



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘIPRAVA A CHARAKTERIZACE BIOUHLU - VLIV PODMÍNEK PYROLÝZY A POUŽITÉHO ZDROJE BIOMASY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BIOCHAR - THE EFFECT OF PYROLYSIS
CONDITIONS AND THE SOURCE OF USED BIOMASS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Maximilián Novotný

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Kalina, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1629/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Maximilián Novotný**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **Ing. Michal Kalina, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava a charakterizace biouhlu – vliv podmínek pyrolýzy a použitého zdroje biomasy

Zadání diplomové práce:

- 1) Literární rešerše zabývající se problematikou výroby biouhlu procesem pyrolýzy a definování vlivu podmínek a zdroje biomasy na finální vlastnosti biouhlu.
- 2) Definování vzorkové základny biomasy a podmínek pyrolýzy pro následnou přípravu biouhlu.
- 3) Fyzikálně–chemická charakterizace připravených biouhlů.
- 4) Zhodnocení vlivu sledovaných parametrů pyrolýzy a použitého zdroje biomasy na základní charakteristiky připraveného biouhlu.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Maximilián Novotný
student

Ing. Michal Kalina, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Táto diplomová práca sa venuje príprave vzoriek biouhlie, ktoré boli charakterizované s účelom zistiť vplyv výrobných podmienok na výsledne fyzikálno-chemické vlastnosti produktov. Pre tieto účely bolo pripravených 20 vzoriek zo 4 zdrojových biomás. Podmienky výroby pokryli rozsah teplôt 400 °C až 700 °C a boli použité 2 rôzne doby zdržania. Biouhlia z každej zdrojovej biomasy majú svoje charakteristiky, avšak boli nájdené aj podobnosti medzi biouhliami z rôznych zdrojových materiálov. Boli stanovené výťažky výroby a pri každej vzorke bola výťažnosť vyššia ako 24 %. Analýzy po obsahovej stránke odhalili, že ovsené otruby, drevo a zvyšky z rastlín kukurice obsahujú relatívne veľa organickej hmoty, takisto aj organického uhlíka. Bolo stanovené, že z ovsených otrúb, zvyškov rastlín kukurice a drevnej biomasy je možné vyrobiť biouhlie, v ktorom sa z pôvodnej hmotnosti biomasy nachádza aspoň 20 % organického uhlíka. Výsledky štruktúrnej analýzy potvrdili jednotlivé štruktúrne vlastnosti, predovšetkým špecifický povrch a obsah jednotlivých funkčných skupín. Vplyvom vyššej teploty dosahuje produkcia biouhlia mierne nižšie výťažky, avšak produkty majú vyšší špecifický povrch a vyšší obsah organického uhlíka a to vo väčšine prípadov. Ďalej bolo zistené, že doba zdržania 10 minút nemusí byť postačujúca pre všetky použité biomasy. Na základe súboru týchto výsledkov je možné optimalizovať prípravu či výrobu s cieľom zefektívniť využívanie odpadných biomás pre rôzne aplikácie, nie len v poľnohospodárskom sektore.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on preparation of biochar samples, which were characterized to reveal influence of preparation conditions on biochar properties physical-chemical properties. Preparation conditions covered temperature range of 400 °C to 700 °C and 2 different residence times were used. Biochars from each source biomass has its own characteristics, however the similarities between biochars from different sources were found. Biochar yields were specified and the minimum yield was at least 24 %. Analysis on content revealed, that oat brans, mixed wood and corn residue contain a lot of organic matter, relatively, and also contains a lot of organic carbon. Results of structural analysis confirmed individual structural properties, porosity and content of function groups in particular. Influence of higher pyrolysis temperature results in slightly lower yields, however it provides products with higher content of organic carbon and higher surface area, in majority of cases. Subsequently, it was found out that short residence time of 10 minutes does not have to be enough for all used biomasses. On the basis of gained data, the preparation or production can be optimized in effort to make usage of residue biomass more effective in different application, not only in agronomy sector.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

pyrolýza, biomasa, biouhlie, príprava, charakterizácia

KEY WORDS

pyrolysis, biomass, biochar, preparation, characterization

CITÁCIA

NOVOTNÝ, Maximilián. Příprava a charakterizace biouhlu - vliv podmínek pyrolýzy a použitého zdroje biomasy. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139064>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Kalina.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
Bc. Maximilián Novotný

POĎAKOVANIE

V prvom rade ďakujem školiteľovi práce Ing. Michalovi Kalinovi PhD. za jeho nekončiacu trpezlivosť pri našej spolupráci. Veľká vďaka patrí aj Ing. Jiřímu Švecovi PhD. za pomoc pri výrobe vzoriek. V neposlednom rade ďakujem každému, ktorý sa podieľal na získavaní dát v procese tvorby tejto záverečnej práce. Špeciálne poďakovanie patrí mojím najbližším priateľom a všetkým ostatným, bez ktorých by moje štúdium bolo oveľa náročnejšie. V neposlednom rade patrí jedno veľké ďakujem aj mojej rodine, ktorá po nemalú dobu poskytovala zázemie pre moje štúdium.

OBSAH

1	TEORETICKÁ ČASŤ	8
1.1	Biouhlie všeobecne	8
1.1.1	Definícia	8
1.1.2	História a súčasnosť	8
1.1.3	Využitie a aplikácie	8
1.2	Vlastnosti biouhlia	12
1.2.1	Fyzikálne vlastnosti biouhlia	12
1.2.2	Chemické zloženie biouhlia	13
1.3	Výroba biouhlia	13
1.3.1	Chemické procesy pri pyrolýze	13
1.3.2	Možnosti výroby biouhlia	16
1.3.3	Technológie výroby biouhlia	17
1.3.4	Vplyv použitej biomasy na vlastnosti biouhlia	19
1.3.5	Vplyv pyrolýznej teploty na vlastnosti biouhlia	22
1.3.6	Vplyv doby zdržania a rýchlosti ohrevu	25
2	STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY	26
3	CIEL PRÁCE	30
4	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	31
4.1	Použité chemikálie, prístroje, biomasy a ich prípadné úpravy	31
4.2	Výroba biouhlia	33
4.2.1	Sledované parametre	35
4.3	Metódy charakterizácie vzoriek	36
4.3.1	Elementárna analýza	36
4.3.2	Termogravimetria	36
4.3.3	Infračervená spektroskopia s fourierovou transformáciou	36
4.3.4	Špecifický povrch – BET analýza	36
4.3.5	Rastrovacia elektrónová mikroskopia	36
4.3.6	pH a konduktivita	36
4.3.7	Kapacita absorpcie vody	37
5	VÝSLEDKY A DISKUSIA	38
5.1	Charakterizácia použitých biomás	38
5.1.1	Termogravimetria a elementárna analýza	38
5.1.2	Infračervená spektroskopia s fourierovou transformáciou	39
5.2	Charakterizácia vyrobených biouhlí	41
5.2.1	Výťažnosť produkcie biouhlí	41

5.2.2	Elementárna analýza a termogravimetria.....	42
5.2.3	pH a konduktivita.....	46
5.2.4	Kapacita absorpcie vody	47
5.2.5	Infračervená spektroskopia s fourierovou transformáciou.....	48
5.2.6	Rastrovacia elektrónová mikroskopia	51
5.2.7	Špecifický povrch – BET analýza.....	54
6	ZÁVER	56
7	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV.....	58
8	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	67

ÚVOD

V roku 1945 po ukončení druhej svetovej vojny bola ako súčasť OSN založená organizácia pre jedlo a poľnohospodárstvo, ktorá nesie skratku FAO¹. Jednou z prvých úloh FAO pri jej založení bolo vyhotoviť prieskum, ktorý umožní lepšie pochopiť stav potravín vo svete. Prvý svetový prieskum potravín v organizácii poskytol komplexný obraz o potravinovej situácii a na základe konkrétnych dôkazov potvrdil dlhoročné presvedčenie, že svetom panuje rozsiahly hlad. V roku 2015, ktorý bol FAO prehlásený za rok pôdy, vydala organizácia publikáciu Status of the World's Soil Resources, ktorej cieľom je objasniť základné súvislosti medzi blahobytom človeka a pôdou a poskytnúť referenčné hodnoty, na základe ktorých môže byť dosiahnutý spoločný pokrok v ochrane či správe pôdy, ktorá je fundamentálna pre život ľudí na zemi. Avšak, pôdne zdroje dosahujú kritických hodnôt. Správne hospodárenie je kľúčový element udržateľnosti, ktorá ponúka cestu pre ochranu ľudstva, ekosystémov a cestu pre zachovanie biodiverzity. Ku správne, efektívne a udržateľnému poľnohospodárstvu je možné pristupovať nemalým počtom rôznych spôsobov.

Jeden zo spôsobov, ktorým je možné prispieť k takémuto poľnohospodárstvu je biouhlie, konkrétne jeho aplikácia do pôdy. Vedci vychádzajúci z historických súvislostí, kde v snahe obnoviť úrodnosť pôdy domorodé kmene sídliace pri rieke Amazonka zakopávali do zeme spálené rastlinné zvyšky, prišli na to, že biouhlie je možné použiť ako pôdny kondicionér a že zvyšuje úrodnosť. Aplikovaním biouhlia je možné odstraňovať aj ťažké kovy alebo organické polutanty nielen z pôdy, ale aj z vôd a atmosféry, čoho výsledkom je čistejšie prostredie a prínos vo viacerých sférach.

Biouhlie je produkt pyrolýzy biomasy, je zložený prevažne z organických prvkov C, H, O, N, S a iných stopových prvkov, má výborné sorpčné vlastnosti vďaka svojej pórovitej štruktúre. Je možné ho vyrobiť z akejkoľvek zdrojovej biomasy a pri rôznych podmienkach, pričom na tom závisia vlastnosti produktu. Okrem toho sa často vyrába zo zvyškovej biomasy, čím je možné prírodne zdroje využívať omnoho efektívnejšie, čo je v dnešnej dobe veľmi žiaduce a podporuje model cirkulárnej ekonomiky. Táto diplomová záverečná práca sa zaoberá výskumom vplyvu podmienok pri výrobe predovšetkým na štruktúrne, ale aj iné vlastnosti biouhlia.

¹ Angl. skratka pre Food and Agriculture Organization

1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Biouhlie všeobecne

1.1.1 Definícia

Biouhlie je tuhý produkt pyrolýzy biomasy, kedy je biomasa tepelne degradovaná bez prístupu vzduchu, resp. kyslíka. Je to vlastne uhlie, ktoré je vyrobené z rastlinného a živočíšneho materiálu, ktorý je často krát už nevyužiteľný a je pokladaný za odpad (preto názov „bio“ uhlie).

Od obyčajného uhlia sa líši nie len výrobou, ale aj jeho aplikáciami. Biouhlie nachádza využitie napríklad ako pôdny suplement, kde zvyšuje obsah organickej hmoty v pôde a stabilizuje ju, znižuje mineralizáciu pôdy a prispieva ku lepším podmienkam pre pôdne baktérie [1]. Využitie nachádza aj v iných sférach, predovšetkým pri ochrane vody a ovzdušia, viac je možné nájsť v kapitole 1.1.3. Využitie avšak nachádza svoje limity a nesmie obsahovať vysoký podiel ťažkých kovov a organických kontaminantov. Výsledné vlastnosti biouhlia sú avšak veľmi závislé na podmienkach výroby a na zdrojovom materiáli.

1.1.2 História a súčasnosť

V minulosti ľudia vytvorili viacero domestikovaných oblastí s cieľom založiť množstvo užitočných populácií rastlín, každú s iným cieľom a využitím. V moderných Amazonských pralesoch je tak možné si všimnúť evidentné pôsobenie predošlých ľudských spoločenstiev, kde ľudia obohacovali les užitočnými, predovšetkým jedlými a domestikovanými rastlinami. Na základe toho je možné sa domnievať, že domorodí Amazónčania interagovali s prírodnými a ekologickými procesmi a tvarovali rozloženie rastlín a celého lesa a krajiny naprieč celým regiónom [2]. Oheň je považovaný za nástroj pri opracovávaní pôdy v prehistorických časoch [3]. Ľudia používali oheň v lesoch na kultiváciu a takisto na spracovanie odpadu blízko ich príbytkov. Takýto spôsob spracovania odpadu mohol prispieť z dlhodobého hľadiska ku vzniku vysoko úrodných pôd nazývajúcich sa Terra Preta, ktoré je možné nájsť naprieč celým povodím Amazonky [4,5].

V porovnaní so súčasnosťou, je aj napriek jeho benefítom, ktoré sú zjavné z minulosti, bohužiaľ len málo poľnohospodárskych objektov, ktoré dnes považujú biouhlie za výhodné využitia. Navyše, politika ohľadom klimatickej zmeny nie je dodnes globálne zjednotená a zároveň priemysel, ktorý by z toho mohol profitovať spolu s celou spoločnosťou urobil len malé kroky v rozvinutí potenciálu biouhlia.

1.1.3 Využitie a aplikácie

Biouhlie bolo spopularizované jeho potenciálom pri zmiernení klimatických zmien. Biouhlie je bohaté predovšetkým na uhlík a v závislosti od jeho použitia môže biouhlie uhlík zadržiavať, resp. spomaľovať alebo kompletne zabrániť jeho uvoľňovaniu spať do atmosféry v podobe CO₂. Výhody biouhlia avšak siahajú ďaleko ďalej za poľnohospodársky sektor, spracovanie odpadov týmto spôsobom či za jeho aplikácie. Pri výrobe biouhlia sa napríklad ako jeden z produktov vyrába aj biopalivo ako zdroj udržateľnej a obnoviteľnej energie [6].

Aplikácia biouhlia do pôdy

Jedným z najpodstatnejších aspektov aplikovania je predovšetkým zvyšovanie úrody pôd vzhľadom na vylepšenie dostupnosti pôdných nutrientov k rastline. Efekt, ktorý môže biouhlie

v pôde vyvolať môže spôsobovať mechanizmy, ktoré majú za následok transport nutričov k rastline, čo zvyšuje úrodnosť. Medzi hlavné mechanizmy ako môže biouhlie vplývať na prísun nutričov je jednoznačne zvýšenie obsahu organických nutričov v podobe nestabilných organických zlúčenín. Biouhlie poskytuje vysoko dostupné nutrienty, ktoré sa spájajú s pôdou. Pretože pôda už bežne obsahuje relatívne veľa pôdnych organických nutričov, biouhlie zvyčajne prispieva len povedzme zdržanlivou dávkou nutričov do celého obsahu [7]. Aj napriek tomu, že len malá časť z celkového obsahu pôdnych nutričov je rastline dostupná, aj takéto krátkodobé dodanie dostupných nutričov môže zvýšiť produktivitu rastliny a vylepšiť kvalitu pletív rastlín, čo v konečnom dôsledku vplýva na kvalitu a kvantitu organickej hmoty, ktorá sa do pôdy dostáva po odumretí časti rastlín, zvyčajne koreňov [8]. Navyše, počas výroby pri vyšších teplotách sa na povrchu usádzajú soli (napr. soli kationov NH_4^+ a SO_4^{2-} a aniónov NO_3^- a PO_4^{3-}), čím je možno dosiahnuť jednoznačné zvýšenie dostupnosti nutričov k rastline [9].

K ďalším z vylepšení parametrov po aplikovaní do pôdy patrí zlepšenie fyzikálnych vlastností pôdy najmä v súvislosti s viazaním vody. Medzi zmeny fyzikálnych vlastností patrí napr. porozita, špecifický povrch, konduktivita vody a pôdy, energia, ktorou je voda viazaná v pôde a pod. Voda sa pohybuje v priestore medzi časticami pôdy a v niektorých prípadoch v priestore vo vnútri častíc pôdy a keďže má biouhlie iný tvar a veľkosť a inú porozitu, tým pádom upravuje vlastnosti pôdy ako celku najmä z hľadiska pohybu vody. Biouhlie má potenciál meniť pôdnu hydrologiu a tieto zmeny vedú ku významným zmenám v prúde vody a v ekosystémových procesoch, kde je využívaná voda, napríklad mikrobiálne procesy [10]. Priame efekty zahŕňajú zmeny v infiltrácii a v odvodňovacích procesoch, zmeny v množstve vody uloženej v pôde a to najmä vody, ktorá je prístupná rastlinám. Potenciál má aj pri regulovaní agregácie pôdy a pri transporte nutričov k rastline. V neposlednom rade mení hydrofobicitu pôdy, čo je využiteľné najmä pri obnove suchých pôd. Pri skúmaní vplyvu biouhlia je potrebné biouhlie zmiešať s pôdou a preto je pri týchto procesoch potrebné brať ohľad aj na typ pôdy. To znamená, že rovnaké biouhlie môže vplývať na rôzne typy pôdy odlišne. Doteraz nie je jasné ako vplýva súvislosti s vodou biouhlie z dlhodobého hľadiska na pôdu, ale predpokladá sa, že kvôli odlišnosti hodnôt pH medzi biouhlím a pôdou nastane viacero zmien a to napríklad agregáciu pôdnych častíc, zmenu pohybu jednotlivých zložiek pôdy. Pri interakcii s vodou tu zohrávajú rolu funkčné skupiny v biouhlí. Z iného pohľadu, po dlhšom pôsobení pôdnych mikroorganizmov na biouhlie a pôdu sa obe chemicky aj fyzicky rozkladajú. Tieto rozkladné chemické reakcie uvoľňujú organický uhlík do pôdy alebo vody [11], ktorý môže byť odvodňovacími procesmi odvedený preč z pôdy [12], môže byť zachytený práve na biouhlí alebo sa môže naviazať na pôdne minerály [13].

Ako už bolo vyššie spomenuté, na biouhlie vplývajú v pôde aj organizmy či mikroorganizmy. Pôdne organizmy môžu byť biouhlím ovplyvňované mnohými spôsobmi. Častice biouhlia môže slúžiť ako priestor pre mikroorganizmy a poskytovať im ochranu pred nežiadúcimi vplyvmi a vysychaním [14]. Biouhlie môže zmeniť podmienky v pôde tak, že zvýhodní niektoré rastliny či pôdne organizmy pred inými, a to napríklad zmenou pH alebo zmenou dostupnosti niektorých živín či kontaminantov. Organická hmota či minerály z biouhlia sú častokrát aj potravou, čo vedie k rastu populácií organizmov či mikroorganizmov [15]. Bolo zistené, že biouhlie môže svojimi adsorpčnými schopnosťami vplývať aj na komunikáciu medzi pôdnymi organizmami, pretože dokáže na seba naviazať signálne molekuly [16]. Tieto interakcie biouhlia s pôdnymi organizmami sa nedejú výlučne nezávisle od seba, ale súbežne a preto je náročné odlišiť a pozorovať jednotlivé mechanizmy. Vplyv biouhlia na pôdne

organizmy sa samozrejme v časovom horizonte mení, reakcie, ktoré budú prebiehať po pridaní biouhlia do pôdy sa budú značne líšiť od reakcií, ktoré prebehnú na povrchu biouhlia už po dlhšom interagovaní biouhlia s pôdou, organizmami alebo vodou.

Biouhlie je schopné vzhľadom na svoje adsorpčné schopnosti revitalizovať kontaminovanú pôdu. Geologické vplyvy spolu s antropogénnymi aktivitami prispievajú k rozširovaniu ťažkých kovov do celého životného prostredia. Môže ísť o ťaženie ťažkých kovov, ich priemyselné spracovávanie alebo nedostatočné spracovanie odpadov obsahujúcich ťažké kovy. Ide predovšetkým o kovy Cd, Cr, Hg, Ni, Pb a Zn. Na druhej strane ku tomu prispievajú aj poľnohospodári pri používaní hnojív, herbicídov, pesticídov a podobne. To sú len niektoré zmienky o tom ako sa znečisťuje pôda. Napríklad, ťažké kovy sa v pôde môžu vyskytovať ako naviazané v tuhej fáze alebo na povrchu, taktiež môžu byť naviazané na ligandy alebo môžu byť vo forme voľných iónov v roztoku, ktoré sú väčšinou potrebné pre vyvolanie toxického efektu v organizme [17]. Zamedziť dostupnosť polutantov ku organizmom je možné urobiť niekoľkými spôsobmi. Jeden z nich je odstrániť zdroj kontaminantov, čo je častokrát náročné alebo ťažko realizovateľné, najmä u ťažkých kovov, ktoré na rozdiel od organických polutantov nie sú rozložiteľné. Druhým zo spôsobov je odstrániť prístup polutantov k organizmu [18]. Biouhlie vďaka svojej porozite, resp. vysokému špecifickému obsahu dokáže takto v pôde zvýšiť plochu, na ktorú sa môžu ťažké kovy naviazať a odstrániť voľné ióny kovov, čím sa pôda regeneruje.

Nad aplikovaním biouhlia v konkrétnej pôde je častokrát potrebné uvažovať v súvislosti s typom pôdy a pridanými aditívami, keďže pri už úrodnej pôde častokrát nezvyšuje úrodu alebo dosahuje až kontraproduktívny efekt. Vlastnosti biouhlia sa veľmi líšia vzhľadom na cestu, akú prešlo od vytvorenia z biomasy a preto je potrebné aj prispôbiť výrobu tak, aby spĺňalo žiadanú aplikáciu. Schopnosť popísať procesy výroby biouhli s veľmi odlišnými vlastnosťami ponúka možnosť vyrobiť biouhlie tzv. na mieru, resp. pre konkrétne použitie. Napríklad biouhlia vyrobené z rovnakých biomás môžu mať hodnoty pH v pomerne širokom rozmedzí, čo značí, že niektoré vyrobené biouhlia môže byť vhodné pre niektorý typ pôdy, no pre druhý zas nie. Avšak, z toho pramení aj nevýhoda, pretože každé vyrobené biouhlie má odlišné vlastnosti, no pomenúvame ho jedným všeobecným slovom a preto je potrebná klasifikácia aby sme boli schopní ich medzi sebou odlišiť vzhľadom na ich danú aplikáciu, resp. aby nenastávali situácie, kedy vyrobené alebo zakúpené biouhlie nespĺňalo požadovaný účel.

Aplikácia biouhlia ako sorbent

Kontaminanty, ktoré nie sú zvyčajne v prostredí monitorované a vznikajú antropogénnou činnosťou, napríklad používaním farmaceutík a neekologických produktov osobnej hygieny a pod. môžu spôsobovať radu problémov, či už pre zdravie človeka alebo pre prirodzenú stabilitu v prírode. Dnešné technológie na úpravu takto znečistených vôd avšak nie sú dostačujúce. Momentálne používané technológie fungujú napr. na princípe mikrobiálnej degradácie, ktorá nachádza využitie najmä v pôde, avšak s niektorými polutantami si nedokáže poradiť. Ďalšia z technológií funguje na princípe fotokatalýzy, avšak jej použitie pre veľké plochy je nepraktické a zároveň ekonomicky nevýhodné. Medzi ďalšie metódy úpravy vody patria nanofiltrácia alebo oxidácia ozónom, avšak tieto metódy majú taktiež svoje limity, napr. si nedokážu poradiť s niektorými liečivami, predovšetkým antibiotikami. Preto sa pozornosť upriamuje na technológie, ktorých limity pokryjú širokú škálu organických polutantov a sú ekonomicky nenáročné a zároveň ekologické. Biouhlie sa javí ako prakticky použiteľný materiál s doposiaľ relatívne výbornými výsledkami.

Bežne používaný materiál na úpravu znečistenej vody na báze uhlíka je tzv. aktívne uhlie. Prívlastok aktívne, resp. aktivované znamená, že jeho povrch bol chemicky (najčastejšie použitím kyslíka) alebo tepelne upravený. Medzi biouhlím a aktivovaným uhlím je možné nájsť isté podobnosti a to najmä v spôsobe výroby, jeho špecifickom povrchu a mikroporozite. Avšak, narozdiel od aktivovaného uhlia je biouhlie (väčšinou) neupravované. Navyše, biouhlie obsahuje frakcie, ktoré môžu interagovať s kontaminantami. Konkrétne ide o funkčné skupiny obsahujúce kyslík (hydroxylové, karboxylové, fenolické). Tieto skupiny napomáhajú k sorpcii organických aj anorganických nečistôt. Ako už bolo mnohokrát spomínané, vlastnosti biouhlia sú silne závislé na podmienkach pri výrobe, čo je pri štúdiu biouhlia ako sorbentu obzvlášť dôležité, keďže podmienky pri výrobe významne vplyvajú na štruktúrne vlastnosti a špecifický povrch biouhlia, čo je pri aplikáciách biouhlia ako sorbentu kritické.

Medzi ďalšie kontaminanty v prírode vyplývajúce z antropogénnej činnosti patria pigmenty, resp. farbivá v priemyselnom farbení textilu a iných materiálov. Tieto farbivá sa do prírody dostávajú nielen pri samotnej aplikácii ale aj pri čistení odevov, teda praním v domácnosti. Farbivá sú toxické nielen pre človeka, ale aj pre vodné a iné organizmy, či už rastlinného alebo živočíšneho pôvodu. Tieto polutanty sú navyše zákerné kvôli pomalému uvoľňovaniu v prírode v nízkych koncentráciách, najmä vo vodnom prostredí. Biouhlie je ako materiál, ktorý je extrémne univerzálny a priateľský ku životnému prostrediu pokladaný za jedno z najlepších riešení tejto problematiky doposiaľ. Medzi hlavné parametre ovplyvňujúce absorpciu farbív na biouhlie patria nepochybne koncentrácia, či už farbiva alebo biouhlia, teplota a pH [19]. Existuje mnoho druhov farbív a pigmentov a ich rozdelenie je pomerne široké, avšak pre jednoduchosť a správne pochopenie vplyvu pH je potrebné vedieť, že optimálna a efektívna adsorpcia prebieha u rôznych farbív odlišne kvôli ich odlišnému charakteru. Ak je farbivo kyslé, resp. anionické, tak je nižšie pH prostredia preferované kvôli tomu, že povrch adsorbentu je pozitívne nabitý vďaka prítomnosti H^+ iónov, čiže je farbivo elektrostaticky priťahované. Naopak, ak je farbivo zásadité, zvýšené pH prostredia súčinne s prítomnosťou OH^- iontov nabíja povrch biouhlia záporne, čo podporuje elektrostatické priťahovanie kationického farbiva k negatívne nabitému povrchu biouhlia [20]. Pri adsorpcii farbív hrá významnú rolu aj množstvo adsorbentu. Už pri malých zvýšeníach koncentrácie adsorbentu je zvyčajne pozorovaný významný nárast adsorpcie, ktorý sa potom ustáli [21][22]. To je logicky spôsobené zvýšením počtu aktívnych centier takisto ako aj navýšenie špecifického povrchu. Naopak, ak je zvyšovaná koncentrácia farbiva, kinetika adsorpcie bude záležať na rovnovážnom stave, kde sa rýchlosť adsorpcie rovná rýchlosti desorpcie. Po pridaní je zvyčajne možné pozorovať zvýšenie adsorpcie, následne je vidieť malý pokles kvôli tomu, že už sú všetky aktívne miesta obsadené.

Aplikácia biouhlia pre čierny prírodný pigment

V súvislosti s predošlou kapitolou sa javí aj iné riešenie a to zamerať sa na prírodné a ekologické farbivá. Čierne farbivá používame v rôznych sférach, napr. v tlačiarenskom priemysle, čo pri nesprávnej recyklácii potlačeného papiera neekologickými farbami vplyva škodlivo na prostredie. Takisto sa využíva aj pri výrobe pneumatík, v kozmetike a pod. V súvislosti s ekologickými problémami pri používaní týchto predovšetkým syntetických farieb sa vraciame do ďalekej minulosti, kedy sa primárne na počiernenie používalo práve uhlie. Biouhlie sa vďaka svojej nezávadnosti v prírode javí ako vhodná alternatíva a to nielen pre jej ekologický rozmer, ale aj po ekonomickej stránke ba dokonca aj vďaka jeho jednoduchej dostupnosti. Tlačiarenské atramenty sú zvyčajne vyrábané z pigmentov, rozpúšťadiel a rôznych spojív. Základný pigment týchto atramentov je čierny pigment „carbon black“, ktorý je vyrábaný pomerne energeticky

náročným spôsobom zahrňajúcim nedokonalé spaľovanie zemného plynu. V roku 2015 bolo použitých približne 260 tisíc ton [23] tohto pigmentu, čo ho jednoznačne radí k jednému z prispievateľov k emisiám skleníkových plynov. Pred nahradením biouhlia namiesto tohto čierneho pigmentu je potreba dbať na viacero aspektov. Biouhlie musí byť najprv demineralizované, čo je možné zabezpečiť mytím pomocou deionizovanej vody alebo inými roztokmi. Ďalej je potrebné aktivovať polárne funkčné skupiny na povrchu, čo je možné dosiahnuť napr. lúhovaním v roztoku oxidačného činidla. Následne sa biouhlie pomelie na malé častice rovnakej veľkosti, z ktorých je potom možné vytvoriť roztok atramentu pomocou ostatných aditív tak, aby dosahoval požadovanú viskozitu [24]. Prechod na tieto pigmenty môže pre spoločnosti zaoberajúce sa tlačou predstavovať aj zníženie nákladov na výrobu, keďže biouhlie, z ktorého sa tento pigment vyrába, je možné vyrobiť aj z odpadových materiálov pri výrobe ich vlastných tlačiarenských produktov.

