

Biochar - ekologický produkt a jeho uplatnění v ochraně životního prostředí

Biochar-ecological Product and its Application in Environmental Protection

Ing. Lucie Gembalová, Ph.D.¹

doc. Ing. et Ing. Karel Klouda, CSc., Ph.D., MBA²

Ing. Petra Roupčová³

Ing. Jiří Rusín, Ph.D.⁴

Ing. Adrian Pryszcz⁴

Ing. Markéta Weisheitelová⁵

¹VŠB - TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta

17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba

²Státní úřad pro jadernou bezpečnost

Senovážné náměstí 1585/9, 110 00 Praha-Nové Město

³VŠB - TU Ostrava, Fakulta bezpečnostního inženýrství

Lumírova 13, 700 30 Ostrava-Výškovic

⁴VŠB - TU Ostrava, Institut environmentálních technologií

17. listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava-Poruba

⁵Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v.v.i.

Kamenná 71, 262 31 Milín

lucie.gembalova@vsb.cz, karel.klouda@sujb.cz,

petra.roupcova.st@vsb.cz, jiri.rusin@vsb.cz,

adrian.pryszcz@vsb.cz, marketa.weisheitelova@vsb.cz

Abstrakt

Biochar nebo-li biouhel je produktem pyrolýzy odpadu po fermentačním procesu biomasy. Jedná se o porézní uhlíkatý materiál s kompaktním hydrofobním jádrem převážně aromatické struktury opláštěný skořápkou vykazující hydrofilní a chemicky aktivní vlastnosti (povrchové skupiny: -OH, C=O, -COOH). Jedna z vlastností využitelná pro ochranu životního prostředí je jeho adsorpční schopnost vůči těžkým kovům a organickým polutantům (pesticidy, PAU, farmaceutické produkty, průmyslové odpady). Příspěvek obsahuje popis přípravy, analýzu povrchu (SEM, BET), identifikaci funkčních skupin (FTIR), návrh možných modifikací povrchu (sonifikace, oxidace, redukce, hydrotermální pyrolýza s grafen oxidem, apod.) s cílem zvýšit sorpční schopnosti biocharu.

Klíčová slova

Biochar (biouhel), biomasa, sorbent, pyrolýza, sonifikace, grafen, lyofilizace.

Abstract

Biochar is a product of the pyrolysis of waste biomass after the fermentation process. It is a porous carbonaceous material with a compact hydrophobic core of predominantly aromatic structure with a wrap having hydrophilic and chemically active properties (surface groups: -OH, C = O, -COOH). One of the characteristics useful for the protection of the environment is its adsorption ability to heavy metals and organic pollutants (pesticides, PAH, pharmaceutical products, industrial waste). This paper contains a description of the preparation, surface analysis (SEM, BET), identification of the functional groups (FTIR), proposal of possible surface modifications (sonication, oxidation, reduction, hydrothermal pyrolysis with graphene oxide, etc.) to increase the sorption ability of the biochar.

Keywords

Biomass, sorbent, pyrolysis, sonication, graphene, lyophilization.

Úvod

Příprava, fyzikálně-chemické vlastnosti a aplikace biocharu (biouhlu)

Výchozí surovinou pro přípravu biocharu je biomasa pocházející z pestrých zdrojů [1] např. hovězí a vepřové mrvy, slámy, slupek z rýže a burských ořechů, kukuřice, sóje, dřevního odpadu, kalů z ČOV apod. Po fermentačním procesu biomasy, který má za cíl výrobu bioplynu, zůstává zbytek tzv. digestát, většinou obsahující část tuhou (separát) a část kapalnou (fugát). Separát lze upravovat pyrolýzou při teplotě 300 - 600 °C za omezeného přístupu vzduchu či bez něj. Teplota rozkladu může být snížena tzv. hydrotermální pyrolýzou (mokrou pyrolýzou), kde hlavní probíhající reakcí je hydrolýza celulózy, hemicelulózy a ligninu vedle dekarboxylace, aromatizace a kondenzace. Pyrolýzou či hydrotermální pyrolýzou se získává porézní uhlíkatý produkt s určitým obsahem kyslíku a vodíku charakterizovaný poměry C/O a C/H. Tyto poměry ovlivňují další použití tohoto produktu. Základní morfologickou charakteristiku lze vyjádřit jako kompaktní hydrofobní jádro převážně aromatické struktury, opláštěné skořápkou vykazující hydrofilní a chemicky aktivní vlastnosti. To je dáno kyslíkatými funkčními skupinami jako -OH, C=O, -COOH, laktony, chinony apod. [1].

Adsorpční schopnost biocharu

Jedna z vlastností biocharu je jeho schopnost adsorbovat anorganické látky (ionty těžkých kovů), tak organické kontaminanty ve vodním prostředí i v půdě, kdy jako sorbent brání popř. omezuje vstup nežádoucích látek do rostlin. Fyzikálně-chemické vlastnosti biocharu ovlivňují adsorpční kinetiku. Jedná se hlavně o velikost povrchu, jeho pórovitost a funkční skupiny na povrchu. Tyto vlastnosti ovlivňuje použitá výchozí biomasa, teplota a délka pyrolýzy (hydropyrolýzy), stupeň karbonizace, pH roztoku, ve kterém probíhá adsorpce, koexistence kationtů, dávkování (koncentrace) biocharu jako adsorbentu, teplota (pozn. adsorpce je endotermní proces) apod. Jedná se o celou řadu mechanismů mezi povrchem biocharu a adsorbovanou látkou, kterými jsou elektrostatická přitažlivost, chemická vazba, interkalace, vodíkové vazby, π - π interakce, fixace v pórech, hydrofobní interakce apod. [1]. U adsorpce některých konkrétních látek byl prokázán převažující mechanismus. Např. u trichlorethylenu byly vyplňovány póry [2] a u aromatických výbušnin (TNT) to byla π - π interakce [3]. Rovněž jsou citovány příklady adsorpcí kovových iontů chrómu [4], olova [5], uranu [6], zinku a mědi [7] a celé škály skupin organických látek, které mohou negativně ovlivnit životní prostředí. Bývají to pesticidy [8 - 10], farmaceutické produkty celosvětově rozšířené jako např. isobrufen [11], tetracyklin [12], acetaminofenon [13], aspirin [11] (problém v odpadních vodách), toxické průmyslové látky [14, 15], výbušniny [3, 16] apod.

