://www.biochar-international.org/characterizationstandard>, staženo 28. 3. 2018.
- ASTM D1762-84: *Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal* (2013).
- Staf M., Buryan P.: *Chem. Pap.* 70, 1479 (2016).
- <http://www.european-biochar.org/biochar/media/doc/IBI-EBC.pdf>, staženo 15. 5. 2018.
- Ioannidou O., Zabaniotou A.: *Renewable Sustainable Energy Rev.* 11, 1966 (2007).

M. Staf, K. Zálešáková, V. Kyselová, B. Miklová, and S. Skoblia (Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, Faculty of Environmental Technology, University of Chemistry and Technology, Prague): **System for Biochar Preparation and Activation**

Conversion of various types of waste biomass to biochar represents a cheap alternative to commercially available activated carbon adsorbents. A two-stage laboratory apparatus for the biochar preparation with external steam activation was designed. The Biochar preparation by the pyrolysis of biomass took place in a horizontal quartz fur-

nace. Liquid and gaseous products were drained through a system of coolers and collected for a subsequent mass balance of the process. Analysis of the pyrolysis gas was provided via GC-TCD-FID. The activation of the obtained biochar was carried out in an externally heated steel reactor using steam under the nitrogen or carbon dioxide atmosphere. The sample base consisted of a hardwood, spruce wood and extracted coffee. Biochar, prepared by pyrolysis of the aforementioned materials up to 700 or 600 °C, was subsequently activated by steam. The specific

surface, the pore size distribution and the volatile matter content of the herewith prepared adsorbents indicate their good practical usability. It was verified that the self-designed laboratory apparatus as well as proposed methods for the key parameters evaluation are suitable for fast and operative testing of conversion of the various types of the waste biomass into the activated carbon-based adsorbents.

Keywords: biochar, pyrolysis, specific surface, activation, steam