1.2 Vlastnosti biouhlia

Ako už bolo spomenuté v kapitole o definícií biouhlia (viď kapitolu 1.1.1), vlastnosti biouhlia sa môžu veľmi líšiť a vplyva na nich veľké množstvo faktorov, o ktorých je možné sa dozvedieť viac v kapitolách 1.3.4 až 1.3.6. Niektoré z vlastností sa môžu líšiť pomerne značne, niektoré z nich sú vplyvom výrobných parametrov alebo vplyvom typu biomasy alternované menej. Vlastnosti biouhlia delíme na fyzikálne a chemické, pričom v chemických ide najmä o jeho zloženie.

1.2.1 Fyzikálne vlastnosti biouhlia

Bežné vlastnosti materiálov na báze uhlíka ako je uhlie alebo drevené uhlie či koks vykazujú kryštalické vlastnosti, avšak len miestami v malých oblastiach. Tieto štruktúry sú podobné grafitovým a sú usporiadané naprieč materiálom nepravidelne, resp. náhodne. Ak by sme analyzovali biouhlie röntgenovými technikami ako je napr. röntgenová difrakcia, zistili by sme, že štruktúra biouhlia je ale amorfná [25]. Biouhlie obsahuje vysoko konjugované aromatické zložky, ktoré sa javia podobné tým grafitovým. Tieto štruktúry sú zodpovedné za mernú vodivosť materiálu, ktorá je avšak v porovnaní s bežne používanými kovovými vodičmi nízka. V publikácií [26] je zmienené, že biouhlie môže vykazovať vodivé vlastnosti podobné polovodičom, avšak biouhlie je spravidla elektricky nevodivé a to najmä vďaka jeho pórovitej štruktúre, komplexným aromatickým a alifatickým organickým zložkám a minerálnym zložkám. Zvyšovaním teploty sú štruktúry viac a viac organizovanejšie, pri teplotách vyšších ako 3500 °C formuje biomasa kompletné grafitové štruktúry (viď obrázok č. 9).

Špecifický povrch je jedna zo základných charakteristík nie len biouhlia. Špecifický povrch je zvyčajne určený pomocou BET (Brunauer–Emmett–Tellerovej) analýzy, počas ktorej je vzorka exponovaná definovanej atmosfére plynu o definovanom množstve, ktoré je adsorbované materiálom a následne zmerané. Špecifický povrch je veľmi dôležitý nielen vzhľadom na fungovanie biouhlia v pôde ale aj na iné aplikácie. Je priamo spojený s adsorpčnými schopnosťami biouhlia. Avšak, samotný poznatok o špecifickom povrchu biouhlia nemusí byť postačujúci pre správne pochopenie niektorých aplikácií. Napríklad, veľký špecifický povrch tvorený viacerými malými pórami nemusí byť prístupný niektorým plynom kvôli zložitým difúznym procesom a schopnosť biouhlia adsorbovať daný plyn môže byť limitovaný aj napriek vysokému povrchu. Preto je dôležité poznať aj veľkosť a distribúciu pórov. Veľkosti pórov delíme podľa ich priemeru na 60[27]:

- Makropóry (1000–0.05 μm)
- Mezopóry (0.05–0.002 μm)
- Mikropóry (0.05–0.0001 μm)

Biouhlie je schopné zadržiavať vodu. Jeho hydrologické vlastnosti sú ovplyvňované viacerými faktormi. Zmenou obsahu funkčných skupín je možné meniť jeho retenčné vlastnosti. Avšak, tieto vlastnosti biouhlia nie sú do dnes úplne preskúmané a jeho interakcia s vodou nie je úplne pochopená a viaceré štúdie vykazujú kontraindikácie.

1.2.2 Chemické zloženie biouhlia

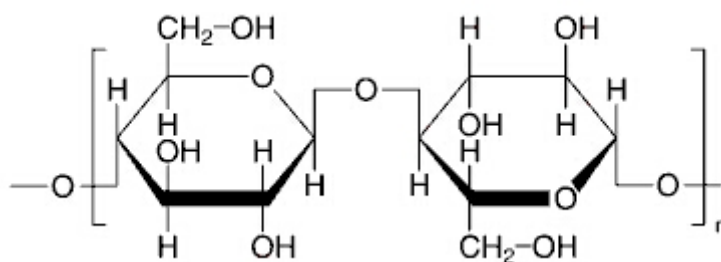
Chemické zloženie biouhlia je veľmi závislé na biomase, z ktorej je vyrobené. Medzi základné prvky, ktoré obsahuje patrí C, H, O, N a S. Biouhlie ďalej obsahuje viacero stopových prvkov alebo minerálnych prvkov ako sú alkalické kovy a kovy alkalických zemín, predovšetkým K, Ca, Mg a iné. Ďalej obsahuje stopy kovových prvkov ako je železo, mangán, nikel a iné. Najväčšie zastúpenie má prirodzene práve C. Viac o vplyve biomasy na vlastnosti biouhlia je možné nájsť v kapitole 1.3.4.

1.3 Výroba biouhlia

Uhlie a biouhlie sú uhlikaté tuhé produkty vzniknuté termochemickým rozkladom dreva alebo iných organických hmôt, vo všeobecnosti biomás, za neprístupu alebo pri obmedzenom prístupe kyslíka. Tieto tuhé ale aj iné produkty vznikajú ak je biomasa dostatočne zahriata aby uvoľnila prchavé látky a plyny, no nenasleduje ich oxidácia. Spaľovanie bez prístupu kyslíka sa nazýva pyrolýza. Pyrolýzou je možné vyrobiť aj plynné a kvapalné produkty, napríklad CO_2 , CO alebo bioolej a pyrolýzny olej. Ak sa proces pyrolýzy zameriava na tuhé produkty, ide o karbonizáciu. Táto kapitola sa zameriava na chemické procesy pri premene biomasy na biouhlie, na jednotlivé typy pyrolýzy, na vplyvy výrobných podmienok či biomasy na výsledné vlastnosti biouhlia. Zameriava sa aj na aparatúru a prístroje používané pri komerčnej výrobe a vplyv podmienok pyrolýzy na vlastnosti biouhlia.

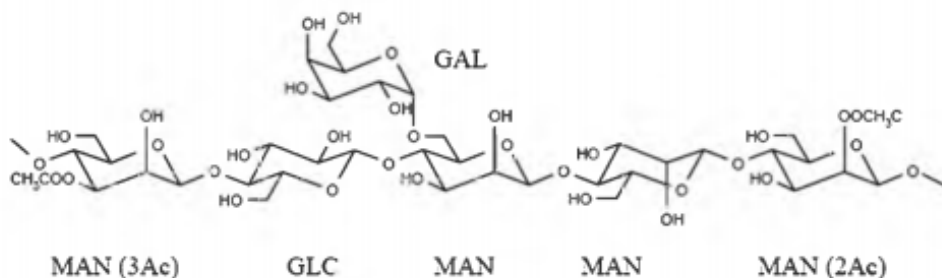
1.3.1 Chemické procesy pri pyrolýze

Väčšia časť zloženia biomasy obsahuje celulózu, hemicelulózu, lignocelulózu a lignín, zvyšok tvoria ostatné organické látky a anorganické látky. Ide prevažne o organické látky ako živice, tuky, masťné kyseliny, fenoly, fytoosteroly a pod. Tieto látky sú buď hydrofilné alebo lipofilné, resp. rozpustné vo vode alebo v organických rozpúšťadlách. Ich koncentrácia je zvyčajne tak malá, že neovplyvňuje výťažky biouhlia pri výrobe. Čo sa týka anorganických látok, ide najmä o N a S (v anorganickej forme), K, Cl, Si, ďalšie alkalické kovy a kovy alkalických zemín, ťažké kovy a iné stopové prvky. Táto časť anorganických látok je po úplnej oxidácii biomasy nazývaná popol, tzv. nespáliteľný zvyšok. Všetky zložky sa u rastlín menia v závislosti na type rastliny, pôde, klíme, čase zberu a pod. Vzhľadom na fakt, že výsledné vlastnosti biouhlia sú závislé na biomase, je potrebné poznať procesy pri výrobe biouhlia a predovšetkým čo všetko môže biomasa obsahovať.



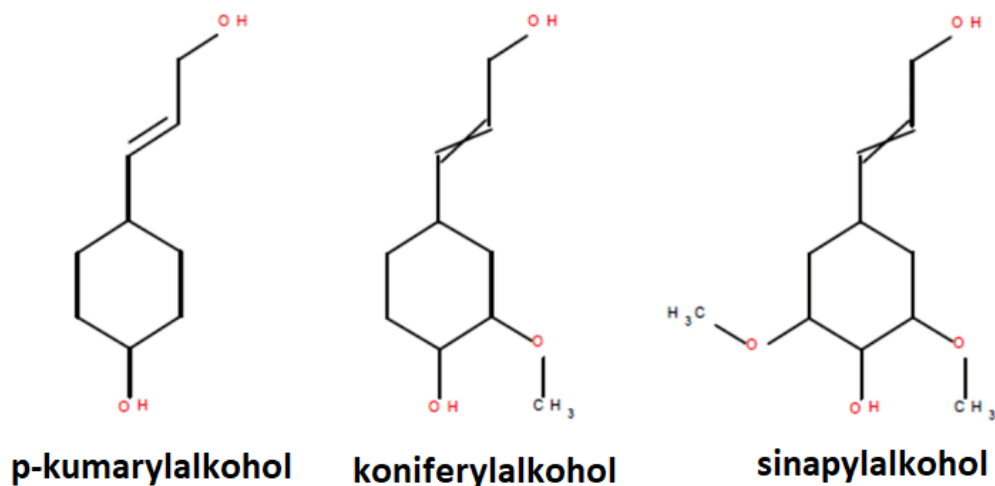
Obrázok č. 1: Štruktúrny vzorec celulózy [1]

Celulóza je lineárny polymér vzniknutý kondenzáciou β -(1-4)-D-glukopyranózových jednotiek spojených glykozidickými väzbami. Počet glukózových jednotiek sa dá vyjadriť stupňom polymerizácie, pre celulózu je to približne 10 000. Stabilizovanie vodíkovými väzbami a Van der Waalsovými silami ma za následok vytvorenie paralelného usporiadania, čo celulóze dáva kryštalickú štruktúru. Celulóza pozostáva z rovinných útvarov naskladaných vedľa seba aj na sebe a vytvára takto trojrozmerné častice agregujúce do fibríl z dĺžkou približne 4–5 nm [30]. Toto pomerne zložité a pravidelné usporiadanie celulózy z nej robí viac tepelne odolnú ako hemicelulóza. Hemicelulóza obsahuje veľký počet heteropolysacharidov tvorených hexózami, predovšetkým D-glukózou, D-manózou, pentozami D-xylózou, D-arabinózou a L-arabinózou a deoxyhexózami. Všetky sacharidové jednotky sú spojené glykozidickými väzbami. Prítomné sú aj urónové kyseliny.



Obrázok č. 2: Štruktúrny vzorec hemicelulózy [1]

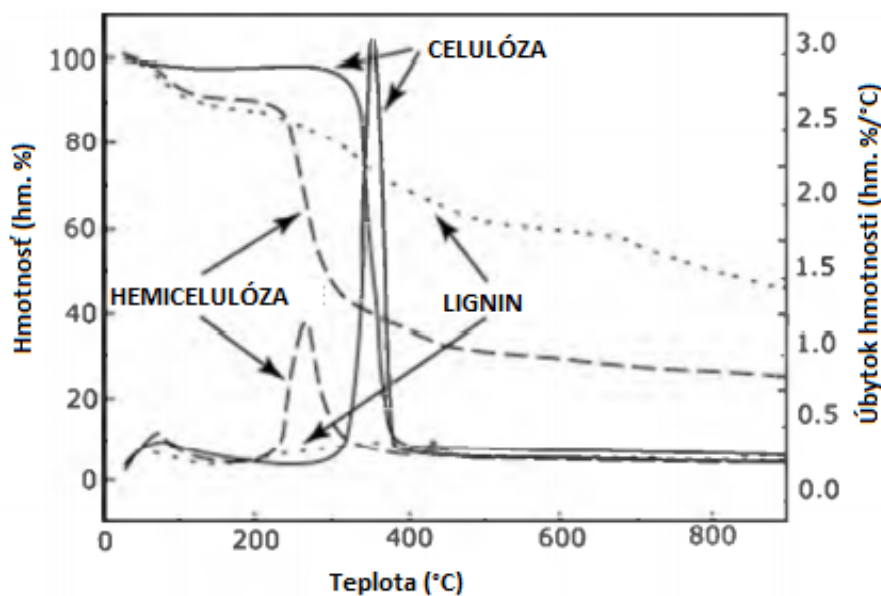
Lignín, polymér na báze fenypropánu, tvorí najväčšiu časť neuhlíkovodíkových látok v lignocelulóze. Pozostáva z 3 monomérov: koniferylalkohol, sinapylalkohol a kumarylalkohol. Každý z nich má spoločné aromatické jadro a na ňom -OH skupinu, no zvyšné substituenty sú odlišné. Štruktúra lignínu je amorfná, čo vedie k kvantu možných interakcií medzi jednotlivými jednotkami. Prevládajú éterické väzby medzi jednotkami lignínu a kovalentné väzby medzi lignínom a polysacharidmi. Na rozdiel od celulózy lignín nemôže byť depolymerizovaný na monoméry.



Obrázok č. 3: Monoméry lignínu (upravené) [1]

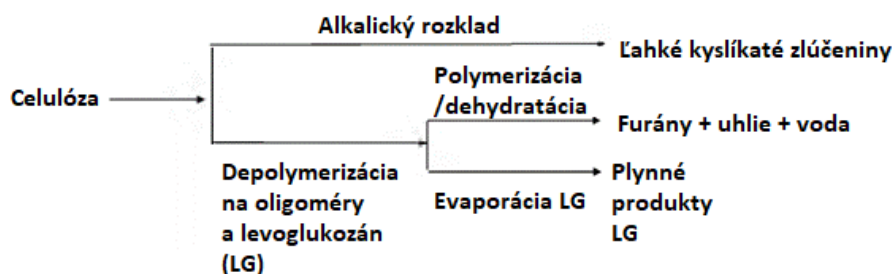
Zhľuky celulóзовých fibríl sú uložené v matrici hemicelulózy s hrúbkou približne 7–30 nm. Lignín sa nachádza primárne na vonkajšku mikrofibríl, kde sa kovalentne viaže na hemicelulózu [31]. Lignín obaluje bunkové steny, znižuje veľkosti pórov, bráni polysacharidy pred vonkajšími vplyvmi a prispieva ku pevnosti lignocelulózy [32].

Celulóza, hemicelulóza a lignín sa pri tepelnom rozklade správajú odlišne. Na obrázku č. 4 je možné vidieť rozdiel, pri akých teplotách sa začínajú tieto zložky meniť. Prvá, ktorá sa začína rozkladať je hemicelulóza a to pri 220 °C a jej rozklad končí približne pri 315 °C. Celulóza naopak, pri 315 °C svoj rozklad len začína. Lignín je na tom so začiatkom rozkladu obdobne ako hemicelulóza a svoj rozklad začína na 160 °C, avšak jeho rozklad je v porovnaní s ostatnými hlavnými zložkami rastlinnej biomasy oveľa pomalší a na úplný rozklad by bolo potrebné prekročiť hranicu 900 °C, čo je teplotný strop v tejto konkrétnej analýze.



Obrázok č. 4: Termogravimetrická krivka pre celulózu, hemicelulózu a lignín (upravené) [1]

Oboje celulóza aj hemicelulóza sa rozkladajú kompetitívnymi rozkladnými reakciami glykozidických väzieb a pyranózových kruhov. Pri absencii katiónov alkalických kovov a kovov alkalických zemín prevláda rozklad glykozidických väzieb a hlavnými rozkladnými produktami sú monosacharidy, avšak, pri prítomnosti malého množstva týchto katiónov sa zvyšuje výťažok nízkomolekulárnych organických zlúčenín a uhlia [33]. Depolymerizáciou polysacharidov vznikajú anhydridy cukrov, ktoré buď z reakčnej (pyrolýznej) zóny odídu odparením alebo sú odnášané tepelným tokom. Ktorý z týchto mechanizmov prevláda je dodnes predmetom výskumu. Aj napriek tomu že ľahké anhydridy cukrov majú nízku tenziu pár v porovnaní s ostatnými pyrolýznymi produktami, pri vysokých teplotách a pri dobrom ventilovaní tieto ľahké anhydridy odchádzajú preč zo systému alebo repolymerizujú. Ťažšie oligosacharidy formované depolymerizáciou celulózy alebo repolymerizáciou ľahkých anhydridov nie sú schopné sa odpariť a ostávajú v pyrolýznej zóne, kde polymerizujú alebo sú dehydratované, pričom vzniká biouhlie. Proces premeny celulózy pyrolýzou na pyrolýzne produkty je znázornený schematicky na obrázku č. 5.



Obrázok č. 5: Schéma premeny celulózy počas procesu pyrolýzy (upravené) [1]

1.3.2 Možnosti výroby biouhlia

Na výrobu kvapalných, plyných, no predovšetkým tuhých produktov spracovania biomasy existuje mnoho spôsobov. Na konci týchto procesov je možné dostať biouhlie vhodné pre mnohé aplikácie. Distribúcia produktov podľa skupenstva závisí na kompozícii biomasy a operačných podmienkach pri výrobe (čas, teplota, rýchlosť ohrevu, tlak, obsah oxidačných činidiel v reaktore). Pri úplnom spálení biomasy za prístupu kyslíka nevzniká takmer žiadny tuhý produkt, drvivá väčšina biomasy je premenená na CO₂, H₂O a popol. V tabuľke č. 1 je možné vidieť približnú distribúciu produktov pri rozdielnych spôsoboch tepelného spracovania biomasy. Hlavným produktom karbonizácie, ktorá môže prebiehať v teplotnom rozmedzí od 300 °C až do 1200 °C sú plyné produkty, kvapalných a tuhých vzniká podstatne menej, pričom tuhý produkt je uhlie, ktoré je možné využiť ako palivo alebo v priemysle a nie je vhodné na aplikácie napr. do pôdy. Pyrolýzou, ktorá prebieha v teplotnom rozmedzí približne od 300 °C až 700 °C je možné získať najmä biouhlie, ktoré už je svojimi vlastnosťami vhodné pre aplikácie, ktoré sú spomínané v kapitole 1.1.3 a bioolej. Medzi ďalšie procesy, kde je hlavný produkt biouhlie patrí hydrotermálna karbonizácia, ktorej výťažnosť môže byť až 60 %. Splyňovaním, ako už vyplýva z názvu, sa vyrába predovšetkým plyn, ktorý sa ďalej využíva ako palivo, teploty pri tomto procese môžu dosahovať až 1500 °C. Spaľovanie biomasy za neustáleho vnášania kyslíka či vzduchu do systému poskytuje plyné produkty, no najmä tepelnú energiu, ktorá môže byť premenená napr. na elektrickú [35].

Tabuľka č. 1: Porovnanie typov termochemickej konverzie biomasy a hlavné produkty [1].

Proces	Teplota [°C]	Plyn [%]	Kvapalina [%]	Tuhé [%]	Hlavný produkt
Karbonizácia	300–1200	60–75	3–5	10–35	Uhlie, palivo
Pyrolýza (pre bioolej)	400–600	20–40	40–70	10–25	Bioolej
Pyrolýza (pre biouhlie)	300–700	40–75	0–15	20–50	Biouhlie
Splyňovanie	500–1500	85–95	0–5	5–15	Plyn, palivo
Hydrotermálna karbonizácia	200–400	0–90	0–80	0–60	Rôzne chemické produkty
Spaľovanie	1000–1500	95	0	5	Energia

Postpyrolýzne procesy upravujúce fyzikálne vlastnosti biouhlia

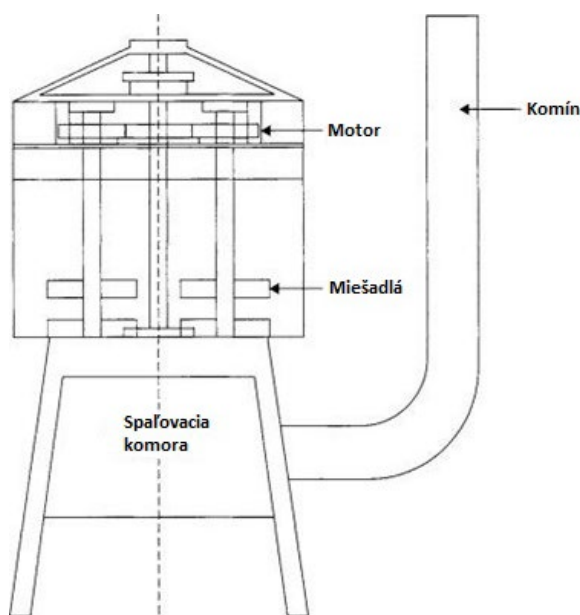
Po (komerčnom) vyrobení biouhlia je možné upravovať jeho vlastnosti rôznymi úpravami s cieľom zlepšiť ich pre jednotlivé aplikácie. Existujú fyzikálne a chemické postpyrolýzne úpravy. Biouhlie môže byť za vysokej teploty vystavené plynom ako je napr. vodná para alebo CO₂ [28]. Takéto procesy môžu vytvoriť v biouhli nové póry alebo zväčšiť existujúce. Aktivácia plynom CO₂ odstráni atómy uhlíka na povrchu mikroštruktúr. Aktivácia vodnou parou napomáha k uvoľňovaniu voľných frakcií a teda formuje či sprístupňuje už vytvorené póry. To, aký vplyv majú aktivácie plynom na fyzikálne vlastnosti biouhlia závisí na čase a teplote pri akej tieto procesy prebiehajú. Aktivácia biouhlia môže byť uskutočnená aj pomocou chemických činidiel. Medzi najčastejšie používané látky patria soli, hydroxidy alebo kyseliny. Princíp aktivácie spočíva v chemickej reakcii jednotlivých činidiel s povrchom biouhlia [29]. Pri kontakte molekuly činidla s uhlíkatou vrstvou (lamelou) dochádza k jej porušeniu, čím sa zvyšuje porozita. Biouhlie môže byť aktivované aj hydrolyzovanými proteínmi a tukmi. I keď tieto úpravy nezvyšujú špecifický povrch ako taký, ale dochádza k zvýšeniu povrchových funkčných skupín, čo má za následok lepšie adsorpčné schopnosti. Chemické aktivácie, resp. postpyrolýzne úpravy majú výhodu oproti tým fyzikálnym v jednoduchosti prevedenia a je možné ich pripravovať pri laboratórnej teplote, avšak prinášajú riziko pri aplikáciách ako je kontaminácia pôdy.

1.3.3 Technológie výroby biouhlia

Existuje mnoho druhov technológií na výrobu biouhlia. Aparatúry či prístroje na výrobu sa nazývajú pyrolýzne reaktory, ktoré rozdeľujeme na základe ich rýchlosti ohrevu. Ide o reaktory pre pomalú pyrolýzu a pre rýchlu pyrolýzu. Výroba v reaktoroch pre pomalú pyrolýzu trvá jednotky hodín, pre rýchlu pyrolýzu podstatne kratšie. Reaktory pre pomalú pyrolýzu majú

rýchlosť ohrevu nižšiu ako 100 °C/min. a niektoré môžu mať dokonca aj nižšiu ako 100 °C/hod. Pri takto nízkych rýchlostiach ohrevu sa kvôli vysokému obsahu C v biomase začína formovať biouhlie už pri nízkych teplotách, kde prebiehajú exotermické reakcie. Tieto reaktory sú často označované ako pece či retorty, medzi ktorými je rozdiel v ich operačnom móde. Pece sa používajú pri tradičnej výrobe uhlia, kde sa neberie ohľad na produkty iného skupenstva ako tuhého a zo systému sa neodoberajú napr. kvapalné vedľajšie produkty, čo je pri retortách možné. Reaktory môžu pracovať aj v kontinuálnych režimoch. V tejto kapitole sú rozobraté jednotlivé typy pyrolýznych reaktorov používaných pri výrobe biouhlia.

Medzi jeden z typov patrí bubnový pyrolyzér² [36], v ktorom sa biomasa pohybuje pomocou lopatiek cez externe ohrievaný priestor – bubon. Ide teda o reaktor s kontinuálnym režimom. V bubne sa nenachádza žiaden vzduch okrem vzduchu ukrytého v dutinách biomasy. Biomasa prechádza bubnom v časovom horizonte približne 5 až 30 minút. Doba, počas ktorej sa plynné produkty premieňajú na plyny, ktoré ďalej nekondenzujú je dostatočný, avšak časť dechtu v plyne zostáva. Časť plynu je potom spálená pre získanie tepla na ohrev na pyrolýznu teplotu. Biomasa musí byť pred vstupom do reaktoru vysušená pre zaistenie dobrej kvality biouhlia, prípadne plynných či iných produktov. Približná schéma tohto pyrolyzéra je znázornená na obrázku č. 6.

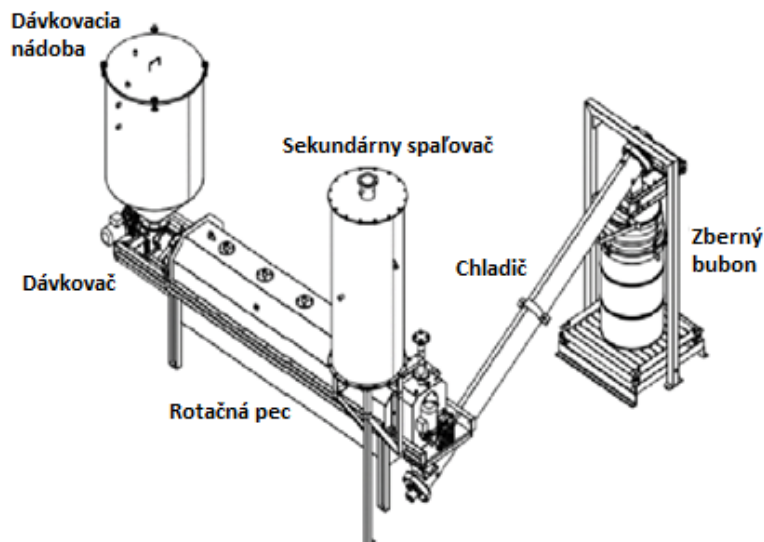


Obrázok č. 6: Schéma bubnového pyrolyzéra [36]

Podobný typ reaktoru je reaktor s rotačnou pecou³ [37], ktorý sa od bubnového pyrolyzéra líši v usporiadaní, priestor ohrevu je otočený o uhol tak, aby sa biomasa vplyvom gravitácie sama posúvala pozdĺž pece. Výhoda tohto reaktoru oproti bubnovému tkvie v absencii mechanických častí zaisťujúcich pohyb biomasy, čo je možné vidieť na obrázku č. 7. Pri oboch typoch sú rezidenčné časy biomasy porovnateľné.

² Z angl. drum kiln pyrolyser

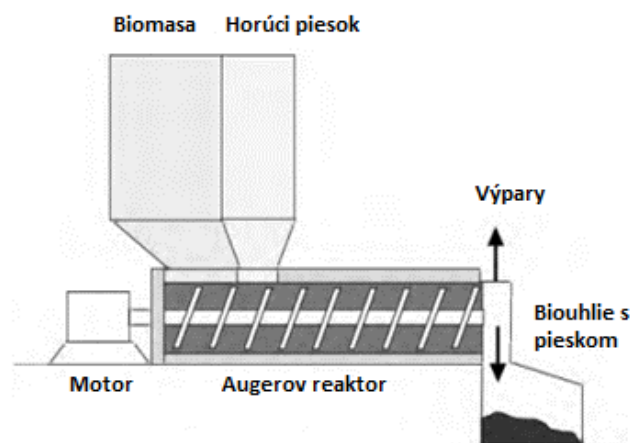
³ z angl. rotary kiln pyrolyser



Obrázok č. 7: Schéma reaktoru s rotačnou pecou [37]

Reaktory pre rýchlu pyrolýzu dosahujú vysoké teploty ohrevu častokrát až 100 °C/s. Tieto reaktory sú určené predovšetkým pre produkciu plyných produktov, čo však neznamená, že nevzniká žiadne biouhlie, avšak jeho vlastnosti sú odlišné od tradičného spôsobu výroby za použitia pomalej pyrolýzy, pričom vo všeobecnosti je biouhlie vyrobené touto cestou veľmi jemné.