Aktivace a modifikace biocharu

I když se biochar ukázal jako univerzální sorbent pro odstraňování nežádoucích látek z vody a půdy, nicméně jeho účinnost (např. vůči PAU [17]) je v některých případech nižší než u komerčně dostupných sorbentů. Proto se často přistupuje k fyzikálně-chemické modifikaci, a to jak při vlastní pyrolýze biomasy, tak po proběhlé pyrolýze. V prvním případě je to aplikace acido katalyzátoru (kyselina sírová, kyselina citronová), bazického katalyzátoru (KOH) či přidáním solí kovů [18, 19]. Tyto soli se po

proběhlé pyrolýze v produktu mohou chovat jako nanočástice nebo způsobovat zmagnetování biocharu. Popsána je rovněž společná pyrolýza s grafenem resp. s exfoliovaným grafitem [20]. Úpravu (změnu funkčních skupin lze provést oxidací [21 - 23], aminací [24], sulfonací [23] a esterifikací [25]).

Vedle funkčních skupin dochází často i ke změně povrchových vlastností hlavně mikropórů a mezopórů. Např. KOH zvyšuje pórovitost, která předpokládá jeho interkalaci do matrice biocharu s následnou redukcí a vyplavením [25]. Popsána je i adsorpční schopnost hybridní sloučeniny nanotrubicek a biocharu připraveného z biomasy z bílého ořechu a cukrové třtiny [26].

Další aplikace biocharu

Biochar může díky své vysoké odolnosti částečně vyřešit potřebu snížení emisí CO_2 sekvestrací (ukládáním) uhlíku do půdy [27]. Další výhodou je zvýšení úrodnosti půdy [28] a stimulace klíčových rhizobiálních mikroorganismů [29], což zlepšuje podmínky pro růst rostlin. Biochar nachází také uplatnění jako heterogenní katalyzátor s širokou aplikací [30] a k uchovávání a přeměně energie (superkapacitátor, Li-baterie) [31]. Předpokládá se jeho rychlá komercializace [32].

Potenciální negativní efekt biocharu

V závislosti na výchozí surovině (biomase) a způsobu její pyrolýzy může být u biocharu zvýšený obsah těžkých kovů, PAU a různých metabolitů [1].

Zkušenosti, které byly získány v oblasti anorganické chemie uhlíku (grafen oxid, fullerény, interkalární sloučeniny), vedly k provedení určitých experimentů, které by modifikovaly biochar za účelem jiných aplikací než v oblasti zemědělství. Z tohoto důvodu byl tento výzkum zaměřen na aplikaci biocharu v oblasti dekontaminace vysoce rizikových látek (aktivní sorbent).

Počáteční experimenty byly zaměřeny na modifikaci povrchových struktur biocharu, a to s využitím sonifikace, redukce, oxidace, hybridizace apod. K tomu byly využity poloprovozně vyráběné biochary a biochary připravené z odpadního dřevního prachu konkrétních exotických dřev.

Experimentální část

Příprava biocharu (**I**): Pyrolýza digestátu o složení 80 % kukuřičné siláže a 20 % celulózního vlákna, 470 °C, 17 min. (pyrolýza realizována společností Biouhel s.r.o. Zlín).

Příprava biocharu (**II**): Pyrolýza digestátu z kukuřičné siláže, 600 °C, nárůst teploty 5 °C/min. (pyrolýza realizována na pracovišti VŠB - TU Ostrava).

Příprava biocharu (**III_{a-c}**): Pyrolýza extrahovaných dřevních prachů z exotických dřev: massaranduba (**III_a**), garapa (**III_b**), teak (**III_c**), 600 °C, muflová pec, žhací kelímek s víčkem (pyrolýza realizována na pracovišti VŠB - TU).

Přístrojové vybavení:

- Sonifikace: NOTUS-Powersonic s.r.o., made in Slovakia, typ PS 04000A, 450 W;
- Měření FTIR spekter: spektrometr Brucker Alpha/FT-IR, software OPUS 6. 5., rozsah 375-4000 cm^{-1} ;
- Analýza SEM: Skenovací elektronový mikroskop FEI Quanta 650 FEG (FEI, USA).

Modifikace biocharu před pyrolýzou

Digestát viz příprava biocharu (**II**) byl před pyrolýzou promíchán s vodní suspenzí grafen oxidu (cca 1 %) ve třech různých váhových poměrech:

- 40 g digestátu : 10 g suspenze grafen oxidu (**II₁**);
- 40 g digestátu : 20 g suspenze grafen oxidu (**II₂**);
- 40 g digestátu : 40 g suspenze grafen oxidu (**II₃**).