Ďalší z typov pyrolyzéroov je vrtuľový pyrolyzér⁴ 60[38], kde je pohyb biomasy zabezpečený pomocou otočných vrtuľí (viď obrázok č. 8). Väčšinou sú ohrievané externe, avšak nájdú sa aj pyrolyzéry, kde je ohrev zabezpečený pomocou inertných nosičov tepla ako napr. piesok. Medzi pyrolyzéry s externým ohrevom sa radia aj komerčne používané a patentované technológie ABRI-Tech od spoločnosti Advanced Biorefinery, Inc. alebo Pyreg od spoločnosti Pyreg GmbH.



Obrázok č. 8: Schéma vrtuľového pyrolyzéroo [38]

1.3.4 Vplyv použitej biomasy na vlastnosti biouhlia

Lignín spolu s celulóou a hemicelulóou tvoria hlavnú zložku biomasy rastlinného pôvodu. Typ biomasy značne vplýva na výsledné vlastnosti produktu a na jeho výťažnosť. Premena

⁴ z angl. screw pyrolyser

biomasy, resp. jej zložiek na biouhlie je proces, kde narúšaním väzieb a následným formovaním nových väzieb vzniká kondenzát pevnej štruktúry. Odlišné množstvo jednotlivých zložiek a ich rozloženie v biomase spôsobuje to, že pri pyrolýze alebo inom spôsobe výroby biouhlia vznikajú produkty s odlišnými vlastnosťami.

Celulóza ako jedna z hlavných zložiek prispieva k tvorbe dechtu, čo je zmes ketónov, aldehydov a iných komplikovanejších organických zlúčenín. Hemicelulóza spolu s celulózou sú zodpovedné najmä za tvorbu prchavých produktov a lignín najmä za tvorbu samotného biouhlia a za jeho výťažnosť [39]. Výťažnosť prchavých produktov rastie s obsahom celulózy pričom výťažnosť tuhých produktov, biouhlia a dechtu, klesá. Avšak, všetky zložky vplývajú na formáciu štruktúry biouhlia. V každej biomase je možné nájsť vodu, ktorá môže byť naviazaná, resp. adsorbovaná na póroch biomasy, môže byť v biomase voľne alebo vo forme vodnej pary. Pri výrobe sa časť energie teda spotrebúva na odstránenie akejkoľvek vlhkosti z biomasy a aj v snahe znížiť energetické výdaje sa pred výrobou podnikajú úpravy. Okrem nižších energetických výdajov má vyšší obsah vlhkosti v biomase za následok nižšiu výťažnosť biouhlia a vyššiu výťažnosť kvapalných produktov. Na vlastnosti výsledných produktov vplýva aj veľkosť častíc biomasy. Veľkosť častíc má vplyv na to, ako prestupuje teplo do biomasy. Pri väčších časticiach sa vzdialenosť medzi povrchom biomasy a jej stredom zväčšuje, čo má za následok spomalenie toku tepla. Pri väčších časticiach plynné produkty vytvorené počas teplotného rozkladu musia prejsť väčšiu dráhu cez vrstvy biouhlia, čo spôsobuje viac sekundárnych reakcií zodpovedných za vznik väčšieho množstva biouhlia [40]. Avšak, tento vplyv nebol potvrdený naprieč celým spektrom štúdií, i keď väčšina publikácií hovorí o vzťahu priamej úmernosti výťažnosti a veľkosti častíc, iné tento vzťah nepotvrdzujú, niektoré sledujú so zväčšujúcou sa veľkosťou častíc aj nárast aj pokles a niektoré dokonca ho dokonca vyvracajú. Napríklad, pri zvýšení veľkosti častíc biomasy olivových zvyškov po lisovaní oleja z 0,5 mm na 2,2 mm bol pozorovaný nárast výťažnosti z 19,4 hm. % na 35,6 hm. % [41], ďalšia publikácia [42] hovorí o náraste výťažnosti, ktorý prestane byť pozorovaný od veľkosti častíc 0,475 mm a publikácie [43],[44] hovoria presne o opačnom efekte, kedy je s rastúcou veľkosťou častíc sledovaný pokles výťažnosti. Je možné konštatovať, že vplyv veľkosti častíc je jednoznačný, avšak zároveň nie je dostatočne preskúmaný. Zároveň to indikuje to, že tento vplyv závisí na type biomasy, keďže pri väčšine biomás je možné sledovať priamoúmerný vzťah medzi výťažnosťou a veľkosťou častíc, no pri niektorých sa výťažnosť mení nelineárne. Aj preto je potrebné skúmať vplyv použitej biomasy. Momentálne je možné nájsť mnoho publikácií, ktoré skúmajú vplyv biomasy na výťažky a vlastnosti biomasy. Je známe, že existuje viacero biomás rovnakej kategórie, z ktorých je možné vyrobiť biouhlie s podobnými vlastnosťami. Každá z kategórií má podobnosť v distribúcii zložiek biomasy, predovšetkým pri obsahu lignínu, hemicelulózy a pod.

V článku [45] boli určené fyzikálno-chemické charakteristiky a výťažky biouhli vyrobených pri teplotách 350 °C, 500 °C a 650 °C. Dokopy bolo porovnaných 60 typov biomás rozdelených do 6 kategórií: poľnohospodárske zvyšky, zdrevnatené zvyšky a drevo, zvyšky vodných rastlín, šupky a škrupiny plodov rastlín, živočíšny hnoj a kal z komunálnych odpadných vôd. Vlastnosti všetkých 6 kategórií boli sledované v súvislosti s následnou aplikáciou biouhlia ako pôdneho suplementu. Ako už bolo spomínané vyššie v tejto kapitole, biomasa s vysokým obsahom lignínu poskytuje väčšie výťažky tuhých produktov. Je preto logické, že rastlinné a drevnaté biomasy, ktoré obsahujú pomerne veľa C a lignínu budú poskytovať vo všeobecnosti vyššie výťažky biouhlia ako biomasy zo živočíšneho hnoja, ktorý obsahuje oveľa menej lignínu alebo kalu z komunálnych vôd, ktorý neobsahuje takmer žiadny lignín. Dáta ukazujú, že biomasa

typu vodných rastlín obsahuje najviac vodíka, dusíka a síry na úkor uhlíka, ktorý je u biomasy z drevnatých a poľnohospodárskych zvyškov vyšší. Kaly a živočíšny hnoj obsahuje viac popolu a menej organických zložiek v porovnaní s rastlinnými či drevnatými biomasami. Navyše, obsah popola u vodných rastlín je najvyšší spomedzi biomas rastlinného pôvodu, čo súvisí s nižším obsahom neviazaného a viazaného uhlíka. Medzi analyzovanými biomasami v kategórii poľnohospodárskych boli biomasy zo slnečnicových a ryžových zbytkov, ktoré obsahovali takisto pomerne vysoký obsah popola a to v rozmedzí od 10 % do takmer 12 %, čo je o takmer polovicu viac ako u ostatných analyzovaných biomas v tejto kategórii. Je taktiež logické, že rôzne časti biomasy majú rôzne rozloženie a teda medzi nimi budú patričné rozdiely, napríklad medzi stonkami, koreňmi, kvetmi, škrupinami, plodmi, hlavičkami a pod. Obsah voľného a viazaného uhlíka či obsah lignínu je vo všeobecnosti vyšší u stoniek ako napr. u škrupín. U biomas drevnatého typu sú tieto rozdiely pozorované tiež, napríklad medzi listami a drevom, kde je obsah lignínu a celulózy vyšší v dreve ako v listoch, pričom obsah popola je v dreve nižší ako v listoch.

Výtťažok biouhlia sa všeobecne znižuje s rastúcou pyrolýznou teplotou. Zhruba pri teplote medzi 500 °C a 650 °C sa výtťažok prakticky nemení, čo indikuje, že väčšina neviazanej hmoty je odstránená pri nižších teplotách. Biomasa z kategórie živočíšneho hnoja a kalov z odpadných vôd priniesla vyššie výtťažky ako biomasy rastlinného typu. Avšak, spomedzi 60 analyzovaných biomas boli najvyššie výtťažky u zelených rias Enteromorpha, vysoké výtťažky boli u všetkých biomas vodných rastlín, u ostatných typov boli tieto výtťažky nižšie. Boli pozorované isté korelácie medzi obsahom lignínu, celulózy, voľných a viazaných častí, popola a obsahu prvkov uhlíka, kyslíka a dusíka. Medzi biomasami, ktoré boli usušené a neobsahovali žiadnu vlhkosť a medzi biomasami s obsahom vlhkosti bol pozorovaný signifikantný rozdiel. Pri nižších pyrolýznych teplotách u suchých biomas nie je pozorovaná žiadna korelácia medzi obsahom celulózy a lignínu, avšak u vyšších teplôt je možné sledovať pozitívnu koreláciu, z čoho vyplýva, že s vyšším obsahom celulózy a lignínu rastú výtťažky biouhlia. Pre neviazaný a viazaný uhlík je táto korelácia tiež pozitívna, z čoho je možné usúdiť taktiež vyšší výtťažok s vyšším obsahom týchto zlúčenín. S nárastom obsahu popola u suchej biomasy naopak klesá výtťažok, avšak tento jav bol pozorovaný len pri vyššej pyrolýznej teplote. Obsah prvkov u suchej biomasy nemal signifikantný vplyv na výtťažok, naopak, u biomasy obsahujúcej vlhkosť bola sledovaná negatívna korelácia pre vyšší obsah kyslíka a výtťažky sú nižšie. S vyšším obsahom dusíka taktiež rastú výtťažky. Pre viazané a neviazané zlúčeniny uhlíka boli pozorované taktiež nepriamo úmerne vzťahy s výtťažkom, najmä u tých neviazaných. S vyšším obsahom popola u biomasy s vlhkosťou bola nájdená priama úmera vo vzťahu s výtťažkom biouhlia. Druh biomasy vplýva aj na hustotu biouhlia. Spomedzi 6 spomínaných kategórií je hustota najvyššia u odpadných kalov, nasleduje biomasa zo živočíšneho hnoja, dreva, šupiek a škrupín plodín a poľnohospodárskych zvyškov.

Špecifický povrch je jedna z najdôležitejších vlastností biouhlia, pretože nám poskytuje mnoho informácií o správaní sa biouhlia pri rôznych aplikáciách. Špecifický povrch tiež závisí na type biomasy [46],[47]. Porozita biouhlia narastá vzhľadom na tepelný rozklad lignínu, pri ktorom sa uvoľňuje H_2 a CH_4 , čo má za následok kondenzáciu aromatického uhlíka a formáciu biouhlia. Rôzny obsah celulózy a lignínu v biomasách má za následok odlišný špecifický povrch a inú veľkosť pórov. Odlišné rozloženie jednotlivých komponentov v biomase prináša odlišný tepelný rozklad, čoho dôsledkom sú odlišné vlastnosti výsledných produktov. Rozkladom celulózy a hemicelulózy sa vytvárajú kanálovité štruktúry [48]. Nespáliteľné zložky, čiže popol a vlhkosť, majú tiež vplyv na porozitu a špecifický povrch, spravidla ho znižujú [49], pretože

tieto anorganické časti vyplňajú, resp. blokujú priestor v mikropóroch [50]. Ako už bolo vyššie v tejto kapitole spomínané, biomasy drevnateho či rastlinného typu, ktoré majú nízky obsah popola poskytujú produkty s pomerne vysokým špecifickým povrchom a porozitou. Tu je vidieť aj to, aký vplyv má predúpravny krok, ktorým sa odstraňuje z biomasy vlhkosť, ktorá môže znižovať špecifický povrch, avšak pri pyrolýze sa voda z biomasy na druhej strane môže dostávať medzi tvorené štruktúry, čím sa môžu vytvárať ďalšie póry pri uvoľňovaní vodnej pary do priestoru. Čím je menšia hustota biomasy, tým viac je citlivá na tepelný rozklad pri pyrolýze, čo vedie k vyššej tvorbe pórov, čo ide ruka v ruku so zvýšením špecifického povrchu [51].

Medzi ďalšie fyzikálno-chemické vlastnosti ovplyvnené typom biomasy, z ktorej sa biouhlie vyrába patrí aj kationová výmenná kapacita. Biomasy s vysokým obsahom popola majú zvyčajne vyššie hodnoty CEC⁵ [52]. Dôvodom tejto skutočnosti môžu byť napríklad alkalické kovy a iné zložky popola, ktoré spôsobujú formáciu funkčných skupín obsahujúcich kyslík, ako napríklad -OH, -COO- alebo -COOH. V neposlednom rade vplýva typ biomasy aj na pH biouhlia, ktoré je zvyčajne zásadité a priamo súvisí s CEC. Zásaditosť biouhlia rastie s vyšším obsahom spomenutých skupín obsahujúcich kyslík. Pri spaľovaní biomasy, resp. depolymerizácii celulózy počas jej spaľovania (viď kapitolu 1.3.1) vzniká levoglukozán a vedľajšie produkty podobné levoglukozánu (levoglukozenón, furfural a iné), z čoho vyplýva vznik týchto skupín zodpovedných za vyššie pH.

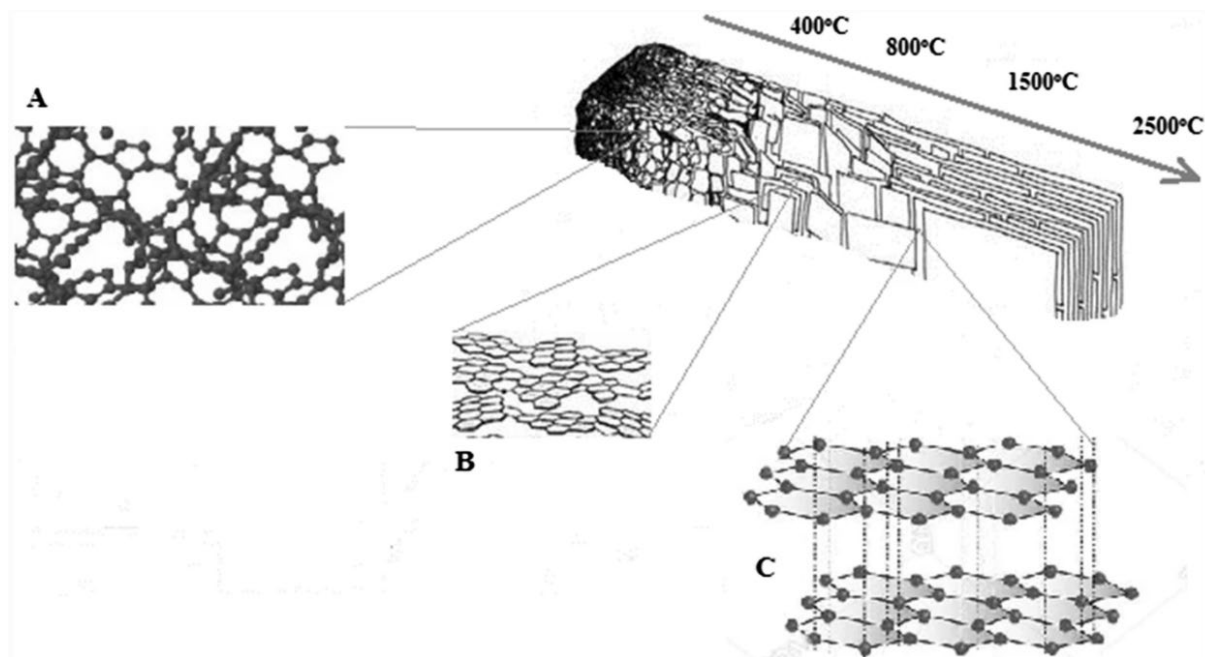
1.3.5 Vplyv pyrolýznej teploty na vlastnosti biouhlia

Proces výroby biouhlia zahŕňa isté kroky, najprv ide o tzv. predpyrolýzu, následne prebieha hlavný proces pyrolýzy a formovanie tuhých produktov. Prvá predpyrolýzna fáza zahŕňa odparenie zvyšnej vlhkosti a degradáciu voľnej neviazanej hmoty. To je spojené s rozpadom slabých väzieb a tvorbou rôznych funkčných skupín ako je napríklad -COOH a -CO [53]. Tento krok prebieha do maximálnej teploty okolo 200 °C. Počas druhej fázy sa zvýšením teploty rýchlo rozkladá celulóza a hemicelulóza spolu s ostatnými neviazanými zložkami, táto fáza prebieha za teploty 200 °C až po teplotu okolo 500 °C. V tretej fáze pri teplotách od 500 °C vyššie dochádza k rozkladu lignínu a zvyšnej organickej hmoty, ktorú držia pokope silné chemické väzby [54]. Pyrolýzna teplota má silný vplyv na výsledné fyzikálno-chemické vlastnosti ako špecifický povrch, pH, obsah funkčných skupín, CEC a pod. Tieto vlastnosti sú smerodajné pre charakterizáciu správania biouhlia v pôde alebo pri iných aplikáciách, zmenou pyrolýznej teploty je možné ich meniť. Zvyšovanie pyrolýznej teploty je spojené so zvýšením špecifického povrchu, pH, voľnej neviazanej organickej hmoty ale aj poklesom CEC a obsahu funkčných skupín na povrchu [55].

Ako už bolo vyššie spomenuté, zvyšovaním teploty sa mení špecifický povrch a porozita biouhlia. To je pravdepodobne kvôli vyššiemu rozkladu organickej hmoty a vzniku mikropórov, čo je priamo spojené s porušením väzieb alifatických uhl'ovodíkov a esterových väzieb. Pórovité štruktúry vznikajú aj pri rozklade aromatického jadra lignínu, čo tiež zvyšuje špecifický povrch. Pri nižších teplotách nedochádza k premene lignínu na hydrofóbne polycyklické aromatické uhl'ovodíkové štruktúry a biouhlie je vo výsledku viac hydrofilné. Avšak, hydrofobicita, resp. hydrofilita povrchu nie je jednoznačný faktor určujúci schopnosť sorpcie biouhlia.

⁵ skratka CEC z angl. cation exchange capacity

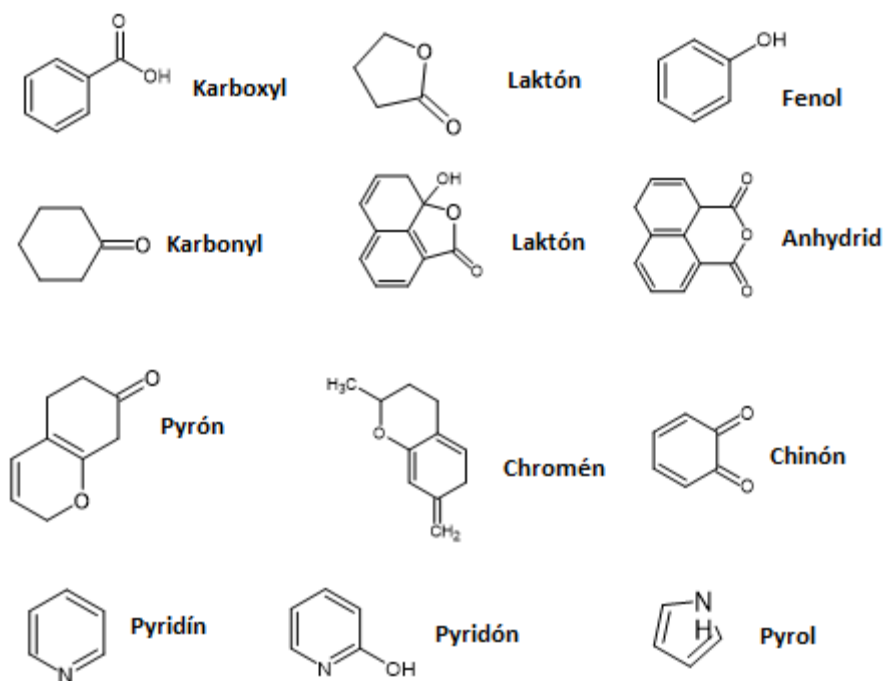
Pri vyšších teplotách sa zvyšuje špecifický povrch. Vyššia teplota spôsobuje to, že zlúčeniny blokujúce póry a mikropóry sú z nich odstránené alebo sa sami rozložia či prispievajú k vytváraniu ešte väčšieho povrchu [56]. Pri vyššej teplote dochádza k formácii zväzkov a kanálovitých štruktúr, pričom môžu vznikať aj amorfné uhľikaté štruktúry nepravidelných tvarov. Vo všeobecnosti sa pri rastúcej teplote vytvára viac usporiadaných štruktúr, čo je možné vidieť na obrázku č. 9:



Obrázok č. 9 : Vplyv pyrolýznej teploty na tvorbu štruktúr [57]

Vyššia teplota tiež spôsobuje uvoľňovanie voľných neviazaných frakcií spôsobujúcich vznik pórov. Typ a koncentrácia povrchových funkčných skupín hrá dôležitú rolu pri adsorpčnej kapacite a pri adsorpčných mechanizmoch odstraňovania rôznych molekúl napríklad pri kontaminovaných pôdach a pod. V súvislosti s aplikáciou do pôdy môže zvyšovanie aromatickej štruktúry znižovať schopnosť degradácie organickej hmoty mikroorganizmami, pretože vysoko organizované aromatické štruktúry sú voči nim odolnejšie [58]. Pre aplikácie, kde je schopnosť adsorpcie kľúčová, teda odstraňovanie kontaminantov či iných anorganických a organických zlúčenín z pôdy a vody je vhodná pyrolýzna teplota vyššia ako 400 °C, ktorá je spojená s vytvorením vyššieho špecifického povrchu.

Ohrev pri teplotnom rozsahu 350 °C až 650 °C narušuje a rearanžuje chemické väzby v biomase, resp. v novovytvorenom útvare biouhlia. Vzniknuté kyslé funkčné skupiny sú karboxylové, laktónové a laktolové, fenolové, karbonylové, anhydridové, éterové, chinónové a chroménové alebo zásadité skupiny obsahujúce dusík pyridinové, pyridonové a pyrolové. Ich prehľad je možné vidieť na obrázku č. 10. Informácie o funkčných skupinách poskytuje meranie pomocou FTIR. Tieto funkčné skupiny reflektujú uhľovodíkové štruktúry celulózy a hemicelulózy.



Obrázok č. 10: Funkčné skupiny obsiahnuté v biouhľí vznikajúce pri pyrolýze [1]

Teplota vplýva aj na obsah voľnej organickej hmoty, ktorá by mohla byť eventuálne dostupná pre rastliny ako forma živín. Obsah voľnej organickej hmoty vplýva priamo na stabilitu produktu a jeho sorpčné schopnosti. Obsah dusíka vo voľnej organickej hmote vplýva v súvislosti s aplikáciou do pôdy na rast rastlín. Zvyšovanie teploty spôsobuje pokles voľnej frakcie hmoty a biouhľia, pretože sa volatilné časti biomasy premieňajú viac na nízkomolekulárne zlúčeniny kvapalného a tuhého skupenstva [59]. Vyššia pyrolýzna teplota môže mať okrem tepelného rozkladu lignínu a celulózy za následok dehydratáciu hydroxylových skupín. Biouhľia vyrábané pri vyššej pyrolýznej teplote obsahujú najmä pyrónové, éterové a chinónové funkčné skupiny, pričom biouhľia vyrábané pri nižšej teplote obsahujú najmä hydroxylové, karbonylové a karboxylové skupiny [60]. Voľné časti organickej hmoty zaplňajú póry, či mikropóry a menia povrch biouhľia, pri vyšších pyrolýznych teplotách sú z nich uvoľňované, čím môžu byť póry dostupné pre mikroorganizmy, ktoré sú pre správne fungovanie a rast rastlín z pôdy esenciálne, pretože dokážu rozkladať jednoduché látky obsiahnuté v práve spomínanej voľnej organickej hmote. Dostupnosť pórov je výhodná pre sorpciu vody či molekúl hnojív v pôde.

Pri charakterizácii biouhľia sa dbá na obsah uhlíka ako základný prvok biouhľia. Vysoký obsah uhlíka naznačuje, že biouhlie stále obsahuje istú časť pôvodných zložiek biomasy ako je napríklad celulóza. Na druhej strane sa kladie dôraz na obsah popola, ktorý je zložený z anorganických zložiek, ktoré sú pre rast rastlín nedôležité alebo málo dôležité. Zvýšením teploty sa zvyšuje obsah uhlíka, avšak aj obsah popola. Zvýšená teplota môže mať za následok zhlukovanie anorganických zložiek tvoriacich popol a úplné alebo čiastočné spaľovanie organickej hmoty. Zvýšený obsah uhlíka je spôsobený vyšším stupňom depolymerizácie pri vyššej teplote, čo smeruje k lepšej kondenzácii uhlíkatých štruktúr biouhľia. Z tohto vyplýva, že teplota nejednoznačne vplýva na obsah uhlíka a obsah organickej hmoty a teda vplyv teploty je v tomto prípade spojený s typom biomasy, ktorý pyrolyzujeme. Napríklad, z publikácie [61] vyplýva, že zvýšením teploty pri pyrolýze zvyškov pomarančových plodov po vyľisovaní bol

zvýšený obsah uhlíka z 56,8 % na 68,1 %, avšak v inej publikácii [62] bol pri pyrolýze kuracieho hnoja sledovaný pokles obsahu uhlíka o zhruba 8 %.

1.3.6 Vplyv doby zdržania a rýchlosti ohrevu

Pri odlišných dobách zdržania biomasy v pyrolýznych jednotkách počas pyrolýzy je možné pozorovať rozdiely vo výsledných vlastnostiach biouhlia. Pri uvažovaní doby zdržania biomasy je potrebné dbať na rýchlosť ohrevu a veľkosť častíc biomasy. Pri tepelnej premene biomasy s krátkou dobou zdržania a pri veľkých časticách by nemusela energia vo forme tepla efektívne dosiahnuť jadro častíc, preto je potrebné uvažovať všetky tieto vplyvy pre správne. Pri komerčnej výrobe je dôležité dbať na časové hľadisko vzhľadom na efektivitu, v neposlednom rade aj na ekonomickú stránku veci. Avšak v tejto podkapitole budeme brať ohľad iba na vplyvy na výsledné vlastnosti.

Efekt doby zdržania na výsledné vlastnosti sa líši pri rôznych pyrolýznych teplotách. Z publikácií vyplýva, že doba zdržania má signifikantný vplyv na výťažok pri nižšej pyrolýznej teplote okolo 300 °C, výťažok je spočiatku vyšší, následne sa po istej dobe zdržania stabilizuje. Avšak pri vyššej teplote okolo 600 °C je tento vplyv na výťažok zanedbateľný, pretože pri vysokých teplotách sa v čase menia najmä povrchové a vnútorné štruktúry [63].

Je logické, že doba zdržania bude vplývať na obsah voľnej organickej hmoty, pretože vplyvom tepla bude po dlhšej dobe uvoľňovaná z produktu. V publikácií [64] uvádzajú, že obsah voľnej hmoty pri dobe zdržania 30 minút bola pre všetky skúmané biomasy vyššia ako pri maximálnej dobe zdržania 24 hodín a to v niektorých prípadoch aj o takmer 30 %. Avšak, na druhej strane sa s vyššou dobou zdržania zvyšuje obsah viazaného uhlíka. Na obsah popola nemá doba zdržania signifikantný vplyv. Hodnoty pH sa s dlhšou dobou zdržania zvyšujú až po istú dobu, kedy sa hodnoty stabilizujú. Tento vplyv je podobne závislý na pyrolýznej teplote, pri teplote od 600 °C sa tieto hodnoty menia relatívne málo. Obsah zásaditých funkčných skupín sa teda zvyšuje pri nižšej teplote s dobou zdržania, začína prevládať nad obsahom kyslých funkčných skupín. Vplyvom doby zdržania sa preto logicky mení aj konduktivita. Ako už bolo spomenuté, pri vyššej teplote, resp. pri vyššom prísune teplote sú z pórov odstraňované voľné neviazané časti. Z toho vyplýva, že sa automaticky s vyššou dobou zdržania musí zvyšovať aj špecifický povrch biouhlia. Z viacerých publikácií vyplýva [65, 66], že tento vplyv je pomerne značný na špecifický povrch, avšak závislosť veľkosti pórov a objemu na dobe zdržania sa mení veľmi málo.

Rýchlosť ohrevu, teda ako rýchlo stúpa teplota pri pyrolýze (uvádzané väčšinou v °C/min. jednotkách) vplýva na pH. Hodnoty pH sa spočiatku pri rýchlostiach v rozmedzí od 1 °C/min. do 20 °C/min. znižovali a následne zvyšovali. Je možné pozorovať aj vplyv na špecifický povrch, kde sa v takom istom rozsahu rýchlosti ohrevu menil v niektorých prípadoch aj o 30 %, čo je následkom vyššej tepelnej degradácie materiálu.

2 STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

Životné prostredie a jeho udržateľnosť je dnes ohrozované klimatickými zmenami. Parížska klimatická dohoda podpísaná takmer 200 stranami v závere roku 2015, ktorou bol dohodnutý silnejší a menej ľahostajný prístup ku riešeniu klimatických zmien. Medzi ciele tohto dohovoru patrí napríklad znižovanie nárastu teploty Zeme, zvyšovanie schopnosti adaptovať sa na dopady klimatickej zmeny a podporovať klimatickú odolnosť vzhľadom na produkciu skleníkových plynov spôsobom, ktorý neohrozí produkciu jedla. Aj podpisom Parížskej klimatickej dohody sa authority zhodli na tom, že je potrebné dbať na druhú stranu pri snahe zvrátenia klimatických efektov a myslieť na obyvateľov svojich krajín. Ako už bolo mnohokrát spomínané, aplikovaním biouhlia do pôdy je možné pôdu zúrodníť, neúrodnú, suchú či kontaminovanú obnoviť a v neposlednom rade tak do nej vrátiť uhlík z atmosféry, ktorý je esenciálny pre rast rastlín a v atmosfére vo forme plynov ako napríklad CO₂ spôsobuje skleníkový efekt, ktorého dôsledkom je práve nežiadúci rast teploty a ohrievanie Zeme. Krajiny Európskej únie a mnohé ďalšie, predovšetkým vyspelé krajiny sa snažia si osvojiť model tzv. cirkulárnej ekonomiky. Tento model hovorí o produkcii a spotrebe, ktorá zahŕňa zdieľanie, opätovné používanie, opravu, rekonštrukciu či recykláciu existujúcich materiálov a produktov v čo najdlhšom možnom čase, čím je možné dosiahnuť predĺženie ich životnosti a čiastočné odstránenie potreby vyrábať viac, čo je často krát spojené s negatívnym vplyvom na životné prostredie. V praktickom živote to jednoducho znamená využívanie surovín s čo najmenšími stratami a s čo najmenšími nevyužitelnými zvyškami, ideálne žiadnymi. Mnoho vedeckých a výskumných skupín prispieva v tejto oblasti. Táto kapitola obsahuje momentálny stav riešenej problematiky pri výrobe biouhlia vzhľadom na vplyvy, ktoré determinujú vlastnosti biouhlia. Túto výskumnú oblasť možno pokladať za jeden zo základných pilierov pre správne a efektívne aplikovanie biouhlia do pôdy. Táto oblasť taktiež ponúka lepšie pochopenie pri využívaní biomasy ako materiálu, ktorý je často krát považovaný za odpad a nenašiel by iné využitie, čo je v priamom súlade s modelom cirkulárnej ekonomiky.

Zaujímavá scientometrická štúdia potvrdila, že v priebehu predošlých dvoch dekádach sa tejto problematike venovalo nesmierne množstvo publikácií, v perióde od roku 2005 do roku 2019 ich bolo publikovaných vyše 10 tisíc. Kumulovaný počet publikácií bol analyzovaný [67] pomocou modelov, ktoré odhadujú výborný budúci akademický prínos. Analýza dokázala spoluprácu naprieč rôznymi sieťami, odvetviami či krajinami a kontinentami. V tejto kapitole sa bližšie zoznámime s prístupom vedeckých kolektívov na danú problematiku a taktiež si priblížime ich pohľad na optimalizáciu výroby produktu a touto záverečnou prácou tak prispejeme k celkovému riešeniu problému, ktorý snáď skôr či neskôr vyústi k úplnému chápaniu biouhlia ako takého.

Z predošlej kapitoly vyplýva, že na výsledné vlastnosti biouhlia vplýva naozaj veľké množstvo faktorov. Viacero z nich vplýva na výsledne vlastnosti pomerne signifikantne, niektoré majú vplyv omnoho menší. Niektoré z nich vplývajú lineárne, niektoré z nich vykazujú nepravidelné závislosti a niektoré z nich majú nejednoznačný vplyv. Viacero vplyvov je považovaných za málo prebádané a potrebujú ešte preskúmať. Vplyv biomasy je jeden z najväčších, čo je logické. Pre správne a požadované vlastnosti pri príprave biouhlia, najmä pre jeho aplikácie do pôdy je potrebné optimalizovať podmienky výroby a determinovať možné vplyvy. Medzi ďalší dominantný parameter pri výrobe vplývajúci na výsledne vlastnosti je samozrejme teplota, ktorá má vysoký vplyv na štruktúrne vlastnosti. V zásade, čím vyššia je pyrolýzna teplota, tým vyšší je obsah voľných zložiek a menší výtazok. Zvyšovaním teploty dosiahneme vyšší stupeň

formácie poréznych štruktúr, čo má za následok vyššiu porozitu biouhlia [68]. Biouhlie pripravené pri vyšších teplotách približne viac ako 500 °C je vo všeobecnosti väčšinou vysoko aromatické a obsahuje pomerne dobre uložený uhlík vo vrstvách, ktorý je potom postupne dostupný pre pôdne prostredie. Navyše zvyšovaním pyrolýznej teploty je spravidla zvyšovaný aj obsah C na úkor obsahu H a O. Kyslé skupiny na povrchu zvyčajne zvyšujúcou sa teplotou zanikajú a pH sa zvyšuje. Medzi ďalšie dôležité parametre jednoznačne patrí aj to, či je počas pyrolýzy dostupný kyslík alebo nie je. Takisto je dôležitá aj doba zdržania a rýchlosť ohrevu. V publikácií [69] bola použitý ako zdrojový materiál zvyšky stoniek z obilia, boli menené podmienky výroby. Najprv bola použitá nízka teplota 200 °C a doba zdržania 1 hodina a následne 4 hodiny. Pri tejto nízkej teplote bola strata z pôvodnej hmotnosti materiálu 21,76 hm. %. Pri vyššej teplote 600 °C a dobe zdržania 1 hodiny bola strata väčšia a to až 47 hm. %. Publikácia hovorí o tom, že zvýšená doba zdržania nemala až taký vplyv na výťažok, či obsah uhlíka a pod. V inej publikácií [70] uvádzajú, že pri použití teploty nižšej ako 400 °C mala doba zdržania vplyv na obsah uhlíka, kde pri dlhšej dobe bol tento obsah vyšší. Pri teplote 500 °C a vyššej avšak procesy formácie biouhlia došli na akési maximum už v krátkom čase a preto so zmenou doby zdržania už neboli pozorované významné zmeny. To potvrdzuje aj štúdia [71], ktorá popisuje to, že doba zdržania a pyrolýzna teplota, či rýchlosť ohrevu spolu veľmi súvisia. Zo štúdie vyplýva, že pri teplote 350 °C sa so zvýšením doby zdržania nemenil výťažok, ale len povrchová a vnútorná štruktúra, pričom práve rýchlosť ohrevu vplyva na štruktúrne vlastnosti. Pri pomalej rýchlosti ohrevu a dlhšom čase zdržania je samotná pyrolýza pomalá a trvá dlho, čo ale zabezpečí plnú karbonizáciu biomasy. Príliš vysoká doba ohrevu vedie k odstráneniu príliš veľkej časti voľnej frakcie v krátkom čase a tak je pyrolýzny proces povedzme príliš drastický a nezaručí dobre rozvinutý porézny systém [72].

Existuje viacero spôsobov výroby biouhlia, niektoré z nich sú klasickejšie a niektoré modernejšie. Medzi hlavné z nich patrí pyrolýza, splyňovanie či hydrotermálna karbonizácia a každá zo spôsobov sa líši svojimi charakteristikami.

Pyrolýza sa rozdeľuje na 2 typy na základe jej rýchlosti ohrevu, teploty pyrolýzy a doby zdržania biomasy v reaktore. Pyrolýza prebiehajúca pri relatívne nižších teplotách 400 až 600 °C, nižšej rýchlosti ohrevu a pri dobe radovo v desiatkach minút sa označuje ako pomalá pyrolýza [73]. Pyrolýza, ktorá má rýchlosť ohrevu v radoch 200 °C/min., ďaleko vyššiu teplotu a dobu zdržania približne menej ako 30 sekúnd sa označuje ako rýchla pyrolýza [74]. Pri pomalej pyrolýze je výhodou to, že biouhlie je väčšinou hlavný produkt výroby, pričom pri rýchlejšej sú v majorite produkty plynné a kvapalné. Pomalá pyrolýza je prevádzaná za normálneho tlaku, pri rýchlejšej pyrolýze už závisí od typu. Pre rýchlu pyrolýzu boli vyvinuté viaceré metódy výroby [75] za použitia reaktorov napríklad s prebublávajúcim fluidným lôžkom, reaktor s cirkulačným lôžkom či ablačným lôžkom⁶.

Aj pomalá aj rýchla pyrolýza avšak má svoje výhody. To, že sa pomalou pyrolýzou zvyčajne dosiahne vyšších výťažkov biouhlia nemusí priemyselne znamenať práve prínos, ak sa na problematiku výroby pozrieme z viacerých hľadísk. V publikácií [76] sa nažili zhodnotiť profitabilitu výroby biouhlia zo zvyškov po zbere kukurice (výrobe z rovnakého typu biomasy sa venuje aj táto záverečná práca, vid' kapitoly 4 a 5). Pri pohľade na pomalú pyrolýzu dosahuje tento spôsob výroby až približne 40 % výťažky, no jeho nevýhodou je koprodukcija relatívne nízkoenergetických produktov pyrolýzneho plynu. Druhý prípad rýchlej pyrolýzy

⁶ Z angl. (v poradí): bubbling fluidized bed reactor, circulating bed reactor, ablative reactor

maximalizuje výrobu kvapalného produktu, následne biouhlia, no neposkytuje takmer žiadne plynné vedľajšie produkty. Vo všeobecnosti avšak rýchla pyrolýza poskytuje produkty s vyššími energetickými hodnotami ako u pomalej pyrolýzy, no za cenu vyšších investícií, či už sa jedná o finančne náročnejšiu technológiu alebo prevádzkové náklady. Vypočítané prevádzkové náklady na spracovanie 2000 ton tejto biomasy sú u rýchlej pyrolýzy o vyše 20 mil. amerických dolárov. Čo sa týka vstupných investícií pre oba spôsoby výroby, rýchla pyrolýza je finančne takisto menej priaznivá. Investície do rýchlej pyrolýzy pre rovnakú tonáž biomasy (2000 ton ročne) sa šplhajú až na 200 mil. amerických dolárov, čo je v porovnaní s pomalou pyrolýzou o zhruba 70 miliónov menej. Ale na druhej strane, ako už bolo spomenuté, rýchla pyrolýza má nižšie výťažky tuhých produktov, s ktorými u pomalej pyrolýzy možno pracovať vo väčšej miere a vyrobiť z nich viacero iných a rôznorodých produktov, takže je ťažké odhadnúť, aký profit ďalej dokážu poskytnúť tuhé produkty. Tieto výpočty či odhady sú ale aj tak pri priemyselnom spracovaní biomasy týmto spôsobom pyrolýzy veľmi dôležité a to najmä preto, aby bolo s materiálom nakladané čo najviac efektívne.

Medzi modernejšie prístupy k výrobe biouhlia patrí aj torefikácia⁷, čo je možné považovať za špeciálny prípad pomalej pyrolýzy, kedy je biomasa spaľovaná pri nízkych teplotách v rozmedzí od 200 do 300 °C. Tento spôsob zlepšuje vlastnosti biomasy, preto v niektorých literatúrach torefikáciu radia medzi predúpravy biomasy pred samotnou pyrolýzou. V tomto procese sa hemicelulózová časť drevnatých biomás (ale aj iných, ktoré obsahujú hemicelulózu) rozkladá, čím vzniká biomasa bohatšia na voľné organické frakcie a frakcie bohaté na voľný uhlík [77]. Torefikácia je teda takisto termochemická úprava biomasy ako pyrolýza, prebieha tiež pri atmosferickom tlaku v podobných časových horizontoch, normálnom tlaku a bez prístupu kyslíka. Štúdie zaoberajúce sa torefikáciou poľnohospodárskych zvyškov či drevospracujúceho priemyslu (obdobne ako táto záverečná práca) pomocou analytických metód ako je napríklad elementárna analýza, termogravimetria, či SEM a FTIR analýza pre zistenie štruktúrnych vlastností ukazujú, že takto upravená biomasa je v porovnaní s pôvodnou biomasou viac hygroskopická. Toto bolo zistené u mnoho druhov biomás, ako je bambus, výhonky vrb, škrupín orechov či u rôzne drevnaté biomasy. Základ tejto metódy spočíva v tom, že pri teplote približne 240 °C bola najprv rozkladaná hemicelulóza, pričom rozklad celulózy začal byť výraznejší až na konci torefikácie pri 280 °C (pre lepšie pochopenie termálnej degradácie tejto dvojice látok viď. obrázok č. 4). Táto skutočnosť vyššej hygroskopicity torefikovanej biomasy nepoukazuje iba na to, že z pôvodnej biomasy bola počas procesu výroby odstránená vlhkosť, ale aj na zvýšenie kapacity absorpcie vody výsledného produktu oproti pôvodnej biomase, čo je pre zvýšenie úrodnosti pôdy ako hlavnej aplikácie biouhlia kľúčové, a to predovšetkým u pôd náchylných na vysychanie alebo u vyschnutých pôd všeobecne. V neposlednom rade je tento spôsob energeticky menej náročný, ako v oboch prípadoch spomínaných v minulom odseku tejto kapitoly.

Medzi zaujímavé prístupy k výrobe biouhlia patrí jednoznačne aj hydrotermálna karbonizácia⁸. Tento spôsob výroby má oproti ostatným jednu veľkú výhodu, v ktorej tkvie jej zaujímavosť. V tejto metóde nie je potrebné dbať na to, aby biomasa pred výrobou prešla úpravami na odstránenie vlhkosti, ktoré môžu častokrát priniesť technické potiaže, ktoré sa len odzrkadlia na nákladoch. V tomto prípade sa vlhká biomasa zahrieva na teplotu zhruba 220–240 °C za vysokého tlaku a výroba prebieha pár hodín. Na tento spôsob výroby sa využívajú reaktory

⁷ Z angl. torrefaction

⁸ Skrátené HTC, z angl. hydrothermal carbonization.

s rotačnou pecou (vid' obrázok č. 7). Výsledkom tejto výroby sú rôznorodé uhlíkaté materiály s rôznou veľkosťou, tvarmi, špecifickým povrchom a funkčnými skupinami, pričom väčšina pôvodného uhlíka ostáva v rozpustnej forme [78]. Ďalšia dôležitá charakteristika týchto produktov je retencia ich nutrientov, ktorá je podľa viacerých publikácií častokrát lepšia ako pri klasických prístupoch výroby.

V rámci výroby biouhlia bol vytvorený Inštitútom Ithaka⁹ akýsi štandard, resp. súbor štandardov, na základe ktorých vychádza európsky certifikát biouhlia EBC¹⁰. EBC bol založený s cieľom obmedziť riziká použitia biouhlia vzhľadom na vedecké poznatky. EBC má pomôcť používateľom a výrobcom biouhlia zamedziť alebo znížiť riziko škodiace zdraviu a prostrediu pri používaní a výrobe. Tento certifikát sa udeľuje výrobcem na základe splnenia všetkých kritérií. Na ich webstránke je možné nájsť návod na udržateľnú výrobu biouhlia [80]. Súčasťou tohto návodu ako príloha je zoznam povolených typov biomás na produkciu biouhlia. Medzi nich sa radia aj všetky použité biomasy v kapitole 4.1. V návode sa nachádzajú aj vlastnosti, ktoré biouhlie musí spĺňať. Medzi prvý dôležitý parameter je obsah organického uhlíka, ktorý by mal byť v rozmedzí 35 % až 95 %. S tým sa spája aj parameter, že pomer obsahu vodíka ku organickému uhlíku H/C_{org} musí byť menej ako 0,7. Tento parameter slúži ako indikátor stupňa karbonizácie a teda aj stability biouhlia. Ďalší obdobný parameter je pomer obsahu kyslíka ku obsahu organického uhlíka O/C_{org} , ktorý by mal byť menší ako 0,4. Následne by mala byť podľa certifikátu určené voľné organické zložky pomocou termogravimetrického merania TGA. Ďalej by mal byť určený obsah prvkov a to aspoň N, P, K, Mg, Ca a Fe. Z pohľadu prvkového zloženia nesmie biouhlie obsahovať ťažké kovy (Pb, Cd, Cu, Ni a iné) nad ich maximálny limit. Vzorka biouhlia musí byť ďalej podrobená meraniu pH, hustoty a obsahu vody. Medzi ďalšie zisťované parametre pre udelenie certifikátu je aj kapacita absorpcie vody, elektrická konduktivita, špecifický povrch a veľkosť pórov. Posledným dôležitým sledovaným parametrom je, či sa v biouhli nenachádzajú nad limit PCB látky (polychlorované dibenzo-p-dioxíny), PCD (furány) a PAH (polycyklické aromatické uhľovodíky). Obsah týchto nepovolených látok je možné zistiť napr. chromatografickými technikami.

⁹ Inštitút Ithaka je medzinárodná nezisková spoločnosť pre uhlíkové stratégie s pôvodom v Európe.

¹⁰ Skratka z angl. European Biochar Certificate

3 CIEĽ PRÁCE

Cieľom tejto práce je získať prehľad o vlastnostiach rôznorodých vzoriek biouhlia a optimalizovať výrobu biouhlia pre definovanú sadu zdrojových biomás. Pri výrobe sa kladie dôraz na viaceré aspekty: dostupnosť biomasy, typ výroby, energetické a finančné výdaje na výrobu, kvalita a kvantita biouhlia a v neposlednom rade využiteľnosť pri pôdnych aplikáciách. Z každej vybranej biomasy budú vytvorené vzorky pri rôznych podmienkach tak, aby bol preskúmaný vplyv týchto podmienok. Vzorky budú následne analyzované najmä zo štruktúrneho hľadiska, využité budú analytické metódy FTIR, TGA, prvková analýza pre prvky C, H, O, a N. Vzorky budú podrobené aj základným charakteristikám ako stanovovanie pH, konduktivity, kapacity absorpcie vody, stanovovanie špecifického povrchu a SEM mikroskopii bude vizualizovaná vnútorná štruktúra pripravených materiálov. Vzorky ďalej vytvoria priestor pre ďalší výskum v danej problematike, predovšetkým na kultivačné experimenty s aplikáciou do pôdy. Na vzorkách je následne možné urobiť viacero ďalších analýz, ako je napríklad NMR, ICP-OES, chromatografické techniky a pod., avšak pre tento typ práce postačujú vyššie spomínané analýzy.

4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom experimentálnej časti je definovať sadu použitých biomás a popísať výrobu z hľadiska technológie prístroja a z hľadiska sledovaných parametrov pri výrobe. Zdrojové biomasy predstavujú odpadné materiály z ďalších priemyselných odvetví (potravinársky, drevospracujúci). Ich ďalšie využitie a spracovanie do formy je využiteľné ako možný pôdny doplnok a tak je v súlade s modernými modelmi Európskej únie zameranými na tzv. cirkulárnu ekonomiku, v ktorej sú prírodne zdroje recyklované alebo sú využívané v čo najväčšej miere a teda prakticky bez zbytkov (viď záver kapitoly 2). V rámci experimentálnej časti budú vyrobené vzorky biouhlia podrobené analýzám, ktoré sú opísané v podkapitole 4.3.

4.1 Použité chemikálie, prístroje, biomasy a ich prípadné úpravy

Použité chemikálie

- CaCl₂ (bezvodý)
- Deionizovaná voda

Použité prístroje

- Elektrický mixér Russel Hobbs
- Pec s riadenou atmosférou CLASIC 501
- Termogravimetrický analyzátor (TGA) - TGA Q5000 (TA Instruments)
- Elementárny analyzátor (EA) - EA 3000 CHNS/O (EuroVector)
- NOVA 2200e (Quantachrome) porozimeter
- EVO LS10 (ZEISS) skenovací elektrónový mikroskop
- S20 SevenEasy (Mettler Toledo) pH meter
- S30 SevenEasy (Mettler Toledo) konduktometer

Boli zvolené celkom 4 biomasy: zmes odpadného dreva spracovaného do drevnej štiepky, vzorka komerčného kompostu Černý drak, zvyšky z kukuríc a ovsené otruby. V zmesi drevnej štiepky sa nachádzajú zvyšky z drevovýroby, ovsené otruby sú vedľajší produkt z výroby piva a zvyšky z kukuríc pochádzajú z kultivačných experimentov. Kompost Černý drak a zmes drevnej štiepky boli zadovážené z areálu na ulici Vinohradská v Brne – Černovice, čo je areál centrálnej kompostárny. Biomasy budú podrobené EA a TGA analýze. Materiály splňujú nami stanovené ciele na výber biomasy, pretože sú dostupné a nenachádzajú už veľmi ďalšie využitie (s výnimkou kompostu).

Ovsené otruby

Ako prvé boli vybraté ovsené otruby, ide o obalovú časť zrna ovsu, ktorá je bohatá na vláknu. Zvyčajne obsahujú okolo 15 % dusíkatých látok, predovšetkým proteínov, vo zvyšku obsahuje veľké množstvo sacharidov a polysacharidov a iné. Využitie nachádza ako krmivo pre hospodárske zvieratá. Túto biomasu nebolo treba ďalej upravovať, pretože je jemná a je možné povedať, že dostatočne homogénna. Ovsené otruby boli získané ako vedľajší produkt pri výrobe piva, ktoré bolo vyrobené na Ústave chémie potravín a biotechnológií na Fakulte chemické VUT v Brne.



Obrázok č. 11: Ovsené otruby

Zmes odpadovej drevenej štiepky

V zmesi odpadovej drevenej štiepky sa nachádza odpadové drevo z nábytkov, okien, dverí a pod. V zmesi sa teda pravdepodobne nachádza viacero druhov dreva. Na niektorých kusoch bolo vidieť aj zvyšky farby, ktorá mohla byť na nábytku, či inom výrobku z dreva. Jednotlivé kusy dreva majú rôznu veľkosť. Aby sme čo najviac zanedbali vplyv veľkosti častí biomasy, bola vzorka najprv spracovaná elektrickým mixérom na čo najmenšie časti a následne presítovaná cez sito s veľkosťou 4 mm a na výrobu bola použitá jemná frakcia. Drevená štiepka by našla využitie len ako vykurovacie médium alebo by sa ďalej spracovala na nábytok, ktorý je ale pomerne nekvalitný. Vzorka zmesi drevenej odpadovej štiepky bola zadovážená z centrálnej kompostárny v Brne – Černovice.



Obrázok č. 12: Zmes odpadovej drevenej štiepky

Zvyšky z kukurice

Vo zvyškoch z kukurice sa nachádza obalová časť plodu kukurice, listy, stonky aj korene. Materiál bol homogenizovaný pomocou elektrického mixéra na čo najmenšie časti. Následne bol obdobne ako drevená štiepka presítovaný cez sito s veľkosťou 4 mm a na výrobu neboli použité väčšie kusy. Zvyšky z kukurice pochádzajú z výskumnej činnosti, konkrétne kultivačných experimentov na Ústave spotrební a fyzikální chemie na Fakultě chemické VUT v Brně.



Obrázok č. 13: Zvyšky kukurice

Kompost Černý drak

Kompost Černý drak¹¹ je organické hnojivo vyrábané homogenizáciou a kompostovaním látok obsahujúcich rozložiteľné organické látky a rastlinné živiny. Týmto sa do pôdy dodáva aktívny humus a mikroorganizmy k oživeniu biologickej činnosti pôdy a základné živiny. Kompost nebolo potreba upravovať, pretože bol zadovážený z centrálnej kompostárny v Brne – Černovice už v homogenizovanom stave. Primárne nachádza kompost využitie ako hnojivo.



Obrázok č. 14: Kompost čierny drak

4.2 Výroba biouhlia

Na výrobu biouhlia bola zvolená pec s riadenou atmosférou CLASIK 501. Táto pec nie je komerčná, nie je možné ju kúpiť a je poskladaná z viacerých komponentov tak, aby predovšetkým bola schopná spracovávať keramiky pri vysokých stupňoch, a to až do výšky 1600 °C a teda, jej teplotné maximum je ďaleko vyššie, ako na výrobu biouhlia potrebujeme. Pec je kruhového tvaru a pripomína bubnový pyrolyzér (viď. obrázok č. 6). Po vnútornom obvode pece CLASIK 501 je možné nájsť 12 ohrevných telies tvaru U, ktoré zaručujú kvalitný a pomerne rovnomerný ohrev, čo je možné vidieť na obrázku č. 15. Na obrázku je možné ďalej vidieť aj jej samotný tvar a miesto, kde sa ukladajú vzorky (spodná časť pod bubnom). Vzorky sa do pece ukladajú v porcelánových miskách, ako je možné vidieť na obrázkoch v kapitole 4.1. Následne sa pomocou hydraulického zdviháku presúvajú do vrchnej časti a môže začať pyrolýza. Hydraulická časť pece je dôležitá z hľadiska tesnenia priestoru.

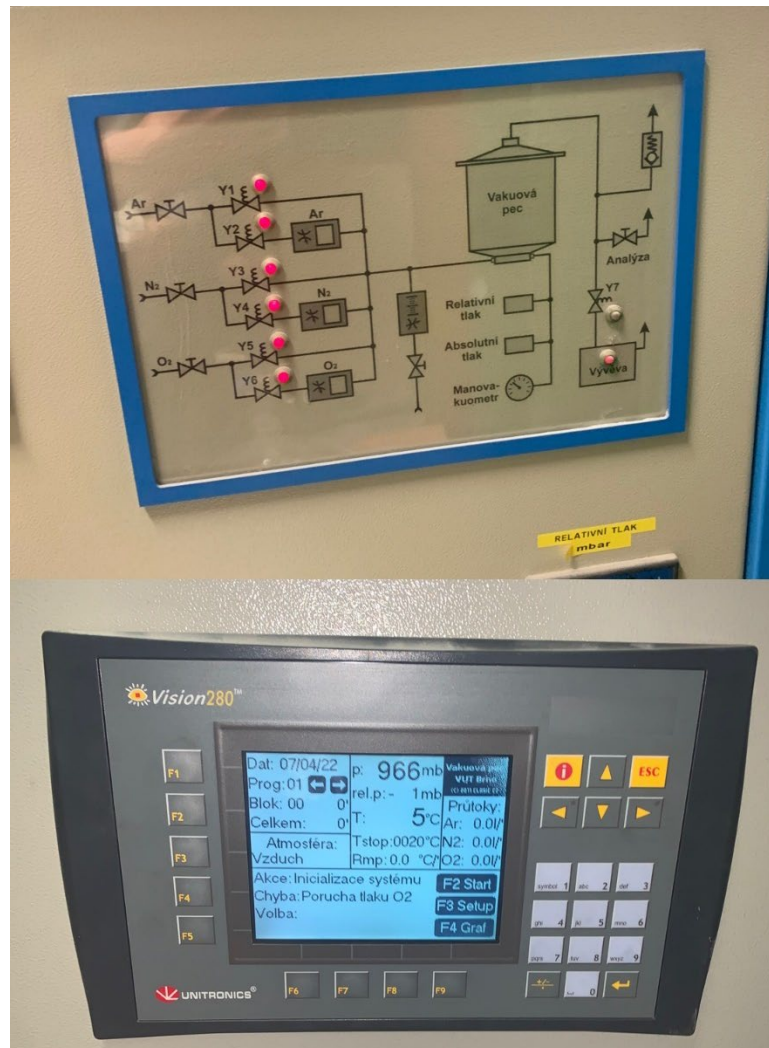
¹¹ Viac na <https://www.centralnikompostarna.cz/24812-kompost-cerny-drak-organicke-hnojivo>



Obrázok č. 15: Pec s riadenou atmosférou CLASIC 501

Pri výrobe je potrebné zabezpečiť inertné prostredie, resp. zabezpečiť neprístup alebo aspoň čo najviac obmedziť prístup kyslíku (pre viac podrobností vid' kapitolu 1.3). To je zabezpečené dvoma krokmi: vytvorenie čo najväčšieho vákuua odsatím všetkého vzduchu, v druhom kroku je do priestoru pece vháňaný dusík. Dusík je do pece vháňaný prítokom 5 l/min. a to najprv aspoň 1 hodinu pred pyrolýzou a následne aj počas celej doby pyrolýzy. Rýchlosť ohrevu tejto pece je relatívne veľká, na požadovanú teplotu (v našom prípade ide o rozsah od 400 °C až po

700 °C) sa dostane rádo vo jednotkách minút a na základe tejto skutočnosti nebude skúmaný vplyv rýchlosti ohrevu na výsledné produkty, ale iba pyrolýzna teplota a doba zdržania (viď. podkapitolu 4.2.1). Odvod plynných produktov a vŕhaného dusíka je v tejto peci riešený pomerne jednoducho, celú schému tejto pece a displej, na ktorom sa nastavujú parametre výroby je možné vidieť na obrázku č. 16. Okrem dusíkovej atmosféry je možné použiť v tejto peci aj atmosféru argónu alebo CO₂, avšak pre praktickosť a pre finančné hľadisko bola zvolená atmosféra dusíku.