Modifikace biocharu po pyrolýze

- a) Biochar (**I**) byl sonifikován v suspenzi s destilovanou vodou (1 g biocharu, 50 ml destilované vody) 8 hod. při teplotě 40 °C (**I_a**).
- b) Biochar (**I**) byl sonifikován v suspenzi v roztoku KOH (1 g biocharu, 50 ml destilované vody, 2,5 g NaOH) 8 hod. při teplotě 40 °C (**I_b**).
- c) Suspenze biocharu (**I**) 1,3 g v 50 ml destilované vody byla 30 min. sonifikována při teplotě 40 °C. Poté byla k suspenzi přidána kyselina askorbová (2 g) a tato reakční směs byla sonifikována při teplotě 40 °C po dobu 1 hod. Následně byla suspenze přefiltrována, filtrát promyt 40 ml ethanolu a sušen při teplotě 60 °C po dobu 24 hod. Výtěžek této redukce bylo 0,64 g látky (**IV**), která byla následně podrobena FTIR a SEM analýze.
- d) Suspenze biocharu (**I**) 1,3 g v 50 ml destilované vody byla 30 min. sonifikována při teplotě 40 °C. Poté byla k suspenzi přidána kyselina askorbová (4 g) a AgNO_3 (0,8 g). Tato reakční směs byla následně sonifikována při 40 °C po dobu 1 hod. Následně byla suspenze přefiltrována, filtrát promyt 40 ml ethanolu a sušen při teplotě 60 °C po dobu 24 hod. Výtěžek této reakce bylo 0,97 g látky (**V**), která byla následně podrobena FTIR a SEM analýze.
- e) Suspenze biocharu (**I**) 1,0 g v 400 ml H_2O_2 byla míchána při teplotě 50 °C po dobu 24 hod. Následně byla suspenze přefiltrována, filtrát promyt destilovanou vodou do neutrálního pH a produkt (**VI**) dlouhodobě sušen při laboratorní teplotě. Produkt (**VI**) byl podroben FTIR a SEM analýze.
- f) Suspenze biocharu (**I**) 1,0 g v 400 ml kyseliny peroctové byla míchána při teplotě 50 °C po dobu 24 hod. Následně byla suspenze přefiltrována, filtrát promyt destilovanou vodou do neutrálního pH a produkt (**VII**) dlouhodobě sušen při laboratorní teplotě. Produkt (**VII**) byl podroben FTIR a SEM analýze.
- g) Společná oxidace grafitu (1,5 g) a biocharu (**I**) v navážce 0,7 g byla provedena směsí AgNO_3 (3,0 g), KMnO_4 (7,0 g) a koncentrované H_2SO_4 (52 ml). Tato oxidační směs byla míchána po dobu 2,5 hod. při teplotě 55 °C. Poté byla rozložena destilovanou vodou, dekantována a přidán H_2O_2 a HCl. Následovalo opakované odstředování a další dekantace do neutrálního pH a negativní reakce na síranové ionty. Zahuštěný produkt (**VIII**) byl dále zpracován na fólii (**VIII_a**) a lyofilizován (**VIII_b**).

Výsledky a diskuze

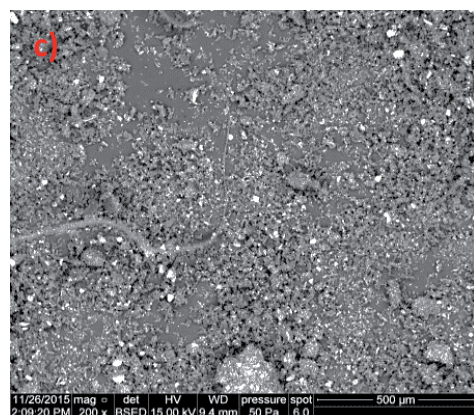
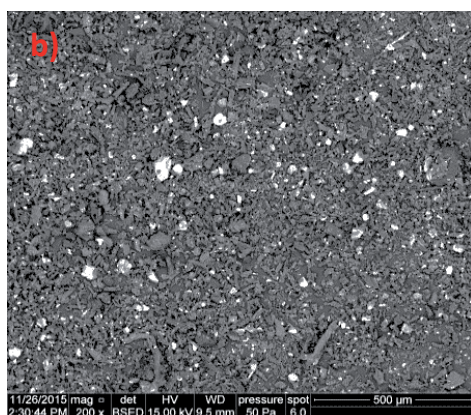
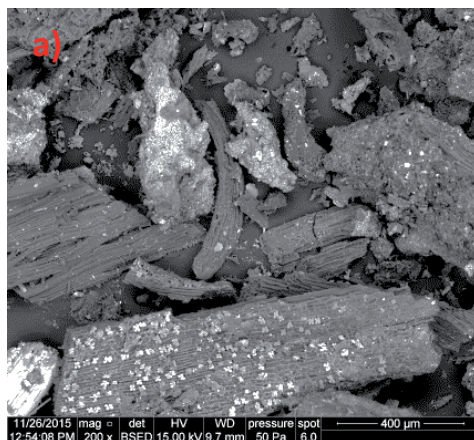
K identifikaci funkčních skupin a morfologie povrchu biocharu a reakčních produktů byla využita hlavně infračervená spektroskopie (FTIR) a elektronová mikroskopie (SEM). Ve vybraných případech byly stanoveny měrné povrchy a objemy mikropórů a mezopórů.

Biochar (I**) - jeho sonifikace, oxidace a redukce**

Nejjednodušším a zároveň ekonomicky nejvýhodnějším způsobem úpravy biocharu s cílem zlepšit jeho vlastnosti se ukázala sonifikace, která byla realizována ve vodném a bazickém prostředí. Analýzou SEM byly prokázány rozdíly v morfologii povrchu původního biocharu bez modifikace obr. 1a) a biocharů po úpravě sonifikací obr. 1b), 1c), kdy došlo k silnému zjemnění částic do rozměrů mikro a nano.

Cílem oxidace biocharu bylo zavést na jeho povrch nové polární skupiny, což se podařilo jak oxidací pomocí H_2O_2 , tak pomocí kyseliny peroctové. Základní rozdíl mezi pořízenými IR-spektry výchozího biocharu (**I**) a jeho oxidačními produkty (**VI**, **VII**) je v hodnotách intenzity absorpčních celého spektra obr. 2 - 4. U produktů oxidace je intenzita absorpčních pouze třetinová. Dominantní pík ve spektru původního biocharu je široký absorpční pás s maximem při 3312 cm^{-1} přiřazený skupině

-OH. Tento pík se po oxidaci mění v široký pás táhnoucí se od 2500 cm^{-1} do 3500 cm^{-1} . Tento pás je o velmi slabé intenzitě. V tomto vlnočtovém rozpětí se mohou nacházet vibrace charakterizující skupiny -OH v různých stechiometriích valenčních skupin C-H a deformačních skupin =C-H apod.



Obr. 1 Analýza SEM a) biochar (**I**), b) biochar (**I_a**), c) biochar (**I_b**)

U produktů oxidace byl identifikován nový dominantní pás - produkt (**VI**), který má hodnotu 1052 cm^{-1} a produkt (**VII**), který má hodnotu 1038 cm^{-1} . Tyto hodnoty jsou v pásmu, kde absorbují kyslíkaté funkční skupiny etherů, aldehydů, ketonů, epoxidů, laktónů. Další přiřazení funkčních skupin k naměřeným vlnočtům spekter obsahuje tab. 1. Oxidované produkty na rozdíl od původního biocharu obsahují karbonylovou skupinu (vlnočty při 1701 cm^{-1} a 1710 cm^{-1}).

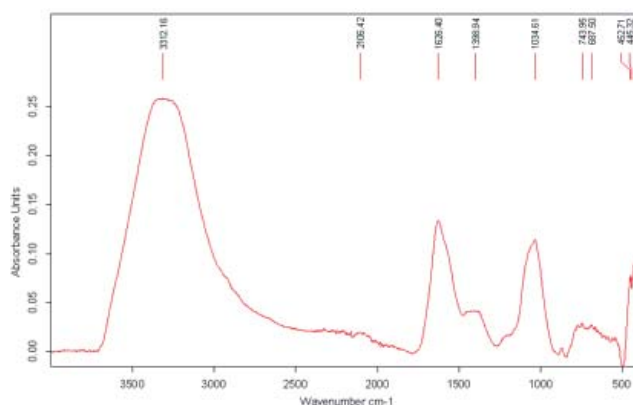
Tab. 1 Porovnání vlnočtů s charakteristickými vibracemi vazeb a funkčních skupin u biocharu (**I**), produktů oxidace (**VI**, **VII**) a grafen oxidu

Pravděpodobná přiřazení [funkční skupina]	Produkt/vlnočt, intenzita ^{a)}			
	GO	Biochar (I)	Produkt (VI)	Produkt (VII)
ν_s (C-O-C) ν_{as} (C-O-C) ν (C-O) [RCO-OR, -O-, =C-O-C, R-CO-C]	1068 [s] 979 [m]	1034 [m]	1050 [vs]	1038 [vs]
ν (C=C) ν (C=O) [>C=C<-C=C-C=C- elol, β diketonů]	1613 [s]	1626 [m]	1595 [m]	1612 [w]
ν (C=O) [O=CR-O-R1-R2 C=O- COOH, α , β , ketony]	1723 [w]	-	1701 [w]	1710 [w]

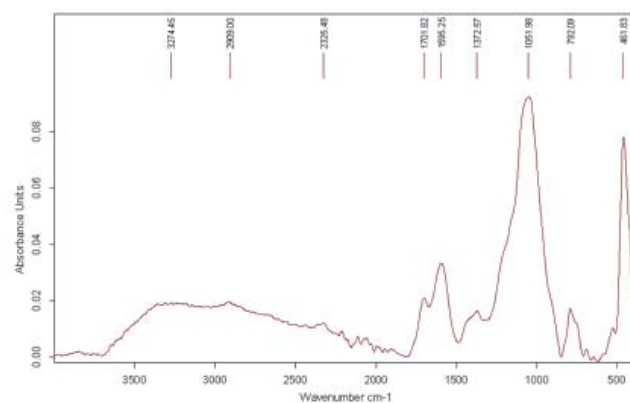
a) w - slabá, m - střední, s - silná, vs - velmi silná

Dílčí rozdíl mezi produkty oxidace (**VI**) a (**VII**) charakterizuje vzájemný poměr v intenzitě vibrací 1701 cm^{-1} : 1595 cm^{-1} (**VI**) a 1710 cm^{-1} : 1612 cm^{-1} (**VII**), který je opačný a v určitém posunu u vibrací dominantního píku. Vibrace s minimální intenzitou nacházející se ve všech spektrech v rozsahu 1370 - 1400 cm^{-1} lze přiřadit vibraci -C=C- a 740 - 790 cm^{-1} deformační vibraci =C-H.

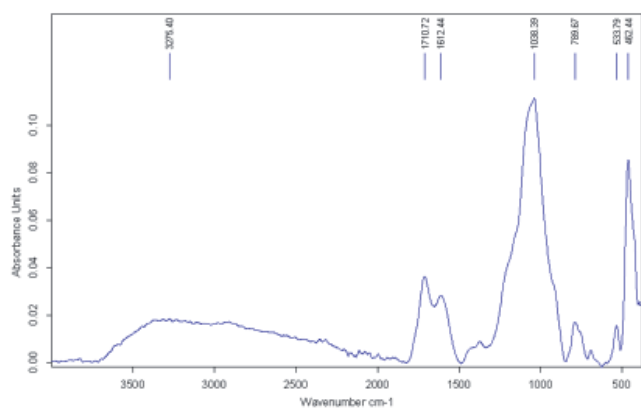
Tab. 1 obsahuje ke vzájemnému porovnání i výsledky IR spekter grafen oxidu /33/. Toto porovnání ukazuje na podobnost mezi těmito oxidovanými typy uhlíkatých sloučenin, co se týče funkčních skupin na C-skeletu a jejich aromatickým charakterem (cca 1600 cm^{-1}).