Obrázok č. 16: Schéma a riadiaca časť pece s riadenou atmosférou CLASIC 501

4.2.1 Sledované parametre

Medzi sledované parametre, ktoré vplývajú na výsledné vyrobené vzorky biouhľia patrí pyrolýzna teplota a doba zdržania. Medzi vplyvy radíme ešte vplyv použitej biomasy, ale to neradíme medzi parametre výroby. Parametre boli volené tak, aby bol preskúmaný vplyv rezidenčného času, resp. doby zdržania biomasy na pyrolýznej teplote.

Bol vybraný rezidenčný čas 10 minút, ktorý je relatívne malý a bolo odhadnuté, že u niektorých druhov biomasy nebude dostatočný, čo sa neskôr potvrdilo (viď kapitolu 1.3.6). Druhý zvolený čas je 60 minút. Iné časy neboli uvažované, pretože pri vyššom čase sa spravidla výsledné vlastnosti produktov signifikantne nemenia. Parametre pyrolýznej teploty boli volené tak, aby

bol pokrytý základný teplotný rozsah, ktorý malo význam uvažovať (viď kapitolu 1.3.5). Preto boli zvolené teploty v rozsahu od 400 °C až po 700 °C s krokom 100 °C.

4.3 Metódy charakterizácie vzoriek

4.3.1 Elementárna analýza

Elementárne zloženie bolo stanovené pomocou CHNS/O analyzátoru EA3000. Navážené vzorky v hliníkových kapsliach (~ 5 mg) boli spálené v peci pri 980 °C. Obsah základných organických prvkov C, H, N, S bol stanovený pomocou teplotne vodivostného detektoru (TCD) metódou kalibračnej krivky na sulfanilamid ako štandardu.

4.3.2 Termogravimetria

Celkový obsah organickej hmoty, nespáliteľný podiel a vlhkosť vzoriek bola stanovená pomocou prístroja TGA Q5000. Nastavenie prístroja bolo nasledujúce: rýchlosť ohrevu 10 °C/min., rozsah teplôt 25–1100 °C, kyslíková atmosféra.

4.3.3 Infračervená spektroskopia s fourierovou transformáciou

Štruktúrna charakterizácia jednotlivých vzoriek biouhlia a biomás bola vykonaná pomocou FTIR technikou ATR. Jednotlivé vzorky boli nanosené na ATR kryštál (jedno-odrazový vstavaný kryštál germánia), následne boli namerané FTIR spektrá pomocou spektrometra Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Všetky merania boli uskutočnené pri laboratórnej teplote 25 °C v rozsahu vlnočtov 4000–600 cm⁻¹ pri 8 cm⁻¹ rozlíšení. Spektrum pozadia bolo získané z ATR kryštálu.

4.3.4 Špecifický povrch – BET analýza

Špecifický povrch pripravených vzoriek bol stanovený pomocou štandardného postupu BET sorpčnej analýzy. K analýze bol využitý prístroj NOVA 2200E (Quantachrome). Teplota odplynenia bola 95 °C, čas odplynenia bol 20 hodín, teplota adsorpcie –195,8 °C. Ako adsorpčný plyn bol použitý N₂ a čas analýzy trvala zhruba 3 až 6 hodín pre jednotlivé vzorky.

4.3.5 Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Vizualizácia vnútornej štruktúry a porozity bola realizovaná pomocou SEM zobrazenia. Pre tieto potreby boli využité vybrané vzorky biouhlia. Tieto vzorky boli následne naprášené zlatom a preskenované elektrónovým mikroskopom ZEISS EVO LS 10 v móde sekundárnych elektrónov (SE). Zrýchľovacie napätie bolo nastavené na 5 kV. Vzorky boli získané pri rôznych zväčšeniach.

4.3.6 pH a konduktivita

Hodnoty pH a konduktivity vychádzajú z EBC (viac v závere kapitoly 2). Z každej vzorky bolo odobratých 1 g, ktorý bol pomletý na jemno a vysušený. Každé takto pripravené množstvo biouhlia bolo dispergované do 10 ml demineralizovanej vody. Takto pripravené zmesi boli umiestnené na 1 hodinu na rotačnú miešačku. Týmto spôsobom bola vytvorená suspenzia. Suspenzia bola priamo použitá na meranie pH. Hodnoty pH boli merané aj druhým štandardným spôsobom vychádzajúcim z EBC, a to za použitia roztoku CaCl₂. Suspenzia bola

v tomto prípade vytvorená z 10 ml 0,01 M roztoku CaCl₂ namiesto demineralizovanej vody. Na meranie konduktivity bol použitý rovnaký prístroj, avšak jednotlivé vzorky suspenzií boli najprv prefiltrované cez špeciálny nylonový membránový filter s rozmerom 0,45 μm, ktorý bol umiestnený na striekačku, pomocou ktorej bol odobratý filtrát zo suspenzie.

4.3.7 Kapacita absorpcie vody

Vzorky boli namleté na práškovú formu. Následne bolo na predom zváženú petriho misku vystlanú filtračným papierom navážené približne 1 g biouhlia. Na vzorku bola po kvapkách pridávaná voda až do momentu, kedy prestane zmáčat' jeho povrch. Vzorka s petriho miskou bola zvážená a vložená do sušiarne na 80 °C až do dosiahnutia konštantnej hmotnosti. Kapacita absorpcie vody bola následne dopyčítaná z rozdielu hmotnosti suchého a namočeného biouhlia. Veličina m_2 predstavuje hmotnosť vlhkého biouhlia a m_1 suchého.

$$KAPACITA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Experimentálna časť práce bola zameraná na posúdenie vplyvu použitej zdrojovej biomas a podmienok pyrolýzy na výťažok a vlastnosti pripravených biouhlí. Pre tieto účely boli použité nasledujúce biomasy: ovsené otruby, zmes odpadného dreva, zvyšky rastlín kukurice a komerčného kompostu Černý Drak. Na základe literárnej rešerše boli zvolené ako základne parametre teplota doba zdržania. Vplyv zdrojovej biomas i podmienok pyrolýzy bol posudzovaný z hľadiska určenia obsahu organickej hmoty (TGA a EA), morfológie a štruktúrnych zmien (FTIR, SEM a BET analýza) a taktiež na základe fyzikálno-chemických charakteristík pripravených biouhlí (pH a konduktivita výluhu, sorpčná kapacita vody).

5.1 Charakterizácia použitých biomás

Pre každú z biomás bol stanovený obsah popola, obsah organických zložiek a obsah vody. Biomasy boli ďalej skúmané z hľadiska chemickej štruktúry pomocou FTIR spektroskopie. Spektrá vytvorené touto metódou nám poskytujú informácie aj o väzbách, prípadne o reaktivite materiálu. Spektrá sú zložené z charakteristických vibračných pásov, ktoré reprezentujú príslušné zložky alebo funkčné skupiny. Cieľom FTIR merania nie je stanoviť tieto funkčné skupiny kvantitatívne.

5.1.1 Termogravimetria a elementárna analýza

S cieľom charakterizovať vzorky vyrobených biouhlí je vhodné najprv charakterizovať po tejto stránke aj zdrojové biomasy. Termogravimetrická analýza nám poskytuje údaje o obsahu vody, obsahu organickej hmoty a popola, čo predstavuje nespáliteľný podiel anorganického charakteru. Derivačné krivky na obrázku č. 17 odhaľujú zmeny na hmotnosti, ktoré nám napovedajú, že materiály obsahujú vlhkosť, ktorá je v materiáli buď voľná alebo viazaná. Všetky biomasy obsahujú približne 2–4 % vlhkosti. Konkrétne obsahy vlhkosti, obsah organickej hmoty a popola je možné nájsť v tabuľke č. 2, vrátane prepočítaných hodnôt obsahu popola a organickej časti na suchú vzorku:

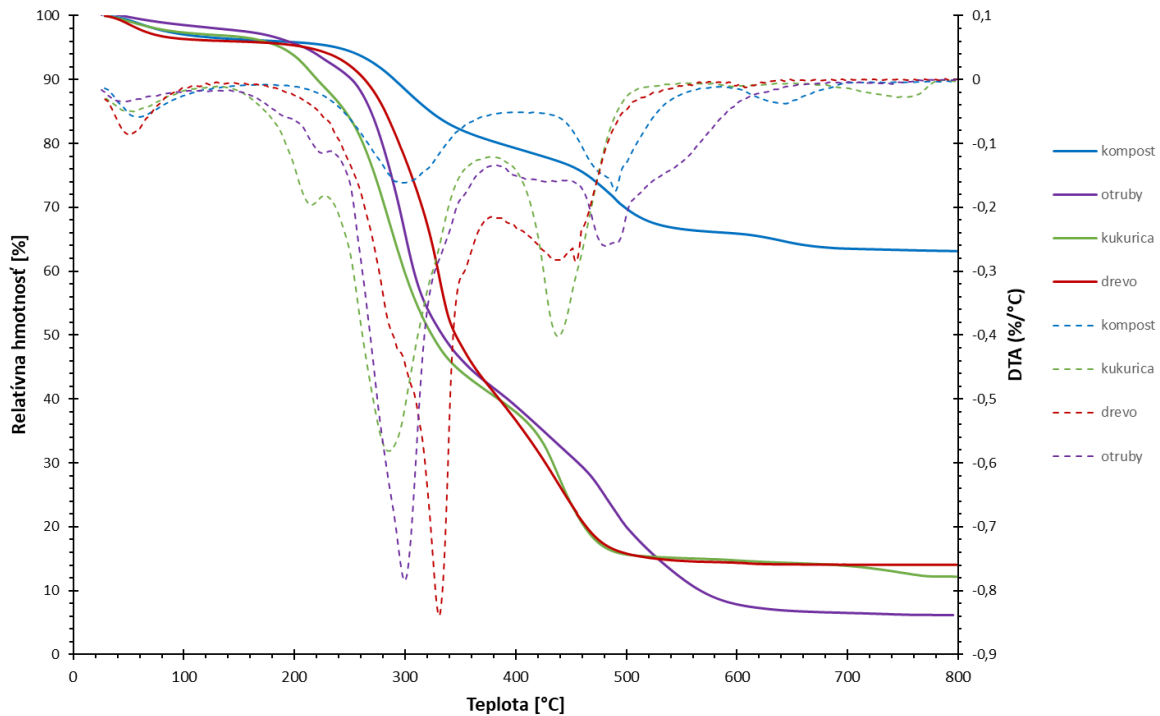
Tabuľka č. 2: Obsah vlhkosti, organickej hmoty a popola v použitých zdrojových biomasách.

Biomasa	Pôvodná vzorka			Suchá vzorka	
	Vlhkosť (hm. %)	Organická hmota (hm. %)	Popol (hm. %)	Organická hmota (hm. %)	Popol (hm. %)
Otruby	2,36	91,46	6,18	93,67	6,33
Drevo	3,94	82,01	14,04	85,38	14,62
Kukurica	3,08	84,73	12,19	87,42	12,58
Kompost	3,91	32,95	63,15	34,29	65,71

Otruby obsahujú spomedzi použitých biomás najviac organickej hmoty, až 91,46 hm. % a najmenej obsahuje kompost, len 32,95 hm. % a až 63,15 hm. % popolu. Očakávalo sa, že komerčná vzorka kompostu bude obsahovať omnoho väčšie množstvo organickej hmoty. Od tohto merania bola pozornosť viac venovaná zvyšným 3 zdrojovým biomasám. Drevná biomasa a biomasa kukurice obsahovala podobné množstvá organickej hmoty a to v poradí 82,01 hm. % a 84,73 hm. %, hodnoty obsahu popola sú tiež podobné.

Po kvalitatívnej stránke vieme na základe termogravimetrických kriviek odčítať teploty, pri ktorých sa dejú zmeny na hmotnosti. Zmena hmotnosti súvisiaca s vyparením vlhkosti sa deje približne pri 100–110 °C. Následne je možné pozorovať prudký pokles hmotnosti pri 180–200 °C, avšak

v prípade kompostu tento pokles nie je až tak prudký, čo súvisí so spomínaným vysokým obsahom popola. Z derivácií aj z termogravimetrických kriviek je vidieť, že v prudkom poklese sú 2 schody, čo napovedá o spálení odlišných zložiek, ktoré by mohli byť obsiahnuté v biomasách. Zmeny v hmotnostiach boli po dosiahnutí teploty približne 550 °C menej výrazné.

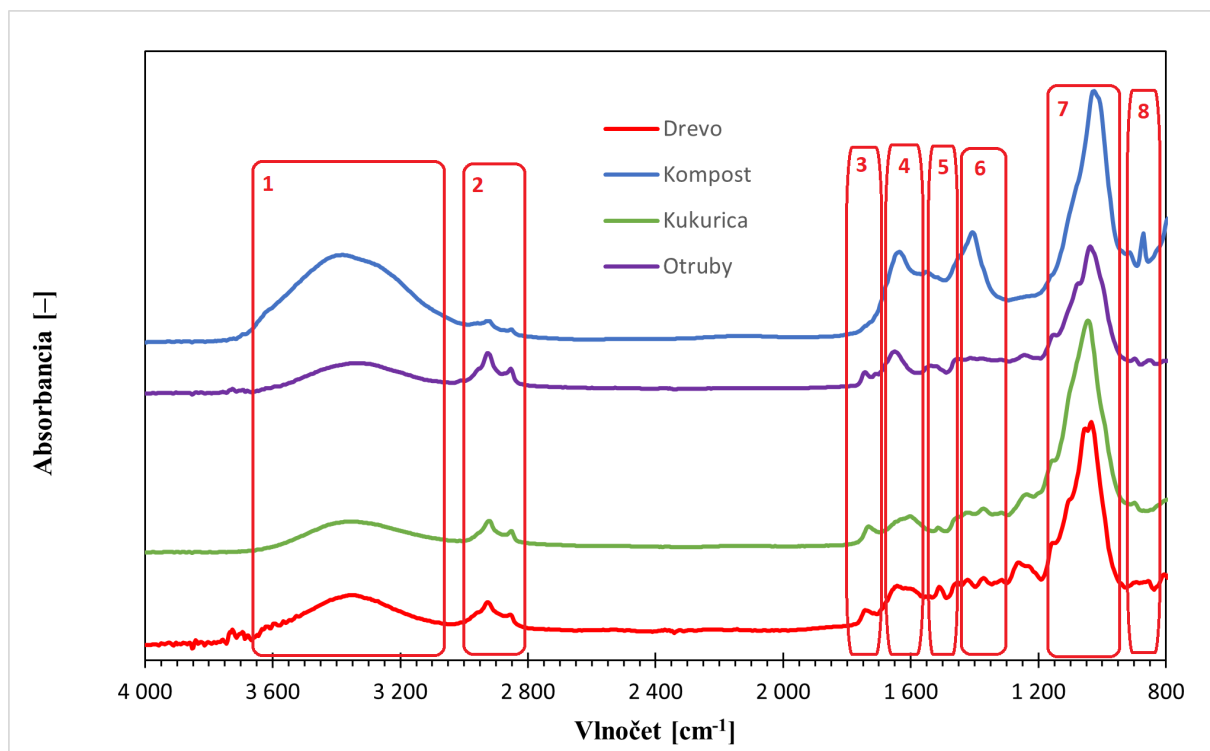


Obrázok č. 17: Termogravimetrické krivky zdrojových biomas.

Zdrojové biomasy boli ďalej posudzované z hľadiska obsahu organického uhlíka. Najviac organického uhlíka obsahujú ovsené otruby a to až 43,7 hm. %. Zmes odpadného dreva obsahuje 40,7 hm. % a zvyšky rastlín kukurice obsahujú 40,5 hm. %. Kompost obsahuje iba 13 hm. %.

5.1.2 Infračervená spektroskopia s fourierovou transformáciou

Analýza FTIR poskytuje informácie o väzbách a štruktúrach v materiáli. Spektrá FTIR sú tvorené vibračnými pásmi, ktoré nám hovoria o príslušných funkčných skupinách alebo o zložkách v nami vyrobených vzorkách. Na obrázku č. 18 je možné vidieť spektrum všetkých použitých biomas.



Obrázok č. 18: FTIR spektrá použitých zdrojových biomás

Prvý pás v rozmedzí vlnočtov $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ korešponduje s OH skupinami. U všetkých použitých biomás je možné nájsť pík, v prípade kompostu je väčší, čo môže naznačovať väčší obsah vody. V tomto páse sa nachádzajú aj fenolické skupiny, alkoholové, karboxylové alebo iné, ktoré obsahujú OH skupinu. Na základe merania je možné predpokladať, že obsah týchto skupín nie je signifikantný.

V druhom páse v rozmedzí $3000\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ sa nachádzajú alifatické skupiny C-H, CH₂ a CH₃, ktoré sú súčasťou aromatických reťazcov, alkénových reťazcov a pod. V spektre sa nachádza pík s vlnočtom 2930 cm^{-1} , ktorý odpovedá skupine CH₂, na základe toho je možné tvrdiť, že táto skupina bola spomedzi alifatických najpočetnejšia a to u všetkých použitých biomás.

V spektre sa ďalšia oblasť nachádza vo vibračnom páse $1800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, táto oblasť patrí skupine C=O, v ďalšej oblasti v rozmedzí vlnočtov $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ je možné nájsť tiež túto skupinu, ale okrem nej aj N-H skupiny, čo predstavuje zlúčeniny amíny. Pík pri 1645 cm^{-1} predstavuje štruktúru -C=C-, z čoho je možné odvodiť, že vo vzorkách sa nachádza systém konjugovaných väzieb. Od tejto oblasti k nižším vlnočtom prechádzame plynulo k zlúčeninám a skupinám aromatického charakteru. V oblasti $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ nájdeme uhlík C-C väzbu v aromatickom kruhu. Pík 1400 cm^{-1} predstavuje karboxylové kyseliny, C-O skupinu predstavuje oblasť pri nižšom vlnočte až po 1300 cm^{-1} .

V siedmej oblasti spektier je vysoký pík pri vlnočte približne 1020 cm^{-1} u všetkých biomás, to predstavuje nearomatickú planárnu uhl'ovodíkovú časť nearomatického charakteru. V poslednej oblasti v rozmedzí $920\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ predstavuje práve polyaromatickú časť a látky ako je napr. celulóza.

5.2 Charakterizácia vyrobených biouhlí

V tejto kapitole je zhrnutý vplyv jednotlivých použitých zdrojových biomás a výrobných podmienok, predovšetkým z pohľadu teploty. Tiež boli stanovené základné charakteristiky získaných biouhlí. Pred analýzou dát získaných z inštrumentálnych techník sa pozrieme na výťažnosť samotných biouhlí pri rôznych teplotách a pri odlišnom čase. Následne sa táto kapitola bude venovať obsahovému zloženiu z pohľadu prvkov a z pohľadu organických zlúčenín obsiahnutých vo vzorkách, takisto aj obsah nespáliteľných zväčša anorganických zlúčenín a vlhkosti. Pre charakterizáciu následne bude použitá aj technika FTIR obdobne ako v predošlej kapitole 5.1.2. Informácie o štruktúre budú doplnené o porozimetrické meranie, ktoré bude komplementárne doplnené o SEM analýzu.

5.2.1 Výťažnosť produkcie biouhlí

Výťažnosť pri všetkých biomasách (okrem kompostu) sa pohybuje v rozmedzí približne 25 % až 37 %. Najnižšia výťažnosť je u ovsených otrúb, ktorá predstavuje pri vyššej z použitých teplôt 700 °C 26,60 %, pri teplote 600 °C je to ešte menej a to len necelých 25 %. Pri nižších teplotách je výťažnosť vyššia ako 30 %, avšak je možné predpokladať, že pri nižších teplotách sa materiál nemusel dokonale zpyrolyzovať. Tento trend je možné vidieť u všetkých biomás, kde pri nižšej teplote sú výťažky väčšie ako pri vyššej. Všetky výťažky pre dobu zdržania 60 minút je možné nájsť v tabuľke č. 3:

Tabuľka č. 3: Výťažnosť výroby biouhlí pri dobe zdržania 60 min. pri rôznych teplotách.

Biomasa	Teplota [°C]	Výťažok [%]
Otruby	700	26,60
	600	24,74
	500	31,27
	400	33,02
Drevo	700	25,81
	600	30,07
	500	28,84
	400	30,76
Kukurica	700	33,29
	600	32,92
	500	35,62
	400	37,30
Kompost	700	72,16
	600	63,06
	500	78,96
	400	81,84

V rámci preskúmania vplyvu doby zdržania bol zvolený aj relatívne krátky čas a to len 10 minút. Produkcia biouhlia s takto krátkym časom priniesla pomerne vysoké výťažky, v porovnaní s časom 60 minút je výťažok pri tej istej teplote 600 °C u každej z biomás vyšší. V prípade otrúb je výťažok takmer 30 %, u dreva je spomedzi vyrobených biouhlí tejto biomasy výťažok najvyšší a to 31,42 %. U kukurice je tento výťažok takisto relatívne vysoký, v porovnaní s dobou zdržania 60 minút pri rovnakej teplote je tento výťažok vyšší o zhruba 1,5 %. Výťažky s dobou zdržania 10 min. je možné nájsť v tabuľke č. 4:

Tabuľka č. 4: Výťažnosť výroby biouhlí pri dobe zdržania 10 min. pri teplote 600 °C.

Biomasa	Výtťažok [%]
Otruby	29,66
Drevo	31,42
Kukurica	34,48
Kompost	76,68

Je teda možné tvrdiť, že doba zdržania nemala až taký vplyv na výťažky. Počas tvorby vzoriek bolo správne odhadnuté, že nemá zmysel pyrolyzovať rýchlou pyrolýzou v čase 10 minút. V článku venujúcom sa optimalizácii výťažku biouhlí vyrobeného z ovsených otrúb bolo vyrobené biouhlie pri dobe zdržania 1,5 hodiny až 3 hodiny. Výťažky sa hýbali v rozmedzí od približne 30 % a v niektorých prípadoch pri použití nižšej teploty až dokonca približne 40 %. V našom prípade pri použití nižších teplôt mali výťažky tiež tendenciu rásť. U zmesi dreva je ťažko porovnávať výťažky, keďže nevieme aké rôzne druhy dreva biomasa obsahovala. Avšak už pri pohľade na biomasu či vyrobené biouhlie, ale aj na základe doterajších výsledkov, či už zo SEM analýzy (vid' kapitolu 5.2.6 a obrázok č. 25) vieme povedať, že biomasa obsahovala drevo s rôznou hustotou, čo má pri tomto type biomasy veľký vplyv na formáciu biouhlia. V publikáciách, kde sa venujú optimalizácii výťažkov z drevných biomás nachádzame podobné výťažky pohybujúce sa okolo 30 %. V článku [82] uvádzajú pri výrobe biouhlia z odpadného dreva pri teplote 650 °C výťažok 32,78 %. Pri nižších teplotách sa výťažok zvyšoval. V inom článku [83] porovnávajú výťažky z 2 odpadných drier, avšak biouhlie vyrábali aj kopyrolýzou zo zmesi. Výťažky sa pri teplotách aké sme použili aj my zhodujú. Z publikácie jasne vyplýva, že biouhlie z ľahšieho dreva s nižšou hustotou poskytuje nižšie výťažky, naopak, druhé ťažšie drevo poskytuje vyššie. Výroba biouhlia z kukuričnej biomasy priniesla výťažky spomedzi použitých biomás najvyššie (ak neberieme do úvahy kompost, ktorý obsahuje veľa popolu). Výťažky sa pohybujú okolo 34 %, čo korešponduje s uvedenými skutočnosťami v článkoch [84] a [85]. Výťažky biouhlia vyrobeného z kompostu sú veľmi vysoké, pre porovnanie v publikáciách [86] ale až také vysoké výťažky neuvádzajú. Najvyššie uvedené výťažky sa pohybovali vyššie ako 40 %, ale výťažky vyššie ako 60 % a 70 % ako v našom prípade neboli nájdené. Na druhej strane, vzorky biomasy aj vyrobených biouhlí obsahovali extrémne veľký obsah popola, takže v kapitole 6.2.2 je možné vidieť lepši náhľad na organickú hmotu vo vzorkách biouhlí.

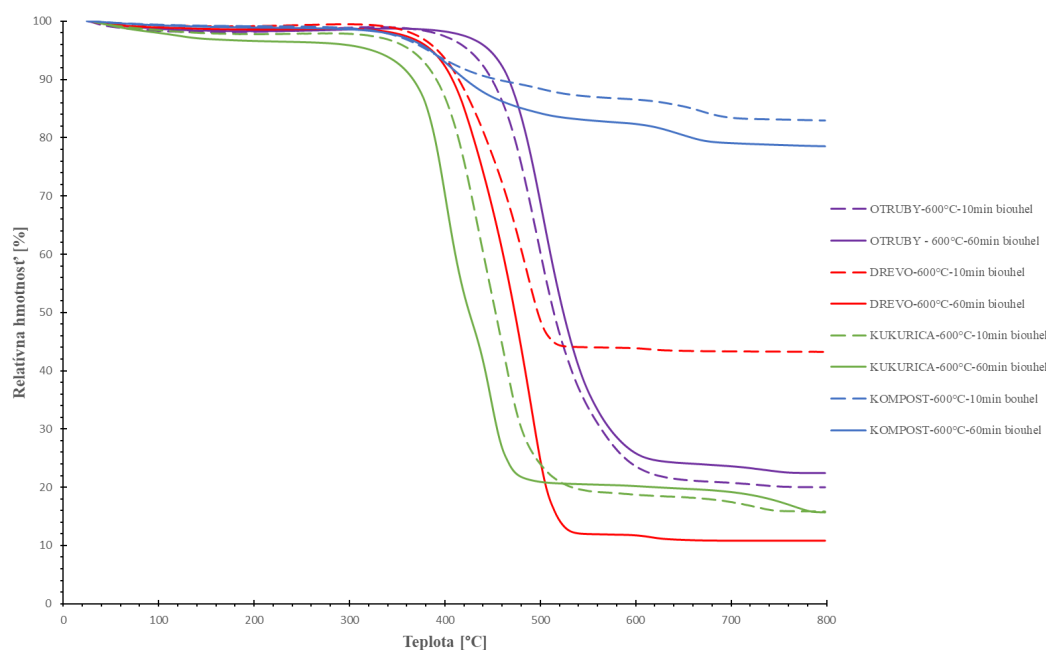
5.2.2 Elementárna analýza a termogravimetria

Termogravimetrické meranie poskytuje informácie o obsahu organickej hmoty, vlhkosti a popola. Obsah vlhkosti vo vzorkách je približne 1–2 hm. %. Najväčší obsah vlhkosti je u vzorkách vyrobených z kukurice. V tabuľke č. 5 je možné vidieť namerané dáta prepočítané bez obsahu vlhkosti. Z dát vyplýva, že pyrolýzna teplota a doby zdržania nemá až taký vplyv na obsah organickej hmoty či popola, na obsah organickej hmoty a popola vplýva najmä typ zdrojovej biomasy. Najvyšší obsah organickej hmoty je u vzorkách vyrobených z drevnej biomasy, s výnimkou vzorky s dobou zdržania 10 minút, kde je obsah rádovo menší a to len 56 hm. %, pričom biouhlia vyrobené s dobou zdržania 60 minút obsahujú okolo 89 hm. %. Obsah organickej hmoty je u biouhlia z otrúb a kukurice podobný, pri komposte je tento obsah nižší. Výsledky korelujú s charakterizáciou biomás v kapitole 5.1.1, kde je možné vidieť podobnosti zdrojových biomás s ich produktami.