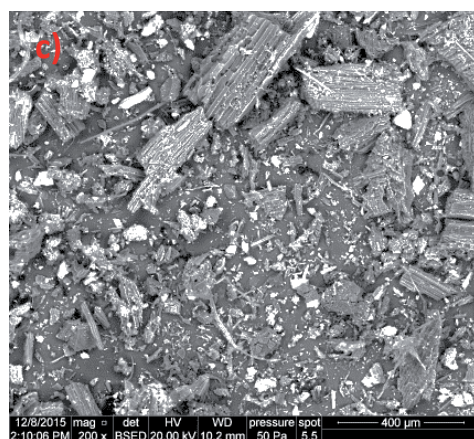
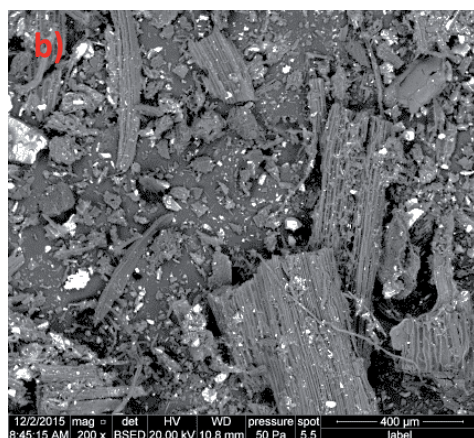
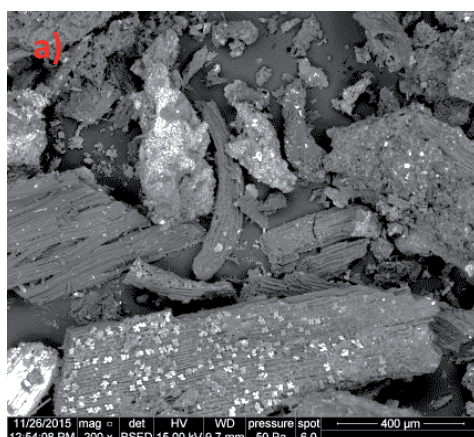
Obr. 2 IR spektrum produktu (**I**)



Obr. 3 IR spektrum produktu (**VI**)



Obr. 4 IR spektrum produktu (VII)

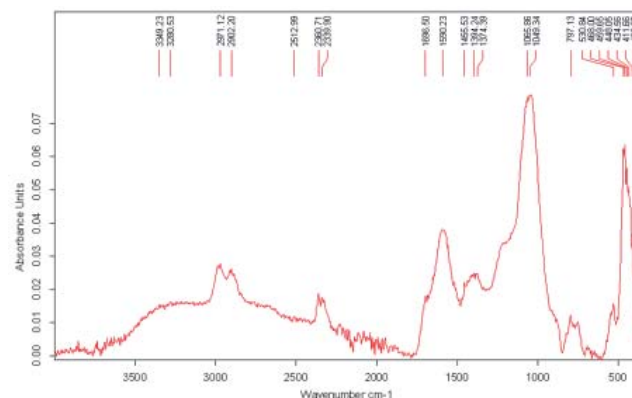


Obr. 5 Analýza SEM a) produktu (I), b) produktu oxidace (VI), c) produktu oxidace (VII)

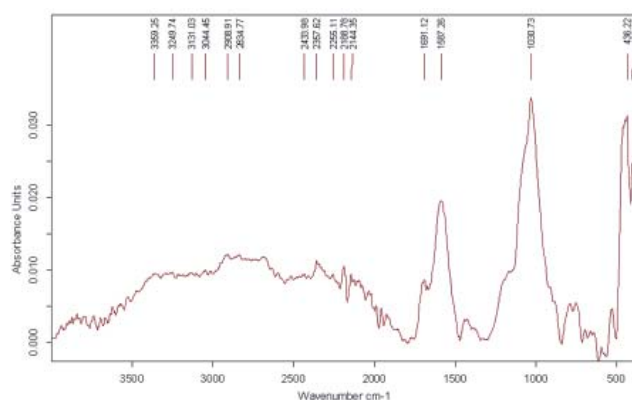
Z porovnání pořízených SEM výchozího biocharu a oxidovaných produktů (VI, VII) obr. 5a) - 5c) je patrný rozdíl, kdy při oxidaci produktu (I) došlo ke zjemnění částic.

Cílem redukce biocharu (I) bylo naopak zvýšit lipofilitu jeho povrchu. Jako redukční činidlo byla použita kyselina askorbová, která byla používána rovněž k redukci grafen oxidu a jeho hybridních sloučenin s fullerenem /33/, která může rovněž redukovat AgNO_3 na nanočástice stříbra /34/. Redukce byla provedena u samotného biocharu a jeho směsí s AgNO_3 . Redukci směsi bylo sledováno, zda dojde po redukci Ag kationtů k fixaci nanostříbra ve struktuře biocharu, což by pravděpodobně vedlo k rozšíření jeho využití o antibakteriální vlastnosti.

Stejně jako v případě oxidace biocharu je i zde zásadní rozdíl v hodnotě absorbance mezi zredukovanými produkty (IV) a (V) obr. 6 - 7 a výchozím biocharem (I) obr. 2. I v tomto případě došlo pravděpodobně k odredukování části $-\text{OH}$ skupin a absorpční v rozsahu $2\,700 - 3\,000\text{ cm}^{-1}$, které lze přiřadit valenčním vibracím C-H a to jak sp^3 , tak sp^2 , či aromátů. Dvojici středních piků $2\,908\text{ cm}^{-1}$ a $2\,834\text{ cm}^{-1}$, která se hodnotou absorbance odlišuje od množiny ostatních vibrací výše uvedeného rozsahu lze přiřadit vazbě C-H při aldehydicke skupině. U obou produktů je ve spektru dominantní pik při vlnětu 1030 cm^{-1} , který je charakteristický pro vibrace C-O. Varianty přiřazení funkčního uspořádání jsou uvedeny v tab. 1.