Tabuľka č.5: Obsah organickej hmoty a popola všetkých vyrobených biouhlí

Biomasa	Teplota [°C]	Čas [min.]	Obsah organickej hmoty [hm.%]	Obsah popola [hm.%]
Otruby	600	10	79,61	20,40
			77,17	22,83
	700	60	77,17	22,83
			500	76,52
400	81,31	18,69		
Drevo	600	10	56,38	43,62
			89,01	10,99
	700	60	94,18	5,82
			500	95,48
400	95,23	4,77		
Kukurica	600	10	83,82	16,18
			83,77	16,23
	700	60	80,99	19,01
			500	82,86
400	79,60	20,40		
Kompost	600	10	16,31	83,69
			20,55	79,45
	700	60	22,44	77,56
			500	24,69
400	26,69	73,31		

Na obrázku č. 19 je možné vidieť zmenu relatívnej hmotnosti pri zvyšujúcej sa teplote pre dobu zdržania 60 minút a 10 minút. Medzi dvojicami kriviek je u niektorých biomás možné pozorovať rozdiely. U otrúb, kompostu a kukurice sa vplyv doby zdržania nejaví, avšak u dreva je možné vidieť vysoký rozdiel. Tento rozdiel je možné vidieť aj v tabuľke č. 5, kde je obsah organickej hmoty u biouhlia vyrobeného z dreva pri dobe 10 minút iba 56,38 hm. %.



Obrázok č. 19: Termogravimetrické krivky vyrobených biouhlí pri rôznej dobe zdržania.

Elementárna analýza je jedno z najdôležitejších vykonaných analýz, pretože nám prináša informácie o obsahu organických elementov. V tabuľke č. 6 je možné vidieť obsah organických prvkov C, H a N vo všetkých vzorkách vyrobených biouhľí a pomer H/C. Pomer H/C indikuje stupeň karbonizácie a mal by byť podľa podmienok pre certifikát EBC menší ako 0,7. Na základe hodnoty je možné hodnotiť aj stabilitu produktu. Podmienku pomeru H/C splňujú všetky vyrobené biouhľia. Biouhľia vyrobené pri najvyššej použitej pyrolýznej teplote majú tento pomer najnižší, pri porovnaní dôb zdržania je pri vyššom čase tento pomer takisto nižší. Na základe toho je možné tvrdiť, že dlhšia doba a vyššia pyrolýzna teplota prináša stabilnejšie vzorky biouhľia.

Tabuľka č. 6: Percentuálne zastúpenie organických prvkov pripravených vzoriek biouhľia

Biomasa	Teplota [°C]	Čas [min.]	C [hm.%]	H [hm.%]	N [hm.%]	H/C [-]
Otruby	600	10	82,42 ± 0,92	2,75 ± 0,22	4,44 ± 0,32	0,033
			72,79 ± 0,52	1,57 ± 0,17	3,57 ± 0,30	0,022
	700	60	72,72 ± 0,76	0,35 ± 0,06	3,68 ± 0,18	0,005
			500	70,62 ± 0,35	3,01 ± 0,13	4,46 ± 0,02
	400		67,83 ± 0,65	5,17 ± 0,23	4,69 ± 0,03	0,076
Drevo	600	10	92,47 ± 0,68	4,14 ± 0,33	1,38 ± 0,23	0,045
			87,69 ± 0,14	2,55 ± 0,29	1,11 ± 0,04	0,029
	700	60	88,55 ± 0,27	0,63 ± 0,03	1,15 ± 0,03	0,007
			500	87,91 ± 0,64	4,51 ± 0,30	1,27 ± 0,07
	400		77,33 ± 0,82	5,52 ± 0,08	1,47 ± 0,06	0,071
Kukurica	600	10	75,68 ± 0,43	2,57 ± 0,22	0,79 ± 0,09	0,034
			79,07 ± 0,63	0,64 ± 0,19	0,39 ± 0,05	0,008
	700	60	78,80 ± 0,39	0,50 ± 0,02	1,11 ± 0,02	0,007
			500	75,20 ± 0,68	3,28 ± 0,16	1,35 ± 0,03
	400		62,45 ± 0,75	4,73 ± 0,23	1,50 ± 0,15	0,076
Kompost	600	10	13,99 ± 0,41	0,82 ± 0,07	0,42 ± 0,08	0,058
			14,90 ± 0,57	0,63 ± 0,33	0,39 ± 0,14	0,042
	700	60	18,66 ± 0,31	1,73 ± 0,25	0,87 ± 0,00	0,093
			500	19,88 ± 2,18	0,18 ± 0,04	1,51 ± 0,13
	400		17,76 ± 0,65	0,29 ± 0,02	1,54 ± 0,03	0,016

Analýza potvrdila to, čo bolo spomínané v kapitolách 1.3.4 až 1.3.6, a to že zo zvyšujúcou sa teplotou pyrolýzy je možné dosiahnuť vyšší obsah C. Pri nižšej teplote 400 °C je u každej z biomás s výnimkou kompostu nižší obsah C oproti teplotám 600 °C a 700 °C a to v prípade ovsených otrúb, dreva a kukurice až o 5–15 %. Avšak, obsahy N a H sú pri nižších teplotách viac percentuálne zastúpené. Doba zdržania 10 minút, kedy biomasa nemusela byť úplne spyrolýzovaná je možné vidieť tento trend tiež, kde pri čase 10 minút je v každom prípade vyšší obsah N a H oproti dobe zdržania 60 minút pri rovnakej teplote. Výtťažok N s teplotou klesá kvôli degradácii funkčných skupín obsahujúcich N, pričom obsah C, ktorá tvorí základný skelet materiálu pri rastúcej teplote mierne rastie. Avšak v každom prípade dáta ukazujú vplyv biomasy, rozsah hodnôt obsahov biouhľí je pre každú biomasu charakteristický. Kvôli tomu je vhodné aj podľa rozdielnych výtťažkov prepočítať tento obsah na 1 g použitej biomasy. Prepočet nám hovorí, koľko mg organického uhlíka bolo získaných z hmotnosti pôvodnej biomasy a je vyjadrený rovnicou č. 2.

$$C_{na\ 1\ g\ biomasy} = \frac{m_{výťažku} \cdot C_{obsah}}{m_{biomasy}} \cdot 10 \quad (2)$$

V tabuľke č. 7 je možné vidieť prepočítaný obsah organického uhlíka v mg na 1 g zdrojovej biomasy. Pri biouhľí vyrobenom z ovsených otrúb je získaný organický uhlík v priemere pre všetky nastavenia (216±23) mg/1 g biomasy. Biouhlie z dreva a kukurice má tento pomer podobný, u biouhlia z dreva je to v priemere (255 ± 22) mg/1 h biomasy a pre biouhlie z kukurice je to (256,88 ± 12,27) mg/1 g biomasy. Biouhlia poslednej zdrojovej biomasy kompostu majú tento pomer najnižší a to v priemere len (128±24) mg/1 g biouhlia.

Tabuľka č. 7: Obsah organického uhlíka prepočítaný na 1 g zdrojovej biomasy

Biomasa	Teplota [°C]	Čas [min.]	C _{org} / 1 g biomasy [mg/ g biomasy]
Otruby	600	10	244,4
			180,1
	700	60	193,4
	500		220,8
	400		224,0
Drevo	600	10	290,6
			263,7
	700	60	228,6
	500		253,5
	400		237,9
Kukurica	600	10	260,9
			260,3
	700	60	262,3
	500		267,9
	400		232,9
Kompost	600	10	107,3
			93,9
	700	60	134,7
	500		157,0
	400		145,4

5.2.3 pH a konduktivita

Hodnoty pH extraktov a merných konduktív biouhlí boli stanovené podľa kapitoly 4.3.6. Namerané hodnoty je možné nájsť v tabuľke č. 8:

Tabuľka č. 8: Namerané hodnoty mernej konduktivity a pH všetkých vzoriek biouhlí.

Biomasa	Teplota [°C]	Čas [min.]	pH[-]	Merná konduktivita [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
Otruby	600	10	8,08	950
			8,34	800
	700	60	8,62	980
			8,48	1020
Drevo	600	10	8,33	890
			8,20	383
	700	60	7,88	390
			8,01	260
500	60	7,69	384	
		400	7,59	313
Kukurica	600	10	9,49	7020
			9,66	8520
	700	60	9,51	5950
			9,89	5520
500	60	9,72	6120	
		400	10,52	1980
Kompost	600	10	10,11	3140
			10,64	1961
	700	60	10,42	1820
			400	10,22

Všetky namerané hodnoty pH sa nachádzajú nad neutrálnym pH 7. V prípade drevnej biomasy ide o najnižšie pH spomedzi biomás a to v rozmedzí od približne 7,6 až 8,2. Pre tento typ biomasy je vidieť medzi hodnotami pH akýsi trend, kde pri nižších pyrolýzných teplotách sú hodnoty nižšie. V prípade doby zdržania 10 minút je toto pH najvyššie. Pre biouhlie z ovsených otrúb je táto hodnota vyššia ako 8 a to v rozmedzí od približne 8,1 až do takmer 8,5. Vyššie pH má biouhlie zo zvyškov z kukurice a to zhruba okolo 9,5. Biouhlie z kompostu má pH ešte vyššie, a to zhruba 10,5. Posledné 2 spomínané majú teda pH viac v zásaditej oblasti, čo je vhodné pre aplikácie do kyslých pôd. Takisto majú tieto 2 spomínané typy biouhlia relatívne vysoké hodnoty konduktivity v porovnaní s biouhlím z otrúb a dreva. Hodnoty sa pohybujú rádovo v desiatkach $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, u biouhlia z kompostu sú tieto hodnoty zhruba medzi 2 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ až 3 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. U biouhlia z kukurice sú hodnoty konduktivity ešte vyššie a to v rozmedzí od 5,5 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ až 8,5 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

U biouhlí s vyšším obsahom popola je spravidla vyššie pH, to je možné vidieť predovšetkým u biouhlí vyrobených z kompostu. Výsledky ďalej súhlasia s kapitolami 1.3.5 a 1.3.6, kde je spomínané, že so zvyšujúcou sa pyrolýznou teplotou rastie pH. To je možné vidieť u biouhlia z ovsených otrúb, kde pri najvyššej použitej pyrolýznej teplote 700 °C je pH najvyššie a to 8,62. U biouhlia z dreva a kompostu je to podobné, pri teplote 700 °C je pH tiež najvyššie a to 8,01 pre drevo a 10,64 pre kompost. U kukurice nebol tento trend pozorovaný.

Charakteristika elektrických vlastností výluhov biouhlia je dôležitá z hľadiska pôdnych aplikácií, pretože ovplyvňuje vlastnosti pôdy. Namerané hodnoty majú medzi sebou vysoké rozdiely, konduktivita u biouhlia z kukurice má veľmi vysoké hodnoty, biouhlie z kompostu podobne. Je preto na zváženie, pre aké aplikácie sú vhodné dané vzorky použiť. Skúmanie elektrických vlastností a aj elektrickej mernej vodivosti je dôležité aj kvôli iným aplikáciám, v článku [89] sa venujú štúdiu tejto vlastnosti biouhlia pri výskume zameranom na elektródové materiály. Uvádzajú, že elektrická konduktivita je veľmi závislá na stupni karbonizácie, ktorý súvisí s obsahom C. Biouhlie vyrobené pod pomerne drastickými podmienkami dobe zdržania 8 hodín a vysokej teplote 950 °C zvýšilo túto vlastnosť až 600násobne oproti biouhliu vyrobeného pri štandardnejších podmienkach.

5.2.4 Kapacita absorpcie vody

Charakterizácia biouhlia z hľadiska schopnosti zadržiavať či viazať vodu je dôležitá najmä pre poľnohospodárske aplikácie. Táto analýza orientačne slúži pre predstavu, aké množstvo vody sú vzorky schopné zadržať. Skúška bola prevedená podľa kapitoly 4.3.7 a hodnoty boli vypočítané podľa rovnice č. 1. Hodnoty sú vyjadrené v % a predstavujú pomer hmotnosti naviazanej vody ku hmotnosti suchého biouhlia. Všetky hodnoty je možné nájsť v tabuľke č. 9:

Tabuľka č. 9: Namerané hodnoty kapacity absorpcie

Biomasa	Teplota [°C]	Čas [min.]	Kapacita absorpcie [hm. %]
Otruby	600	10	32,1
			33,2
	700	60	33,7
			33,0
400		31,6	
Drevo	600	10	42,1
			43,6
	700	60	43,7
			42,8
400		41,9	
Kukurica	600	10	36,4
			38,5
	700	60	38,4
			37,1
400		36,5	
Kompost	600	10	19,0
			20,0
	700	60	20,5
			19,4
400		19,6	

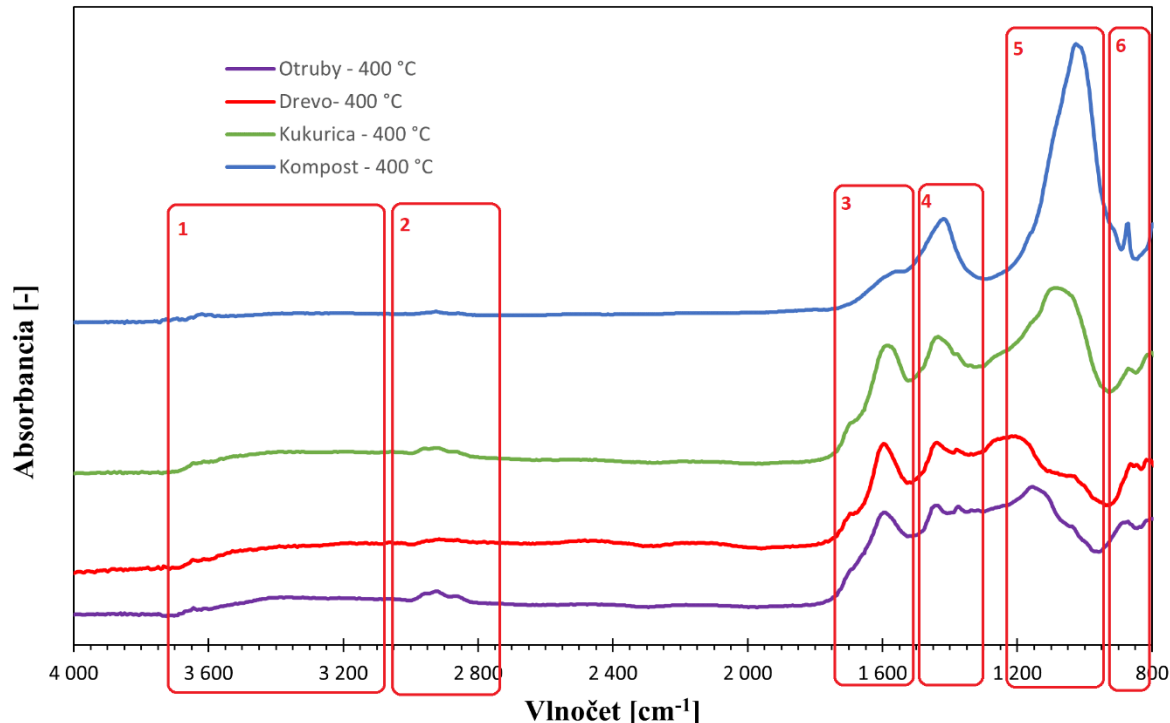
Najväčšiu kapacitu absorpcie vody má biouhlie zo zmesi odpadného dreva, hodnoty sa nachádzajú približne v rozmedzí 42–44 hm. %. Hodnoty kapacity absorpcie biouhlia z ostatných druhov biomás nepresiahlo hranicu 40 hm. %. Biouhlie z ovsených otrúb má kapacitu absorpcie približne 33 hm. %, z kukurice má kapacitu absorpcie približne 37 hm. % a biouhlie z kompostu má kapacitu absorpcie približne 20 hm. %. U všetkých prípadov je

možné vidieť trend, že pri nižších teplotách a dobe zdržania 10 minút je v rámci biouhlia jednej zdrojovej biomasy vidieť nižšie hodnoty kapacity absorpcie ako pri vyšších teplotách. Dôvodom môže byť vyšší stupeň pyrolýzy a formovanie väčšieho množstva štruktúr, v ktorých sa voda dokáže zadržať.

Hodnoty kapacity absorpcie vody biouhlia z drevnej biomasy odpovedajú hodnotám z článku [88], kde skúmali vplyv typu drevnej biomasy na túto vlastnosť. V tomto článku boli stanovené hodnoty pre viacero druhov dreva, z ktorých mali niektoré vyššiu a niektoré nižšiu hustotu. Drevá s vyššou hustotou mali nižšiu kapacitu absorpcie ako tie s nižšou hustotou, hodnoty sa pohybovali v rozmedzí 35–45 %, v ktorom sa pohybuje aj naše namerané hodnoty. V [84] sa venovali kopyrolýze biomasy kukurice a rias *Enteromorpha prolifera*. Biouhlie z kukurice malo vyššiu kapacitu absorpcie a tak boli tvorené zmesi zdrojových biomás týchto dvoch druhov. V každom prípade prídavok kukurice zvýšil schopnosť viazať vodu. Biomasa z rastlín kukurice je teda vhodná na kopyrolýzu biomasy, ktorá poskytuje nižšiu schopnosť zadržiavať vodu ako v našom prípade poskytuje nižšie biouhlie z kompostu alebo ovsených otrúb. Vyrobené biouhlie sú z tohto ohľadu vhodné na revitalizáciu suchých pôd, v ktorých treba zmeniť retenciu vody, ale určite sú vhodné aj pre iné aplikácie.

5.2.5 Infračervená spektroskopia s fourierovou transformáciou

Obdobne ako pri charakterizácii biomás, meranie FTIR je vykonané podľa kapitoly 4.3.3. Toto meranie nám poskytuje pohľad na obsah funkčných skupín vo vzorkách, napovedá o štruktúre a väzbách. Z meraní je možné vyvodiť vplyv teploty, doby zdržania a vplyv biomasy na štruktúrne vlastnosti vyrobených biouhlí.

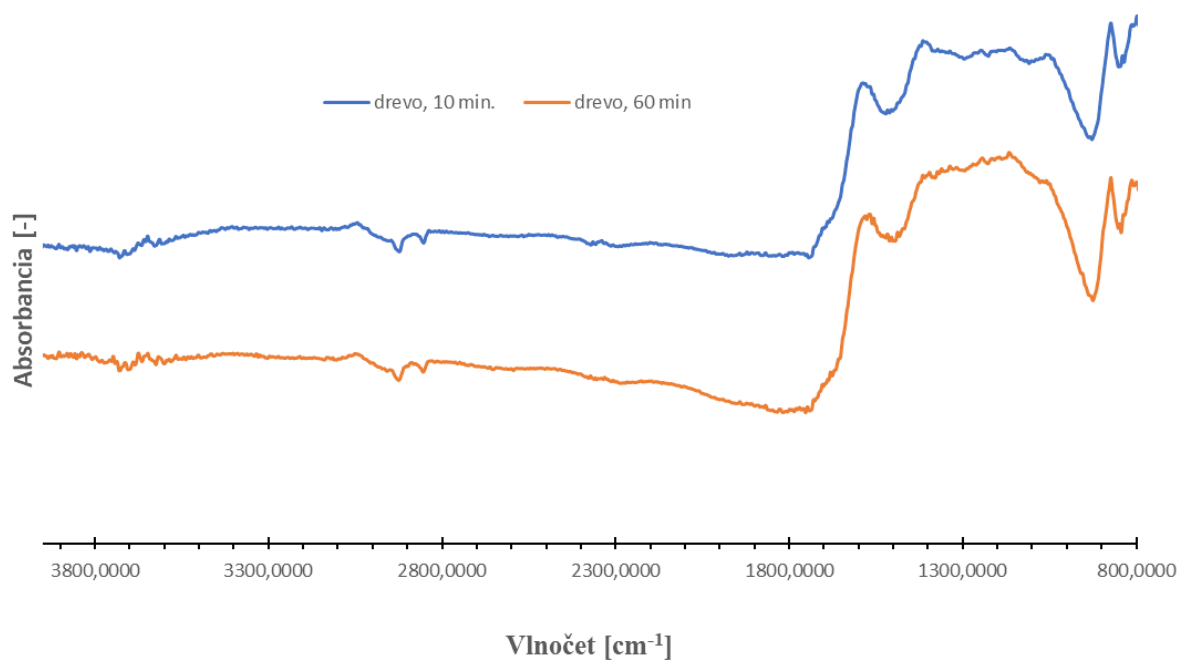


Obrázok č. 20: FTIR spektrá biouhlí vyrobených pri 400 °C.

Na obrázku č. 20 je možné pozorovať 6 charakteristických pásov, ktoré je možné nájsť vo vzorkách vyrobených pri 400 °C. Prvý z nich v rozmedzí vlnočtov 3700–3100 cm⁻¹ predstavuje funkčnú skupinu -OH. V tomto sa môžu nachádzať aj fenolové, alkoholové či karboxylové skupiny. V rozmedzí vlnočtov 3000–2750 cm⁻¹ sa nachádzajú alifatické štruktúry skupín CH₂, CH a CH₃. Tieto pásy nie sú veľmi výrazné, v porovnaní so zdrojovými biomasami (viď obrázok č. 18), v ktorých sú výraznejšie. Tieto štruktúry boli pyrolýzou čiastočne narušené.

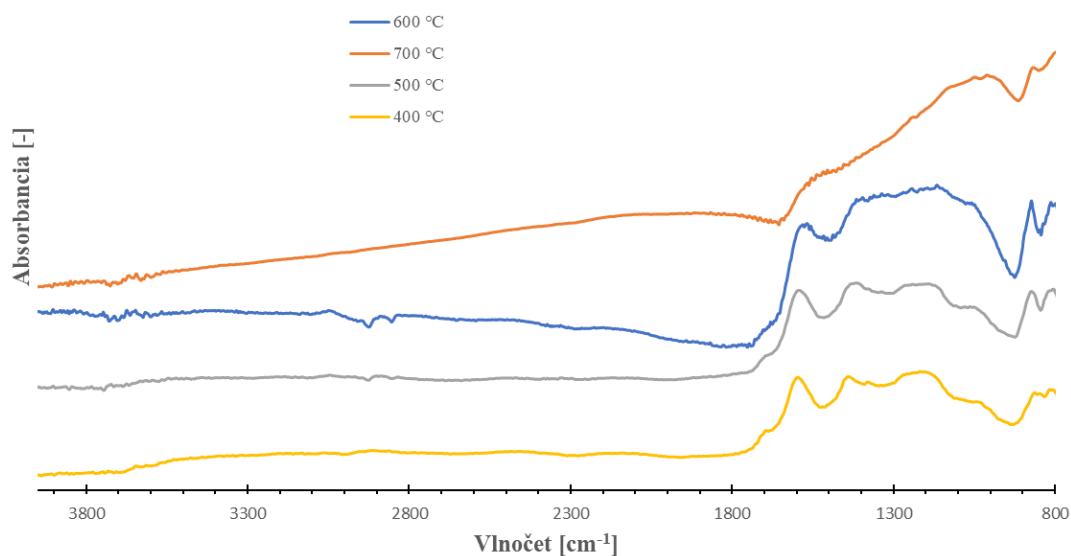
Ďalší identifikovaný pás v spektre označený č. 3 predstavuje rozmedzie vlnočtov 1730–1500 cm⁻¹ predstavujú karbonylovú funkčnú skupinu C=O, štruktúry obsahujúce väzby C-C pri píku 1560 cm⁻¹. Na základe tejto časti spektra je možné tvrdiť, že v biouhli je možné očakávať karboxylové skupiny. V páse č. 4 sa nachádza pík pri vlnočte 1420 cm⁻¹, ktorý je charakteristický pre karboxylové skupiny, konkrétne pre C-O-H štruktúru. V páse č. 5 sa nachádzajú štruktúry nearomatických uhl'ovodíkov C-H a v poslednom 6. páse je možné vidieť malý pík pri vlnočte 875 cm⁻¹ predstavujúci polyaromatické štruktúry.

V porovnaní so spektrami biouhli vyrobených pri 700 °C je vidieť rozdiely plynúce z pyrolýznych procesov, ktoré sú pri vyššej pyrolýznej teplote výraznejšie. V smere od vyšších vlnočtov k nižším je vidieť pokles pri pásoch 1–6, vyššou pyrolýznou teplotou boli tieto štruktúry narušené a vo FTIR spektrách vzoriek vyrobených pri teplotách 600 °C a 700 °C tieto pásy prakticky absentujú. Je možné tvrdiť, že pri vyššej pyrolýznej teplote sa odstraňujú O-H skupiny a narúšajú sa alifatické štruktúry C-H. Na obrázku č. 21 je možné vidieť FTIR spektrá vzoriek vyrobených z drevnej biomasy pri teplote 600 °C pri dvoch odlišných dobách zdržania. Tieto pásy v rozmedzí vlnočtov 1450–1000 cm⁻¹ majú zväčša aromatický charakter, pri dlhšej dobe zdržania sa tento charakter viac prejavuje. To koreluje s výsledkami z kapitoly 5.2.2, kde biouhlia s dlhšou dobou zdržania alebo vyššou pyrolýznou teplotou majú pomer H/C väčšinou nižší ako pri ostatných vzorkách, čo značí stabilnejšie biouhlie, čo je spôsobené vyššou aromaticitou vzoriek.



Obrázok č. 21: FTIR spektrá biouhlí vyrobených zo zmesi odpadného dreva pri odlišných dobách zdržania.

Medzi spektrami týchto vzoriek avšak nie je signifikantný rozdiel. Na obrázku č. 22 je možné vidieť FTIR spektrá vzoriek biouhlia vyrobeného zo zmesi odpadného dreva pri odlišných teplotách. Tak ako už bolo spomínané, vplyv teploty je vidieť a to pri vzorkách s vyššou pyrolýznou teplotou, kde začínajú postupne absentovať píky vo vlnočetoch nižších ako 1800 cm^{-1} .



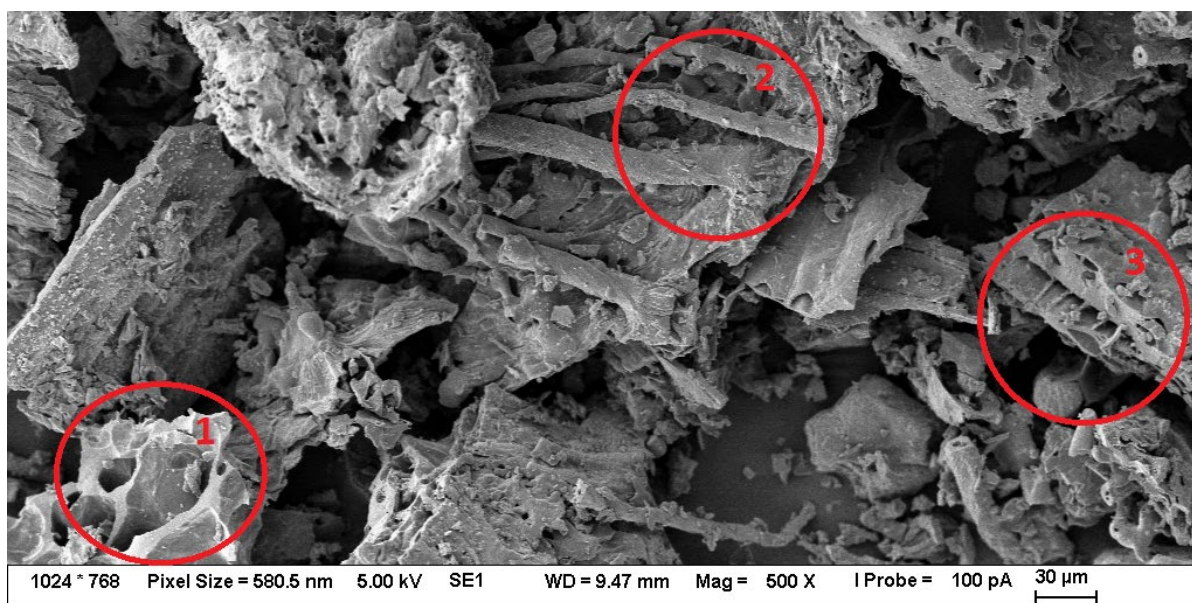
Obrázok č. 22: FTIR spektrá biouhlí vyrobených zo zmesi odpadného dreva pri rôznych pyrolýzných teplotách.

Vplyv teploty na funkčné skupiny, kedy pri vyšších teplotách začínajú absentovať píky pri vlnočtoch v rozsahu vlnočtov $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ sú pozorované vo viacerých publikáciách [90, 91], čo je spôsobené dehydratáciou a narušením -OH štruktúr. V publikáciách sa často krát stretáva aj s interpretáciou vplyvu teploty, kde absentujú charakteristické skupiny vo vlnočtoch nižších ako 1800 cm^{-1} pri vyššej teplote v porovnaní s nižšími teplotami.

5.2.6 Rastrovacia elektrónová mikroskopia

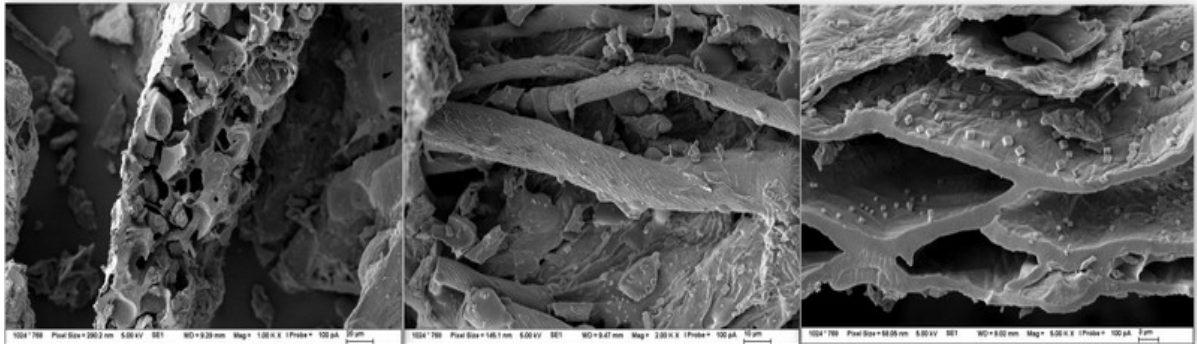
Táto kapitola obsahuje popis nájdených štruktúr vo vzorkách vyrobených z každej použitej biomasy. Pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie boli vyhotovené obrázky vyrobených biouhľí, z ktorých je možné pozorovať veľmi zaujímavé štruktúry. Biouhľia boli vyhotovené pod rôznymi zväčšeniami, od 100x až po 5000x, a tieto obrázky poskytli zaujímavý náhľad na odlišnosti vo vnútornej a vonkajšej štruktúre jednotlivých vzoriek na základe typu biomasy. Na obrázkoch č. 23 až 28 v tejto kapitole je možné vidieť len vybrané obrázky zo všetkých vyhotovených, výber bol uskutočnený na základe pozorovaných štruktúr v jednotlivých biomasách, ktoré sa pravidelne opakovali pri každom výrobnom nastavení. Vplyv doby zdržania a pyrolýznej teploty teda nie je v tejto analýze veľmi pozorovateľný.

Vzorky z ovsených otrúb obsahujú zaujímavé štruktúry. Na obrázku č. 23 s priblížením 500x je možné vidieť štruktúry označené číslom 1 až 3, ktoré je možné následne vidieť na obrázku č. 24, ktorý obsahuje dané štruktúry pod väčším priblížením a to 2000x.



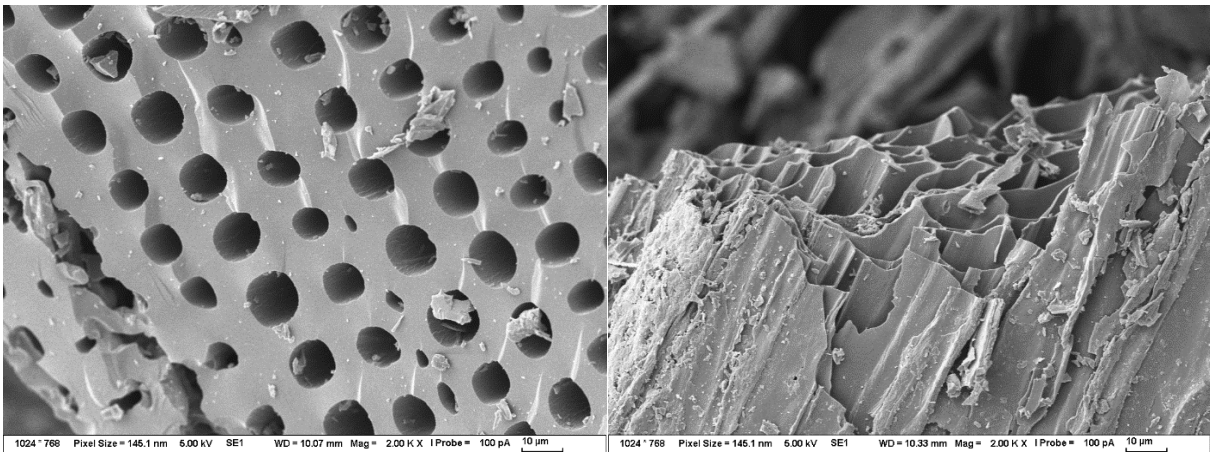
Obrázok č. 23: Štruktúry vo vzorke biouhľia z ovsených otrúb vyrobeného pri teplote 400 °C a dobe zdržania 60 minút, označené číslom 1 až 3; priblíženie 500x.

Štruktúra označená číslom 1 má nepravidelne pórovitý charakter, nachádzajú sa v nej póry rôznej veľkosti. Na štruktúre č. 2 je možné vidieť dlhé valcovité útvary, ktoré pripomínajú rastlinné mikrofibrily, aké tvorí celulóza v rastlinách. Na štruktúre č. 3 je možné vidieť približne pravidelné dutiny, resp. póry kosodĺžnikového tvaru, ktoré vo svojom vnútri obsahujú malé výbežky v tvare kocky. Tieto výbežky je možné nájsť čiastočne aj pri štruktúre označenej číslom 2, avšak tieto útvary už nie sú tak pravidelné ako v prípade štruktúry č.3.



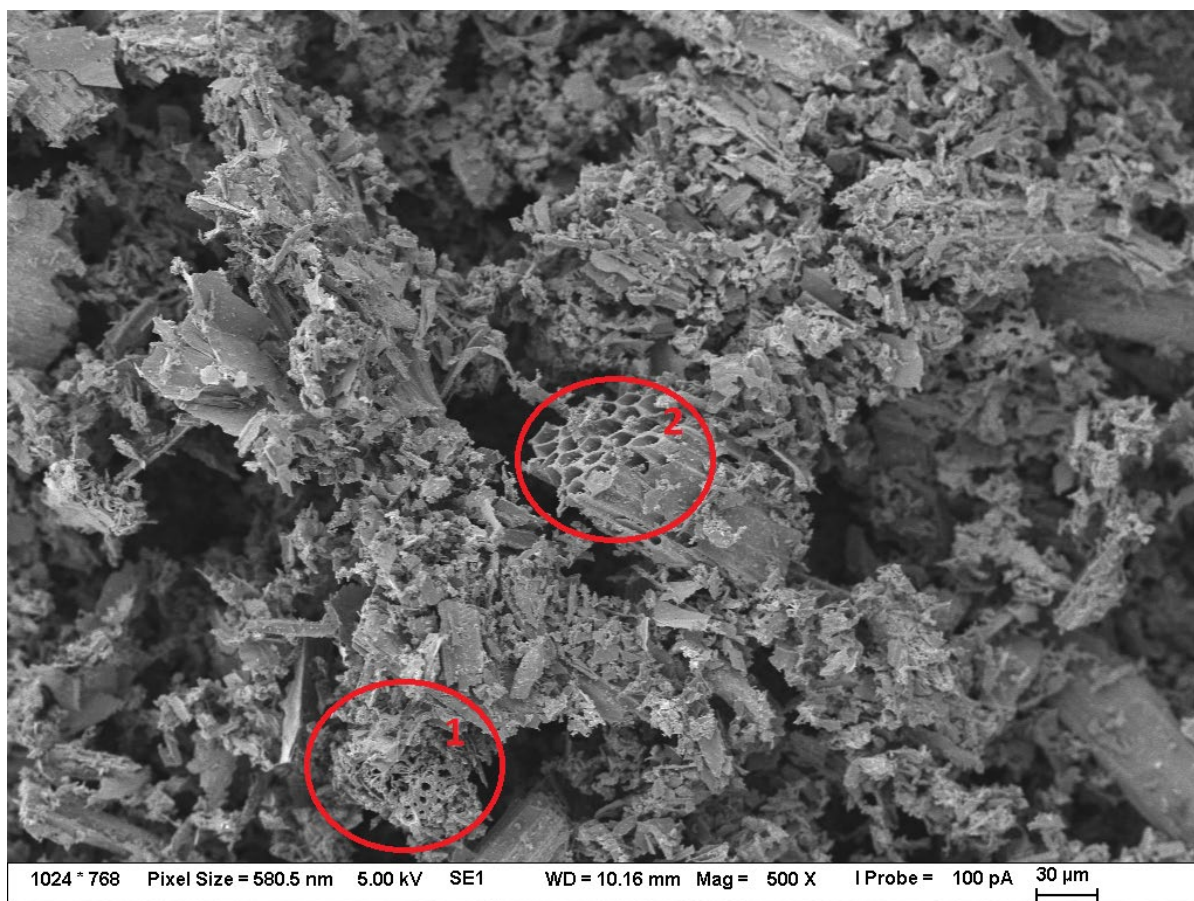
Obrázok č. 24: Štruktúry vo vzorke biouhlia z ovsených otrúb vyrobeného pri teplote 400 °C a dobe zdržania 60 minút; priblíženie 2000x

V prípade biouhlia vyrobeného zo zmesi odpadného dreva to je u obrazoch zo SEM analýzy trochu zložitejšie, pretože biomasa obsahovala rôzne druhy drev, ktoré majú prirodzene odlišnú stavbu a obsah. Tieto štruktúry je možné vidieť na obrázku č. 25, kde je možné rozpoznať 2 štruktúry pravidelne opakujúcich sa pórov. Na obrázku sú štruktúry v priblížení 2000x. Na snímkach je možné pozorovať póry kruhového charakteru, medzi ktorými je značný odstup, hrana v ktorej sa póry nachádzajú vyzerá približne rovnomerne a nie je skosená, celá štruktúra pripomína včelie plasty. Druhá pozorovateľná štruktúra pórov je menej pravidelná, hrana na ktorej sa nachádza nie je až taká rovnomerná, póry sú blízko pri sebe a nie sú až tak od seba oddelené ako v predošlom prípade.

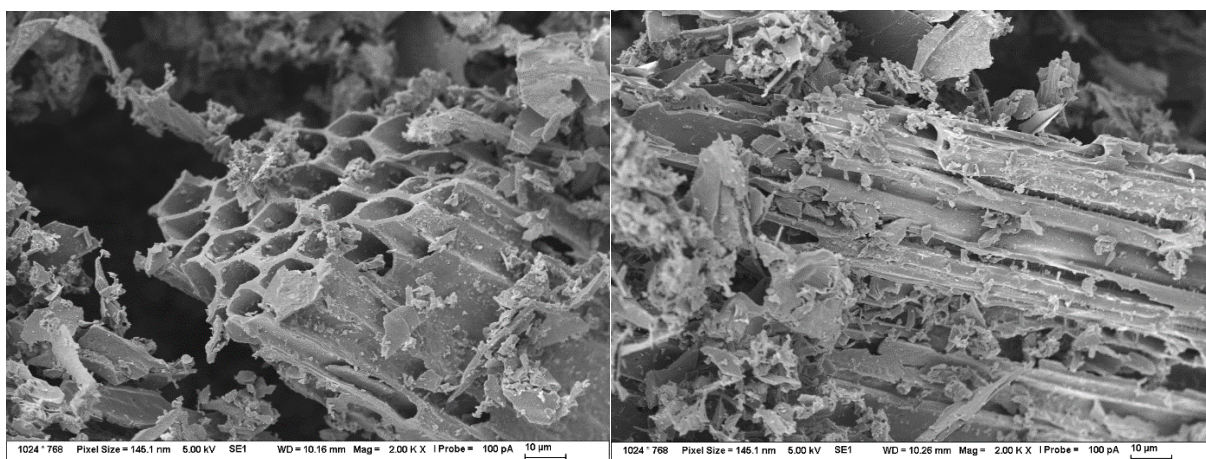


Obrázok č. 25: Štruktúry vo vzorke biouhlia zo zmesi odpadného dreva vyrobeného pri teplote 600 °C a dobe zdržania 10 min.; priblíženie 2000x.

Pri pozorovaní obrazov biouhlia vyrobeného zo zvyškov z kukurice boli pozorované 2 dominantné útvary, ktoré sa opakovali pri všetkých vyrobených biouhliach z tejto biomasy. Na obrázku č. 26 (priblíženie 500x) sa nachádza prvá štruktúra označená č. 1, ktorá je spomedzi biouhlia tohto typu charakteristické, druhá pozorovaná štruktúra označená č. 2 je tvorená podobnými tvarmi ako biouhlie z dreva. Keďže bolo biouhlie vyrobené zo všetkých častí kukurice a jednotlivé časti (listy, vlasy z klasov, stonky a pod.) neboli oddelené zvyšku rastliny neboli od seba oddelené, dáva zmysel, že na fotkách sa našlo viacero opakujúcich sa štruktúr, podobne ako je tomu u zmesi dreva. Tieto štruktúry je možné vidieť priblížené na obrázku č. 27.

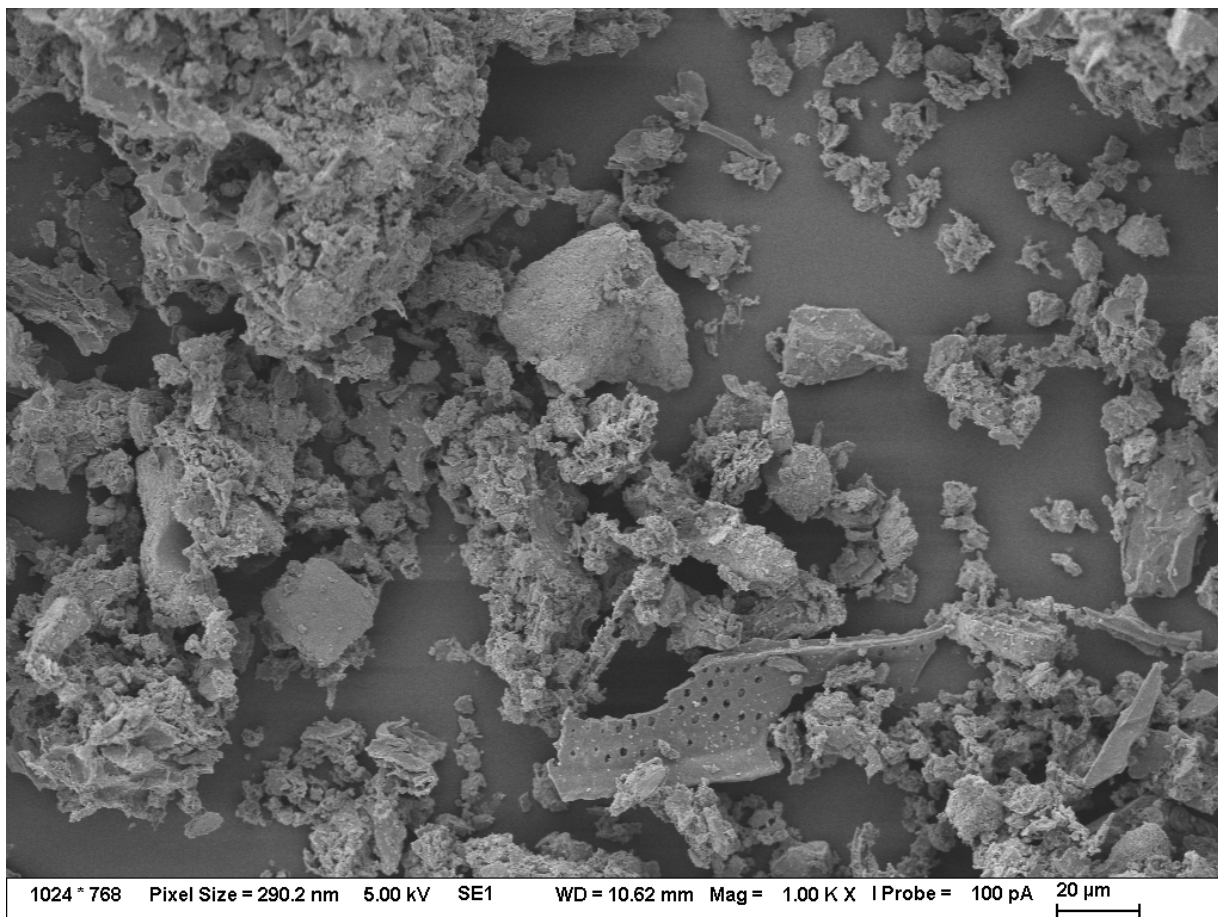


Obrázok č. 26: Štruktúry vo vzorke biouhlia zo zvyškov rastlín kukurice vyrobeného pri teplote 700 °C a dobe zdržania 60 min.; priblíženie 500x.



Obrázok č. 27: Štruktúry vo vzorke biouhlia zo zvyškov rastlín kukurice vyrobeného pri teplote 700 °C a dobe zdržania 60 min.; priblíženie 2000x.

Obrazy biouhlia z kompostu poskytujú relatívne chaotické štruktúry, miestami je možné nájsť pravidelné pórovité štruktúry, avšak v obmedzenejšej miere ako v prípade ostatných použitých biomás. To naznačuje, že vnútorná pórovitá štruktúra s rozvinutým špecifickým povrchom je u biouhlia vyrobeného z kompostu menej výrazná než v prípade biouhli vyrobených z ostatných biomás, čo súvisí s vysokým obsahom popola. Na obrázku č. 28: je možné vidieť obraz biouhlia vyrobeného z kompostu pri teplote 600 °C v priblížení 1000x.



Obrázok č. 28: Štruktúry vo vzorke biouhlia z kompostu vyrobeného pri teplote 600 °C a dobe zdržania 60 min.; priblíženie 1000x.

5.2.7 Špecifický povrch – BET analýza

Pomocou BET analýzy boli zistené špecifické povrchy vybraných vzoriek biouhlí. Pre štúdium vplyvu podmienok boli vybrané vzorky biouhlí vyrobené pri dobe zdržania 60 minút a teplote 600 °C, zároveň boli analyzované všetky vyrobené vzorky z drevnej biomasy. Z výsledkov vyplýva, že pyrolýzna teplota vplýva na špecifický povrch. Pri vyšších pyrolýznych teplotách vzorky biouhlia z drevnej biomasy majú vyšší špecifický povrch, pri teplote 700 °C až 230,4 m²/g, čo je oproti vzorkám vyrobených pri teplote 600 °C veľký rozdiel. V tabuľke č. 9 je možné vidieť všetky namerané hodnoty. Kvôli zložitosti merania boli niektoré vzorky merané opakovane.

Tabuľka č. 9: Namerané hodnoty špecifického povrchu všetkých vyrobených biouhlí

Biomasa	Teplota [°C]	Čas [min.]	Špecifický povrch[m ² /g]
Otruby			1,9
Kukurica	600		40,6
Kompost			15,8
	700	60	230,4±24,1
Drevo	600		52,3±3,1
	500		12,42
	400		3,3

V rámci použitých biomás je vidieť, že ovsené otruby majú veľmi nízky špecifický povrch len zhruba $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Biouhlie z dreva a kukurice má špecifický povrch pri teplote $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a dobe zdržania 60 minút podobný a to $52,3 \text{ m}^2/\text{g}$ pre drevnú biomasu a $40,6 \text{ m}^2/\text{g}$ pre biomasu z kukurice. V tabuľke je možné vidieť, ako vplyvom vyššej pyrolýznej teploty rastie špecifický povrch u vzorkách z drevnej biomasy, a to rapídne, u vzorky vyrobenej pri $700 \text{ }^\circ\text{C}$ je oproti vzorke vyrobenej pri $600 \text{ }^\circ\text{C}$ rozdiel až zhruba 440 %. V publikácii [92] uvádzajú takmer identické zistenia a to, že pri vyšších teplotách sa špecifický povrch mení rapídne súhlasí s kapitolou 1.3.5, vplyvom vyššej teploty sú formačné procesy biouhlia komplexnejšie, pričom pri nižších teplotách 400°C a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ nie je tento rozdiel signifikantný. To súhlasí s postupným odstraňovaním funkčných skupín obsahujúcich kyslík (viď kapitolu 5.2.5), čo je uvedené aj v článku [93]. Týmto meraním nebol skúmaný vplyv doby zdržania, avšak očakáva sa, že pri krátkej dobe budú formačné procesy ešte v menšom počte, čo by malo za následok nižší špecifický povrch. Vysoké hodnoty špecifického povrchu sú vo viacerých aplikáciách kľúčové.

6 ZÁVER

Táto práca sa zaoberala produkciou biouhlia v laboratórnych podmienkach s cieľom preskúmať vplyv výrobných podmienok na vlastnosti produktov. Pre preskúmanie všetkých vplyvov boli vybrané 4 biomasy a každá z nich mala svoje charakteristické vlastnosti. Zároveň, bol preskúmaný aj vplyv teploty či doby zdržania. V neposlednom rade boli na výrobu použité zdrojové materiály, ktoré predstavujú odpadné materiály z potravinárskeho resp. drevospracujúceho priemyslu, ktoré by nemali iné využitie. Z ekonomického hľadiska bola táto práca kvôli práci so sekundárnymi surovinami nízkonákladná. Ak zanedbáme materiály a zadováženie pyrolýznej jednotky, tak boli výdavky na výrobu iba z pohľadu energií spojenej s pyrolýzou.

Celkovo bolo použitých 5 nastavení, 4 nastavenia boli mierené na preskúmanie práve vplyvu teploty, ktorý bol skúmaný v rozmedzí teplôt 400 °C až 700 °C s dobou zdržania 60 minút. Spomedzi týchto teplôt bola vybraná teplota 600 °C, ktorá bola použitá aj s kratšou dobou zdržania oproti predošlým 4 nastaveniam a to 10 minút. Produkcia v týchto 5 nastaveniach priniesla 20 vzoriek, pričom každá z nich je unikátna. Vzorky boli analyzované po štruktúrnej stránke pomocou SEM, FTIR a porozimetrie. Ďalej boli vybrané vzorky materiálu podrobené základným materiálovým charakteristikám ako je termogravimetria či elementárna analýza prvkov C, H, N a O. Vzorky boli podrobené aj základným charakteristikám ako je pH, merná konduktivita a kapacita absorpcie vody. Bohužiaľ sa kvôli časovým a technickým problémom počas tvorby tejto práce nemohli vykonať analýzy na všetkých vzorkách, avšak vykonané analýzy sú podľa môjho názoru dostatočné pre posúdenie vplyvov podmienok výroby. Jednoznačne pokrývajú štúdium vplyvu výrobných podmienok na výsledne vlastnosti a ponúkajú informácie o základných a pokročilejších charakteristikách, na základe ktorých sa dá vyvodiť alebo predpokladať fungovanie vyrobených produktov v súvislosti s ich možnými aplikáciami a to nie len v poľnohospodárskom priemysle. Na základe zistených vlastností vzoriek je možné aj optimalizovať výrobu s cieľom využívať suroviny z kategórie málo využitelných.

Bol preskúmaný vplyv parametrov výroby na výťažok. Bolo zistené, že biouhlie vyrobené z kompostu obsahuje veľmi málo organickej hmoty a veľa popola. Zvyšné použité biomasy obsahujú organickú hmotu relatívne veľa. S cieľom zefektívniť výrobu biouhlia bola použitá doba zdržania 10 minút, ktorá však nemusí byť u niektorých typov biomasy dostatočnou. Kratšia doba zdržania jemne zvyšuje výťažok a preto je možné s domnievať, že táto doba nezaručuje dostatočnú pyrolýzu biomasy. V rámci sledovania vplyvu teploty pri dobe zdržania 60 minút bolo zistené, že teplota takisto mala vplyv na výťažok, pri nižších teplotách je tento výťažok vyšší. To je podobné tvrdeniu o vplyve doby zdržania, kedy nižšia teplota nemusela byť dostatočná pre úplnú pyrolýzu biomasy. Sumárne sa však podarilo vyrobiť biouhlie s pomerne solídnymi výťažkami.

Charakterizáciu vyrobených vzoriek z pohľadu obsahu boli stanovené obsahy organických prvkov vo vzorkách biouhlia. Jedna z použitých biomás, konkrétne kompost poskytuje vysoké výťažky, ale s vysokým obsahom popola a organickej hmoty, s čím je spojený aj nízky obsah organických elementov, predovšetkým uhlíka. Zvyšné 3 použité biomasy sú na tom lepšie, obsah organickej hmoty sa pohybuje v rozmedzí 70 až 90 hm. %. Na základe týchto údajov boli vypočítané hodnoty, koľko organického uhlíka obsahujú vzorky v pomere k 1 g biomasy. Z troch spomínaných biomás vieme dostať minimálne 20 % organického uhlíka z 1 g biomasy,

u kompostu je to iba zhruba 10 %. Zároveň analýzy potvrdili, že vyššia pyrolýzna teplota prináša vyššie obsahy C ako nižšie teploty. Doba zdržania 10 minút sa javí ako nedostatočná, pretože pri tomto čase nemusí byť biomasa dostatočne skarbonizovaná.

Analýzy priniesli pohľad aj na fyzikálne vlastnosti biouhlia a to konduktivita, pH a kapacita absorpcie vody. Všetky hodnoty pH boli mierne zásadité, rozsah hodnôt bol približne 7,9–10,5. S tým súvisel aj obsah popola, kde pri vzorke kompostu, ktorá ho obsahuje pomerne veľa boli namerané hodnoty z hornej hranice nášho rozsahu. Konduktivita vzoriek bola v prípade biouhlia z kukurice a kompostu relatívne vysoká a to rádovo v $1000 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$, pričom zvyšné dva biomasy, ovsené otruby a drevo majú konduktivitu nižšiu alebo menšiu ako $1000 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$. Za vysoké hodnoty konduktívít môže vo vzorkách biouhlia z kompostu vysoký obsah popola.

Výsledky štruktúrnej analýzy odhalili, ktoré funkčné skupiny sú obsiahnuté v materiáloch. Charakterizácia biomasy a vyrobených vzoriek potvrdila, že v biomasách sa nachádzali funkčné skupiny, ktoré boli počas procesu prípravy vplyvom teploty narušené. Tento trend je možné pozorovať pri rastúcej teplote aj u vzoriek biouhlia, kde pri teplote $700 \text{ }^\circ\text{C}$ absentujú viaceré funkčné skupiny, predovšetkým tie, ktoré obsahujú kyslík. Analytickou technikou SEM boli vyhotovené snímky vyrobených biouhlí, ktoré dané skutočnosti potvrdili a biouhlie má vo viacerých prípadoch pravidelnú pórovitú štruktúru. Výsledkami z analýzy špecifického povrchu bolo doplnené, že vyššia pyrolýzna teplota poskytuje produkty s vyšším špecifickým povrchom, pričom sa pri nižšej použitej pyrolýznej teplote povrch nemení až tak významne. Medzi teplotou $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bol u vzorke biouhlia zo zmesi odpadného dreva pozorovaný vysoký nárast špecifického povrchu. Vysoký špecifický povrch je kľúčový vo viacerých aplikáciách.