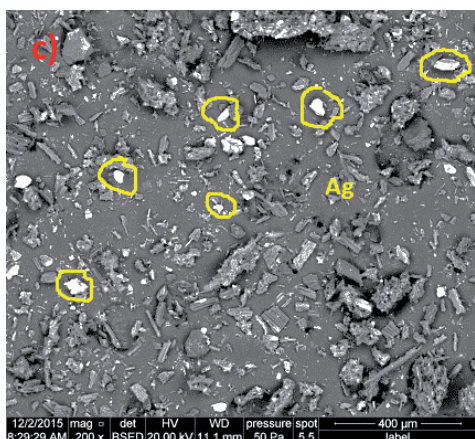
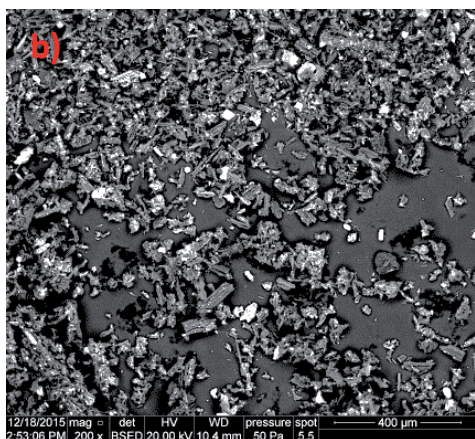
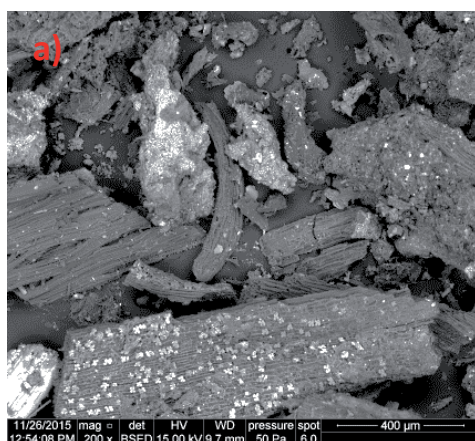


Obr. 6 IR spektrum produktu redukce (IV)



Obr. 7 IR spektrum produktu redukce (V)

Rovněž analýza SEM prokázala nápadné odlišnosti v morfologii i složení produktu (I) po jeho redukci obr. 8. Nejen, že docházelo ke zjemnění výchozího materiálu obr. 8b), ale rovněž docházelo k předpokládané segregaci Ag v produktu redukce (V) obr. 8c).



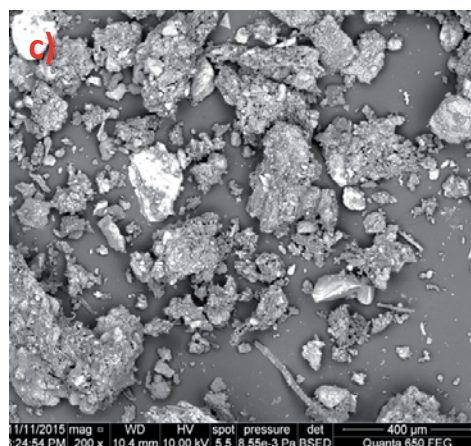
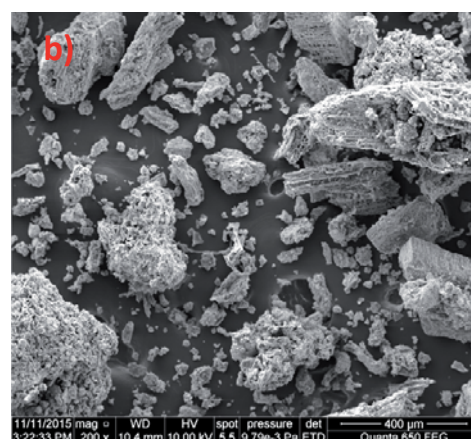
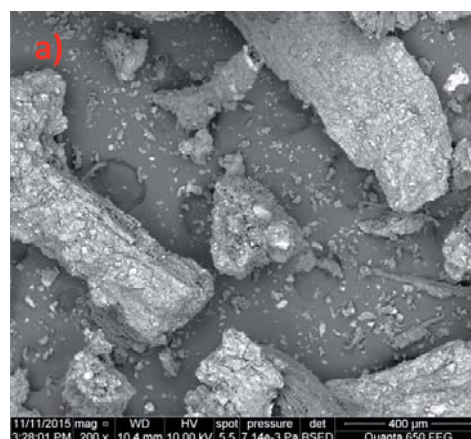
Obr. 8 Analýza SEM a) produktu (I), b) produktu redukce (IV), c) produktu redukce (V)



Obr. 9 Fotografie fólie produktu (VIII_a)



Obr. 10 Fotografie lyofilizátoru - produkt (VIII_b)



Obr. 11 Analýza SEM a) produktu (II), b) produktu (II₁), c) produktu (II₃)

Společná oxidace biocharu (**I**) a grafitu silnými oxidačními činidly v prostředí konc. H_2SO_4 byla provedena za stejných reakčních podmínek jako v případě, kdy místo biocharu byl oxidován C_{60} /33/. Závěrem opakované centrifugace reakční směsi spojené vždy s dekantací byla hustá světle hnědá kapalina, která byla částečně zpracována roztěrem na fólii (**VIII_a**) obr. 9, část byla lyofilizována při teplotě -80°C za hlubokého vakua (**produkt VIII_b**) obr. 10. Fólie i lyofilizátor budou podrobeny dalším analýzám včetně porovnání s výsledky analýz, které byly získány v případě, kdy místo biocharu byl oxidován C_{60} . Zajímavé výsledky, hlavně, co se týče velikosti měrného povrchu a porů se očekávají u lyofilizátoru.

Biochar (**II**) upravený před pyrolýzou - mokrá pyrolýza

V této části příspěvku je diskutován výsledek experimentu, jehož cílem bylo ověření vlivu přidání vodní suspenze grafenu na morfologii biocharu při společné „mokré pyrolýze“. Obsah grafenu, který byl přidán k digestátu byl hmotnostně velmi nízký, takže se dá zřejmě hovořit o vlivu katalytickém než utvoření identifikované společné struktury s biocharem. Rovněž musí být brán v úvahu faktor tepelné stability grafenu, který způsobuje, že se při použité teplotě pyrolýzy tento materiál rozkládá. Přes tyto faktory snímky SEM obr. 11 prokázaly vliv množství vodní suspenze grafenu na morfologii produktů (velikost částic, pórovitost, zvrásnění povrchu apod.).