Na tejto práci je možné stavať ďalší výskum, vyrobené vzorky je možné analyzovať viacerými spôsobmi s cieľom aplikovať produkty v rôznych oblastiach a nie len v hlavnej aplikácii ako pôdny suplement. Prínos tejto práce ponúka ďalší priestor aj pre kultivačné experimenty, pretože bolo vyrobených dokopy až vyše 700 g biouhlí s rôznymi vlastnosťami. V rámci kultivačných experimentov by sa dal preskúmať vplyv vyrobených biouhlí na rast rastlín, s cieľom zistiť, ktoré výrobné nastavenie v rámci jednej zdrojovej biomasy ponúka pri zlepšovaní úrodnosti pôdy najvyššiu efektivitu, a to pre rôzne rastliny. Vzorky je možné skúmať aj po ďalších stránkach. Pre určenie, či vyrobené vzorky spĺňajú kritéria EBC certifikátu je potrebné urobiť ďalšie analýzy a to pri prvkovej analýze. Biouhlie nesmie obsahovať vysoký obsah ťažkých kovov, ktoré môžu mať toxický vplyv na prostredie, avšak v našom prípade nie je dôvod očakávať v biouhliach ani ťažké kovy ani organické polutanty, pretože sme poznali charakter biomasy. Pre stanovenie ťažkých kovov by bolo možné použiť ICP-OES. Biouhlie tiež nesmie prekračovať maximálne prípustné koncentrácie polycyklických aromatických uhľovodíkov, informácie o obsahoch týchto látok by bolo možné vyhotoviť pomocou chromatografických analytických techník. Dáta by mohli byť doplnené ešte o náročnejšie analýzy štruktúry ako je napr. NMR.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] LEHMANN, Johannes a Stephen JOSEPH. Biochar: Environmental Management. New York: Routledge, 2015. ISBN 978-0415704151
- [2] LEVIS, Carolina, Bernardo M. FLORES, Priscila A. MOREIRA, et al. How People Domesticated Amazonian Forests. *Frontiers in Ecology and Evolution*. 2018, 5. ISSN 2296-701X. Dostupné z: doi:10.3389/fevo.2017.00171
- [3] PAUSAS, Juli G. a Jon E. KEELEY. A Burning Story: The Role of Fire in the History of Life. *BioScience*. 2009, 59(7), 593-601. ISSN 0006-3568. Dostupné z: doi:10.1525/bio.2009.59.7.10
- [4] SMITH, NIGEL J. H. ANTHROSOLS AND HUMAN CARRYING CAPACITY IN AMAZONIA*. *Annals of the Association of American Geographers*. 2010, 70(4), 553-566. ISSN 0004-5608. Dostupné z: doi:10.1111/j.1467-8306.1980.tb01332.x
- [5] MCMICHAEL, C. H., M. W. PALACE, M. B. BUSH, et al. Predicting pre-Columbian anthropogenic soils in Amazonia. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2014, 281(1777). ISSN 0962-8452. Dostupné z: doi:10.1098/rspb.2013.2475
- [6] The basics of biochar. Parliament of Australia [online]. Australia: Environment and Resources Section, 2009 [cit. 2021-6-21]. Dostupné z: https://www.aph.gov.au/About_Parliament/Parliamentary_Departments/Parliamentary_Library/pubs/BN/0910/Biochar
- [7] CHAN, K. Y., L. VAN ZWIETEN, I. MESZAROS, A. DOWNIE a S. JOSEPH. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Soil Research*. 2007, 45(8). ISSN 1838-675X. Dostupné z: doi:10.1071/SR07109
- [8] MAJOR, JULIE, JOHANNES LEHMANN, MARCO RONDON a CHRISTINE GOODALE. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology*. 2010, 16(4), 1366-1379. ISSN 13541013. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2486.2009.02044.x
- [9] DELUCA, T. H., M. D. MACKENZIE, M. J. GUNDALE a W. E. HOLBEN. Wildfire-Produced Charcoal Directly Influences Nitrogen Cycling in Ponderosa Pine Forests. *Soil Science Society of America Journal*. 2006, 70(2), 448-453. ISSN 03615995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj2005.0096
- [10] VAN GESTEL, M., J.N. LADD a M. AMATO. Microbial biomass responses to seasonal change and imposed drying regimes at increasing depths of undisturbed topsoil profiles. *Soil Biology and Biochemistry*. 1992, 24(2), 103-111. ISSN 00380717. Dostupné z: doi:10.1016/0038-0717(92)90265-Y
- [11] HOCKADAY, William C., Amanda M. GRANNAS, Sunghwan KIM, Patrick G. HATCHER a Renate GERLACH. Direct molecular evidence for the degradation and mobility of black carbon in soils from ultrahigh-resolution mass spectral analysis of dissolved organic matter from a fire-impacted forest soil: Comparison of Radiocarbon Ages from Macrocharcoals and Chemically Separated Charcoal Carbon. *Organic Geochemistry*. 2006, 37(4), 501-510. ISSN 01466380. Dostupné z: doi:10.1016/j.orggeochem.2005.11.003
- [12] DITTMAR, Thorsten, Carlos Eduardo DE REZENDE, Marcus MANECKI, Jutta NIGGEMANN, Alvaro Ramon COELHO OVALLE, Aron STUBBINS a Marcelo Correa BERNARDES. Continuous flux of dissolved black carbon from a vanished tropical forest biome. *Nature Geoscience*. 2012, 5(9), 618-622. ISSN 1752-0894. Dostupné z: doi:10.1038/ngeo1541

- [13] KRAMER, Marc G., Jonathan SANDERMAN, Oliver A. CHADWICK, Jon CHOROVER a Peter M. VITOUSEK. Long-term carbon storage through retention of dissolved aromatic acids by reactive particles in soil. *Global Change Biology*. 2012, 18(8), 2594-2605. ISSN 13541013. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2486.2012.02681.x
- [14] STEINBEISS, S., G. GLEIXNER a M. ANTONIETTI. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*. 2009, 41(6), 1301-1310. ISSN 00380717. Dostupné z: doi:10.1016/j.soilbio.2009.03.016
- [15] AMELOOT, N., E. R. GRABER, F. G. A. VERHEIJEN a S. DE NEVE. Interactions between biochar stability and soil organisms: review and research needs. *European Journal of Soil Science*. 2013, 64(4), 379-390. ISSN 13510754. Dostupné z: doi:10.1111/ejss.12064
- [16] LECROY, Chase, Caroline A. MASIELLO, Jennifer A. RUDGERS, William C. HOCKADAY a Jonathan J. SILBERG. Nitrogen, biochar, and mycorrhizae: Alteration of the symbiosis and oxidation of the char surface. *Soil Biology and Biochemistry*. 2013, 58(4), 248-254. ISSN 00380717. Dostupné z: doi:10.1016/j.soilbio.2012.11.023
- [17] DI TORO, Dominic M., Herbert E. ALLEN, Harold L. BERGMAN, Joseph S. MEYER, Paul R. PAQUIN a Robert C. SANTORE. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical Basis. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2001, 20(10), 2383-2396. ISSN 07307268. Dostupné z: doi:10.1002/etc.5620201034
- [18] HODSON, M. E. The Need for Sustainable Soil Remediation. *Elements*. 2010, 6(6), 363-368. ISSN 1811-5209. Dostupné z: doi:10.2113/gselements.6.6.363
- [19] PARK, Jong-Hwan, Jim J. WANG, Yili MENG, Zhuo WEI, Ronald D. DELAUNE a Dong-Cheol SEO. Adsorption/desorption behavior of cationic and anionic dyes by biochars prepared at normal and high pyrolysis temperatures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019, 572, 274-282. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2019.04.029
- [20] SRIVATSAV, Prithvi, Bhaskar Sriharsha BHARGAV, Vignesh SHANMUGASUNDARAM, Jayaseelan ARUN, Kannappan Panchamoorthy GOPINATH a Amit BHATNAGAR. Biochar as an Eco-Friendly and Economical Adsorbent for the Removal of Colorants (Dyes) from Aqueous Environment: A Review. *Water*. 2020, 12(12). ISSN 2073-4441. Dostupné z: doi:10.3390/w12123561
- [21] YU, Kai Ling, Xin Jiat LEE, Hwai Chyuan ONG, Wei-Hsin CHEN, Jo-Shu CHANG, Chih-Sheng LIN, Pau Loke SHOW a Tau Chuan LING. Adsorptive removal of cationic methylene blue and anionic Congo red dyes using wet-torrefied microalgal biochar: Equilibrium, kinetic and mechanism modeling. *Environmental Pollution*. 2021, 272. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2020.115986
- [22] IQBAL, Jibrán, Noor S. SHAH, Murtaza SAYED, et al. Nano-zerovalent manganese/biochar composite for the adsorptive and oxidative removal of Congo-red dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2021, 403. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123854
- [23] Pigment report. *Ink World Magazine* [online]. USA: Ink World Magazine, 2016 [cit. 2021-10-16]. Dostupné z: https://www.inkworldmagazine.com/issues/2016-03-01/view_features/the-2016-pigment-report/
- [24] GOH, Yang, Samantha LAURO, Steven T. BARBER, Scott A. WILLIAMS a Thomas A. TRABOLD. Cleaner production of flexographic ink by substituting carbon black with biochar. *Journal of Cleaner Production*. 2021, 324. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2021.129262

- [25] KEILUWEIT, Marco, Peter S. NICO, Mark G. JOHNSON a Markus KLEBER. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Fuel*. 2010, 44(4), 1247-1253. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es9031419
- [26] JOSEPH, S, ER GRABER, C CHIA, et al. Shifting paradigms: development of high-efficiency biochar fertilizers based on nano-structures and soluble components. *Carbon Management*. 2014, 4(3), 323-343. ISSN 1758-3004. Dostupné z: doi:10.4155/cmt.13.23
- [27] WEBER, Kathrin a Peter QUICKER. Properties of biochar. *Fuel*. 2018, 217, 240-261. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2017.12.054
- [28] WIGMANS, T., ER GRABER, C CHIA, et al. Industrial aspects of production and use of activated carbons: development of high-efficiency biochar fertilizers based on nano-structures and soluble components. *Carbon*. 1989, 27(1), 13-22. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/0008-6223(89)90152-8
- [29] AZARGOHAR, R. a A.K. DALAI. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008, 110(2-3), 413-421. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2007.06.047
- [30] O'SULLIVAN, ANTOINETTE C. Cellulose: The structure slowly unravels. 4(3), 173-207. ISSN 09690239. Dostupné z: doi:10.1023/A:1018431705579
- [31] TSOUKO, Erminda, Constantina KOURMENTZA, Dimitrios LADAKIS, et al. Bacterial Cellulose Production from Industrial Waste and by-Product Streams. *International Journal of Molecular Sciences*. 2015, 16(12), 14832-14849. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms160714832
- [32] SAXENA, INDER M. a R. MALCOLM BROWN. Cellulose Biosynthesis: Current Views and Evolving Concepts. *Annals of Botany*. 2005, 96(1), 9-21. ISSN 1095-8290. Dostupné z: doi:10.1093/aob/mci155
- [33] PATWARDHAN, Pushkaraj R., Robert C. BROWN a Brent H. SHANKS. Product Distribution from the Fast Pyrolysis of Hemicellulose. *ChemSusChem*. 2011, 4(5), 636-643. ISSN 18645631. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.201000425
- [34] PATWARDHAN, Pushkaraj R., Justinus A. SATRIO, Robert C. BROWN a Brent H. SHANKS. Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009, 86(2), 323-330. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2009.08.007
- [35] SEKIGUCHI, Yuki a Fred SHAFIZADEH. The effect of inorganic additives on the formation, composition, and combustion of cellulosic char. *Journal of Applied Polymer Science*. 29(4), 1267-1286. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1984.070290421
- [36] EMRICH, Walter a A.K. DALAI. Handbook of Charcoal Making: Experimental and modeling studies. *KONA Powder and Particle Journal*. 2015, 1985, 32, 115-130. ISSN 0288-4534. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-017-0450-2
- [37] RUNKANA, Venkataramana, N. DAHMEN, F. WEIRICH, R. REIMERT a C. KORNMEYER. Model-Based Optimization of Industrial Gas-Solid Reactors: Experimental and modeling studies. *KONA Powder and Particle Journal*. 2015, 1985, 32, 115-130. ISSN 0288-4534. Dostupné z: doi:10.14356/kona.2015025
- [38] HENRICH, E., N. DAHMEN, F. WEIRICH, R. REIMERT a C. KORNMEYER. Fast pyrolysis of lignocellulosics in a twin screw mixer reactor: Experimental and modeling studies. *Fuel Processing Technology*. 2016, 1985, 143, 151-161. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2015.11.003

- [39] YANG, Haiping, Rong YAN, Hanping CHEN, Chuguang ZHENG, Dong Ho LEE a David Tee LIANG. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. 2006, 20(1), 388-393. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef0580117
- [40] ENCINAR, J.M, J.F GONZÁLEZ a J GONZÁLEZ. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. *Fuel Processing Technology*. 2000, 68(3), 209-222. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-3820(00)00125-9
- [41] DEMIRBAS, Ayhan. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004, 72(2), 243-248. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2004.07.003
- [42] MANI, Thilakavathi, Pulikesi MURUGAN, Jalal ABEDI a Nader MAHINPEY. Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. *Chemical Engineering Research and Design*. 2010, 88(8), 952-958. ISSN 02638762. Dostupné z: doi:10.1016/j.cherd.2010.02.008
- [43] ŞENSÖZ, S, D ANGIN a S YORGUN. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. *Biomass and Bioenergy*. 2000, 19(4), 271-279. ISSN 09619534. Dostupné z: doi:10.1016/S0961-9534(00)00041-6
- [44] ŞENSÖZ, Sevgi, İlke KAYNAR a S YORGUN. Bio-oil production from soybean (*Glycine max* L.); fuel properties of Bio-oil: fuel properties of bio-oil. *Industrial Crops and Products*. 2006, 23(1), 99-105. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2005.04.005
- [45] SUN, Xiaoyin, Ruifeng SHAN, Xuhui LI, Jihua PAN, Xing LIU, Ruonan DENG a Junyao SONG. Characterization of 60 types of Chinese biomass waste and resultant biochars in terms of their candidacy for soil application. *GCB Bioenergy*. 2017, 9(9), 1423-1435. ISSN 17571693. Dostupné z: doi:10.1111/gcbb.12435
- [46] CHEN, Xincui, Guangcun CHEN, Lingui CHEN, Yingxu CHEN, Johannes LEHMANN, Murray B. MCBRIDE a Anthony G. HAY. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*. 2011, 102(19), 8877-8884. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2011.06.078
- [47] WANG, Shengsen, Bin GAO, Andrew R. ZIMMERMAN, Yuncong LI, Lena MA, Willie G. HARRIS a Kati W. MIGLIACCIO. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass. *Chemosphere*. 2015, 134(19), 257-262. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2015.04.062
- [48] [48] AHMAD, Mahtab, Sang Soo LEE, Xiaomin DOU, Dinesh MOHAN, Jwa-Kyung SUNG, Jae E YANG a Yong Sik OK. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*. 2012, 118(19), 536-544. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2012.05.042
- [49] RONSSE, Frederik, Sven VAN HECKE, Dane DICKINSON, Wolter PRINS, A. C. BUCHANAN III, Charles T. GARTEN a Robert C. BROWN. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*. 2013, 5(2), 104-115. ISSN 17571693. Dostupné z: doi:10.1111/gcbb.12018
- [50] LEE, James W., Michelle KIDDER, Barbara R. EVANS, Sokwon PAIK, A. C. BUCHANAN III, Charles T. GARTEN a Robert C. BROWN. Characterization of

- Biochars Produced from Cornstovers for Soil Amendment. *Bioresource Technology*. 2010, 44(20), 7970-7974. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es101337x
- [51] MUKOME, Fungai N. D., Xiaoming ZHANG, Lucas C. R. SILVA, Johan SIX, Sanjai J. PARIKH, Charles T. GARTEN a Robert C. BROWN. Use of Chemical and Physical Characteristics To Investigate Trends in Biochar Feedstocks: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013, 61(9), 2196-2204. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf3049142
- [52] YANG, Fang, Xin-qing LEE, Bin WANG, Johan SIX, Sanjai J. PARIKH, Charles T. GARTEN a Robert C. BROWN. Characterization of biochars produced from seven biomasses grown in three different climate zones: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *Chinese Journal of Geochemistry*. 2015, 34(4), 592-600. ISSN 1000-9426. Dostupné z: doi:10.1007/s11631-015-0072-4
- [53] LEE, Xin Jiat, Lai Yee LEE, Suyin GAN, Suchithra THANGALAZHY-GOPAKUMAR a Hoon Kiat NG. Biochar potential evaluation of palm oil wastes through slow pyrolysis: Thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies. *Bioresource Technology*. 2017, 236, 155-163. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2017.03.105
- [54] CHEN, Baoliang, Dandan ZHOU, Lizhong ZHU, Suchithra THANGALAZHY-GOPAKUMAR a Hoon Kiat NG. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures: Thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies. *Bioresource Technology*. 2008, 42(14), 5137-5143. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es8002684
- [55] DING, Wenchuan, Xiaoling DONG, Inyang Mandu IME, Bin GAO a Lena Q. MA. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars: Thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies. *Chemosphere*. 2014, 105(14), 68-74. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2013.12.042
- [56] RAFIQ, Muhammad Khalid, Robert Thomas BACHMANN, Muhammad Tariq RAFIQ, Zhanhuan SHANG, Stephen JOSEPH, Ruijun LONG a Jie ZHENG. Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical Properties of Corn Stover (*Zea mays* L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance: Thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies. *PLOS ONE*. 2016, 11(6), 68-74. ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0156894
- [57] TOMCZYK, Agnieszka, Zofia SOKOŁOWSKA, Patrycja BOGUTA, Chengwen WANG, Kurt SPOKAS, Ruijun LONG a Jie ZHENG. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2020, 19(1), 191-215. ISSN 1569-1705. Dostupné z: doi:10.1007/s11157-020-09523-3
- [58] XIE, Tao, Bala Yamini SADASIVAM, Krishna R. REDDY, Chengwen WANG, Kurt SPOKAS, Ruijun LONG a Jie ZHENG. Review of the Effects of Biochar Amendment on Soil Properties and Carbon Sequestration: Thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. 2016, 20(1), 68-74. ISSN 2153-5493. Dostupné z: doi:10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000293
- [59] RONSSE, Frederik, Sven VAN HECKE, Dane DICKINSON a Wolter PRINS. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*. 2013, 5(2), 104-115. ISSN 17571693. Dostupné z: doi:10.1111/gcbb.12018

- [60] BOURKE, Jared, Marilyn MANLEY-HARRIS, Chihiro FUSHIMI, Kiyoshi DOWAKI, Teppei NUNOURA a Michael Jerry ANTAL. Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? 2. A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*. 2007, 46(18), 5954-5967. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie070415u
- [61] TAG, Asli Toptas, Gozde DUMAN, Suat UCAR a Jale YANIK. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016, 120, 200-206. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2016.05.006
- [62] CANTRELL, Keri B., Patrick G. HUNT, Minori UCHIMIYA, Jeffrey M. NOVAK a Kyoung S. RO. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*. 2012, 107, 419-428. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2011.11.084
- [63] BRAADBAART, F. a I. POOLE. Morphological, chemical and physical changes during charcoalification of wood and its relevance to archaeological contexts. *Journal of Archaeological Science*. 2008, 35(9), 2434-2445. ISSN 03054403. Dostupné z: doi:10.1016/j.jas.2008.03.016
- [64] SUN, Junna, Fuhong HE, Yinghua PAN a Zhenhua ZHANG. Effects of pyrolysis temperature and residence time on physicochemical properties of different biochar types. 2017, 67(1), 12-22. ISSN 0906-4710. Dostupné z: doi:10.1080/09064710.2016.1214745
- [65] JIN, Junwei, Yanan LI, Jianyun ZHANG, et al. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, 320(9), 417-426. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2016.08.050
- [66] LU, G.Q., J.C.F. LOW, C.Y. LIU, et al. Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel*. 1995, 74(3), 344-348. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/0016-2361(95)93465-P
- [67] ABDELJAOUED, Emna, Mathieu BRULÉ, Saida TAYIBI, Dimitris MANOLAKOS, Abdallah OUKARROUM, Florian MONLAU a Abdellatif BARAKAT. Bibliometric analysis of the evolution of biochar research trends and scientific production. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2020, 22(10), 1967-1997. ISSN 1618-954X. Dostupné z: doi:10.1007/s10098-020-01969-x
- [68] CHEN, Baoliang, Dandan ZHOU a Lizhong ZHU. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. 2008, 42(14), 5137-5143. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es8002684
- [69] PAN, Xuqin, Zhepei GU, Weiming CHEN a Qibin LI. Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: A review. *Science of The Total Environment*. 2021, 754. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.142104
- [70] WILLIAMS, Paul T., Serpil BESLER, Annette L. COWIE a Qibin LI. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass: A review. *Renewable Energy*. 1996, 7(3), 233-250. ISSN 09601481. Dostupné z: doi:10.1016/0960-1481(96)00006-7
- [71] BRAADBAART, F., I. POOLE, Annette L. COWIE a Qibin LI. Morphological, chemical and physical changes during charcoalification of wood and its relevance to archaeological

- contexts: A review. *Journal of Archaeological Science*. 2008, 35(9), 2434-2445. ISSN 03054403. Dostupné z: doi:10.1016/j.jas.2008.03.016
- [72] CHEN, Baoliang, Zaiming CHEN, Shaofang LV a Qibin LI. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate: A review. *Bioresource Technology*. 2011, 102(2), 716-723. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2010.08.067
- [73] RUSSELL, Scott H., Juan Luis TURRION-GOMEZ, Will MEREDITH, Paul LANGSTON, Colin E. SNAPE, Florian MONLAU a Abdellatif BARAKAT. Increased charcoal yield and production of lighter oils from the slow pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017, 124(10), 536-541. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2017.01.028
- [74] GREENHALF, C.E., D.J. NOWAKOWSKI, A.B. HARMS, J.O. TITILLOYE, A.V. BRIDGWATER, Florian MONLAU a Abdellatif BARAKAT. A comparative study of straw, perennial grasses and hardwoods in terms of fast pyrolysis products. *Fuel*. 2013, 108(10), 216-230. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2013.01.075
- [75] GARCIA-NUNEZ, J. A., M. R. PELAEZ-SAMANIEGO, M. E. GARCIA-PEREZ, I. FONTS, J. ABREGO, R. J. M. WESTERHOF a M. GARCIA-PEREZ. Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. *Fuel*. 2017, 31(6), 5751-5775. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/acs.energyfuels.7b00641
- [76] GABHANE, Jagdish W., Vivek P. BHANGE, Pravin D. PATIL, Sneha T. BANKAR, Sachin KUMAR, R. J. M. WESTERHOF a M. GARCIA-PEREZ. Recent trends in biochar production methods and its application as a soil health conditioner: a review. *SN Applied Sciences*. 2020, 2(7), 5751-5775. ISSN 2523-3963. Dostupné z: doi:10.1007/s42452-020-3121-5
- [77] TITIRICI, Maria-Magdalena, Arne THOMAS, Markus ANTONIETTI, Sneha T. BANKAR, Sachin KUMAR, R. J. M. WESTERHOF a M. GARCIA-PEREZ. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?. *New Journal of Chemistry*. 2007, 31(6), 5751-5775. ISSN 1144-0546. Dostupné z: doi:10.1039/b616045j
- [78] HU, Bo, Kan WANG, Liheng WU, Shu-Hong YU, Markus ANTONIETTI, Maria-Magdalena TITIRICI a M. GARCIA-PEREZ. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?. *Advanced Materials*. 2010, 22(7), 813-828. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200902812
- [79] LU, Hainan, Jiacheng XU, Zhengjun FENG, Feng LI, Xinde CAO a Jie YANG. Effects of different modifiers on the sorption and structural properties of biochar derived from wheat stalk. *Environmental Science and Pollution Research*. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-022-19351-3
- [80] The guidelines of the European Biochar Certificate. In: *EBC-European Biochar certificate* [online]. Switzerland: Ithaka Institute for Carbon Strategies, 2010 [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: https://www.european-biochar.org/media/doc/2/version_en_10_1.pdf
- [81] GONZÁLEZ, María Eugenia, Luis ROMERO-HERMOSO, Aixa GONZÁLEZ, Pamela HIDALGO, Sebastian MEIER, Rodrigo NAVIA a Mara CEA. Effects of Pyrolysis Conditions on Physicochemical Properties of Oat Hull Derived Biochar. *BioResources*. 2016, 12(1), 2040-2057. ISSN 1930-2126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.12.1.2040-2057

- [82] GHANI, Wan Azlina Wan Abdul Karim, Ayaz MOHD, Gabriel DA SILVA, Robert T. BACHMANN, Yun H. TAUFIQ-YAP, Umer RASHID a Ala'a H. AL-MUHTASEB. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*. 2013, 44(1), 18-24. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2012.10.017
- [83] ADEODUN, Similade A., Abimbola Y. SANGODOYIN, Mary B. OGUNDIRAN, Robert T. BACHMANN, Yun H. TAUFIQ-YAP, Umer RASHID a Ala'a H. AL-MUHTASEB. Optimisation of Biochar Yield from Sorted Wood Wastes as Sustainable Alternatives to Burning to Ash: Chemical and physical characterization. *Ecological Chemistry and Engineering S*. 2022, 29(1), 15-26. ISSN 2084-4549. Dostupné z: doi:10.2478/eces-2022-0003
- [84] SUO, Fengyue, Xiangwei YOU, Shaojing YIN, Haiyun WU, Chengsheng ZHANG, Xueyang YU, Ruixue SUN a Yiqiang LI. Preparation and characterization of biochar derived from co-pyrolysis of *Enteromorpha prolifera* and corn straw and its potential as a soil amendment: Chemical and physical characterization. *Science of The Total Environment*. 2021, 798(1), 15-26. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.149167
- [85] ZUO, Haifeng, Xianxian QIN, Zhigao LIU, Yunlin FU, Chengsheng ZHANG, Xueyang YU, Ruixue SUN a Yiqiang LI. Preparation and characterization of modified corn stalk biochar: Chemical and physical characterization. *BioResources*. 2021, 16(4), 7428-7443. ISSN 19302126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.16.4.7428-7443
- [86] LEE, Ye-Eun, Jun-Ho JO, I-Tae KIM, Yeong-Seok YOO, Chengsheng ZHANG, Xueyang YU, Ruixue SUN a Yiqiang LI. Value-Added Performance and Thermal Decomposition Characteristics of Dumped Food Waste Compost by Pyrolysis: Chemical and physical characterization. *Energies*. 2018, 11(5), 7428-7443. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en11051061
- [87] DEMIRBAS, Ayhan, Jun-Ho JO, I-Tae KIM, Yeong-Seok YOO, Chengsheng ZHANG, Xueyang YU, Ruixue SUN a Yiqiang LI. Effects of temperature and particle size on biochar yield from pyrolysis of agricultural residues: Chemical and physical characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004, 72(2), 243-248. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2004.07.003
- [88] WERDIN, Joerg, Tim D. FLETCHER, John P. RAYNER, Nicholas S.G. WILLIAMS a Claire FARRELL. Biochar made from low density wood has greater plant available water than biochar made from high density wood. *Science of The Total Environment*. 2020, **705**. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135856
- [89] GABHI, Randeep S., Donald W. KIRK, Charles Q. JIA, Nicholas S.G. WILLIAMS a Claire FARRELL. Preliminary investigation of electrical conductivity of monolithic biochar. *Carbon*. 2017, 116, 435-442. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2017.01.069
- [90] MIMMO, T., P. PANZACCHI, M. BARATIERI, C.A. DAVIES a G. TONON. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus × giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass and Bioenergy*. 2014, 62, 149-157. ISSN 09619534. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2014.01.004
- [91] VERCRUYSSSE, Willem, Jolien SMEETS, Tom HAELDERMANS, et al. Biochar from raw and spent common ivy: Impact of preprocessing and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021, 159. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2021.105294

- [92] LENG, Lijian, Qin XIONG, Lihong YANG, et al. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Science of The Total Environment*. 2021, 763. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144204
- [93] SULIMAN, Waled, James B. HARSH, Nehal I. ABU-LAIL, Ann-Marie FORTUNA, Ian DALLMEYER a Manuel GARCIA-PEREZ. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy*. 2016, 84, 37-48. ISSN 09619534. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2015.11.010

8 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

FAO – Food and agriculture organization, Svetová organizácia jedla a poľnohospodárstva

Bet – Brunauer-Emmet-Tellerova analýza

CEC – kationová výmenná kapacita

SEM – skanovacia elektrónová mikroskopia

FTIR – Infračervená spektroskopia s fourierovou transformáciou

EBC – European Biochar Certificate, Európsky certifikát pre biouhlie

TGA – Termogravimetrická analýza

ICP-OES – Optická emisná spektroskopia s indukčne viazanou plazmou

NMR – Nukleárna magnetická rezonancia

ATR – Attenuated Total Reflectance – celková utlmená reflektancia

SE – Sekundárne elektróny