Biochar (**III_{a-c}**) připravený pyrolýzou dřevního prachu z exotických dřev

Broušením exotických dřev na pásové brusce se získal dřevní prach (super jemné piliny), a to ze dřeva massaranduby (*manilkara spp.*, původ jižní a tropická Amerika), garapy (*apuleia leiocarpa*, původ jižní Amerika) a teaku (*tectona grandis*, původ jihovýchodní Asie). Tepelná odolnost (tepelná stabilita) dřevního prachu byla testována analýzou TGA a DSC v atmosféře vzduch. Kompletní rozklad probíhal se třemi tepelnými efekty. První s endotermním

průběhem při $50 - 70^\circ\text{C}$ s hmotnostním úbytkem 3 - 6 %. Dva exoeffekty měli následující T_{max} .

Massaranduba: $T_1 = 301^\circ\text{C}$, $T_2 = 407^\circ\text{C}$, garapa: $T_1 = 302^\circ\text{C}$, $T_2 = 402^\circ\text{C}$, teak: $T_1 = 327^\circ\text{C}$, $T_2 = 434^\circ\text{C}$.

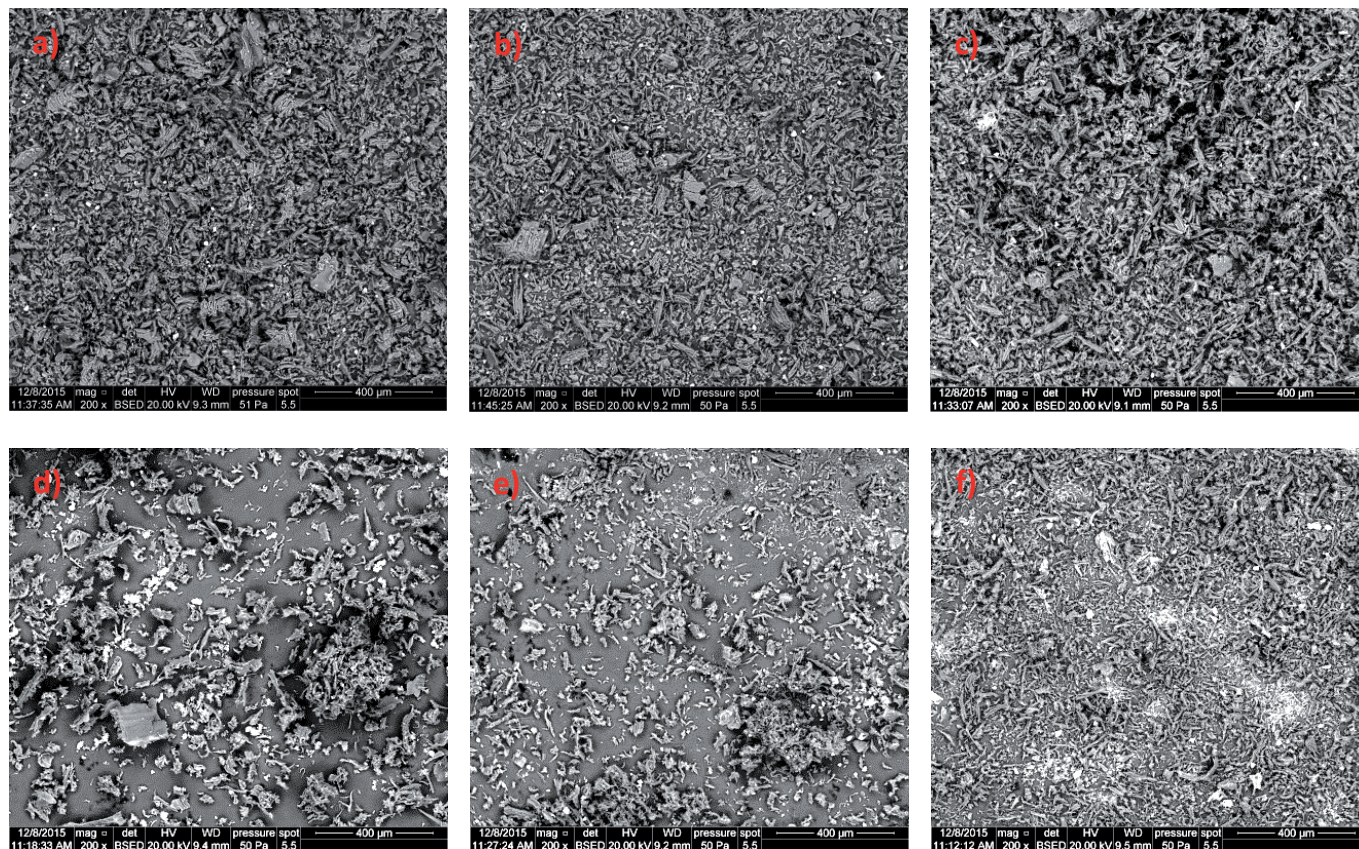
Celkové tepelné zabarvení rozkladu bylo exotermní u massaranduby 2.751 kJ/kg, u garapy 5.506 kJ/kg a u teaku 2.210 kJ/kg.

Z důvodu zjednodušení složení biocharu po pyrolýze byl dřevní prach extrahován třístupňově v Soxhletově extraktoru (ethanol, ethanol-toulen, destilovaná voda). Množství vyextrahovaných látek byl nejvyšší u massaranduby 19,33 %, následuje teak 12,4 % a nejméně u garapy 3,68 %. Po pyrolýze se získalo nejvíce karbonizátu ze dřeva teak (22,24 hm. % z výchozí navážky), v podstatě obdobně u massaranduby (21,45 hm. %) a nejméně u garapy (18,03 hm. %).

V budoucnu se plánuje produkty pyrolýz (**III_a**) - (**III_c**) analyzovat nejen po stránce strukturní, ale i jejich fyzikálně-chemické vlastnosti. I když broušení dřev probíhalo za stejných technologických podmínek (stejná rychlost a zrnění pásu brusky) je na snímcích SEM obr. 12a) - 12c) vidět dílčí rozdíl ve tvaru, velikosti a kumulaci mikročástic. Tvarově jsou si blízké částice ze dřeva massaranduby a garapy. Částice ze dřeva teak mají lamelárnější strukturu s jinou kumulací částic. Rozdíl v kumulaci a tvaru částic si teak zachoval i po pyrolýze obr. 12f).

Závěr

Každá technologie, včetně biotechnologií produkuje tzv. „odpady“, které z pohledu vlivu na životní prostředí nemají optimální vlastnosti. Jeden ze způsobů snížení toxicity odpadu po zpyňování biomasy je příprava biocharu (pyrolýzou digestátu) a následně jeho modifikace. Jednoduchými chemickými a fyzikálně-chemickými metodami jsme modifikovali morfologii biocharu a jeho povrchové složení, včetně zavedení nanočástic do



Obr. 12 Analýza SEM a) dřevní prach massaranduba, b) dřevní prach garapa, c) dřevní prach teak, d) produkt pyrolýzy (**II_a**), e) produkt pyrolýzy (**III_b**), f) produkt pyrolýzy (**III_c**)

jeho struktury. Společnou oxidací s grafitem lze připravit hybridní sloučeninu, která umožňuje přípravu fólií a lyofilizací materiál s vysokým měrným povrchem. Další část výzkumu bude zaměřena na zjišťování adsorpčních schopností modifikovaných biocharů a zjišťování jejich ekotoxicity.

Poděkování

Autoři děkují za aktivní spolupráci Ing. Káňovi (Biouhel s.r.o.), Ing. Evě Zemanové (SÚJB), Mgr. Elišce Brabencové (SÚJCHBO) a Ing. Haně Plácákové (SÚJCHBO).

Článek vznikl v rámci projektu Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin - Projekt udržitelnosti. Identifikační kód: LO1406. Projekt je podporován Národním programem udržitelnosti financovaném ze státního rozpočtu ČR.

Použitá literatura

- [1] TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. 2015.: *Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions*. Chemosphere 125, p. 70-85.
- [2] Ahmad, M.; LEE, S.S.; RAJAPAKSHA, A.U.; VITHANAGR, M.; ZHANG, M.; CHO, J.S.; LEE, S.E.; OK, Y.S. 2013.: *Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures*. Bioresour Technol. P. 615-622.
- [3] OH, S.Y.; SEO, Y.D. 2014.: *Sorptive removal of nitro explosives and metals using biochar*. J. Environ. Qual. p. 1663-1671.
- [4] KARIM, A.A.; KUMAR, M.; MOHAPATRA, S.; PANDA, C.R.; SINGH, A. 2015.: *Banana peduncle biochar: Characteristics and Adsorption for Hexavalent Chromium from Aqueous Solution*. International Research Journal of pure and applied chemistry 7.
- [5] LU, H.L.; ZHANG, W.H.; YANG, Y.X.; HUANG, X.F.; WANG, S.Z.; QIU, R.L. 2012.: *Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanism by sludge-derived biochar*. Water Res., 46, p. 854-862.
- [6] KUMAR, S.; LOGANATHAN, V.A.; GUPTA, R.B.; BARNETT, M.O. 2011.: *An assessment of U removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization*. J. Environ. Manage., 92, p. 2504-2512.
- [7] CHEM, X.C.; CHEN, G.C.; CHEN, L.G.; CHEN, Y.X.; LEHMANN, J.; MCBRIDE, M.B.; HAY, A.G. 2011.: *Adsorption of copper and zinc by biochar produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution*. Bioresour. Technol., 102, p. 8877-8884.
- [8] TAHA, S.M.; AMER, M.E.; ELMARSAFY, A.E.; EIKADY, M.Y. 2014.: *Adsorption of 15 different pesticides on untreated and treated biochar and charcoal from water*. J. Environ. Chem. Eng. p. 2013-2025.
- [9] TRIGO, C.; SPOKAS, K.A.; COX, L.; KOSKINEN, W.C. 2014.: *Influence of Soil Biochar Aging on Sorption of the Herbicides MCPA, Nicosulfuron, Terbutylazine, Indaziflam, and Fluoroethyldiaminotriazine*. J. of Agricul. and Food Chem. p. 10855-10860.
- [10] SUN, K.; KEILUWEIT, M.; KLEBER, M.; PAN, Z.Z.; XING, B.S. 2011.: *Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure*. Bioresource Technology, p. 9897-9903.
- [11] ESSANDO, M.; KUNWAR, B.; PITLMAN, C.U.; MOHAN, J.D.; MISNA, T. 2015.: *Sorptive removal of salicylic acid and isobutyrates from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar*. Chem. Engin. J. p. 219-227.
- [12] LIAO, P.; ZHAN, Z.Y.; DAI, J.; WU, X.H.; ZHANG, W.B.; WANG, K.; YUAN, S.H. 2013.: *Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study*. Chem. Engin. J. p. 496-505.
- [13] IM, J.K.; BOATENG, L.K.; FLORA, J.R.V.; HER, N.; ZOH, K.D.; SON, A.; YOON, Y. 2014.: *Enhanced ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of powdered activated carbon and biochar adsorbents*. Separation and Purification Technology, p. 96-105.
- [14] CHEN, B.L.; CHEN, Z.M. 2009.: *Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures*. Chemosphere, p. 127-133.
- [15] WANG, Y.; WANG, L.; FANG, G.D.; HERATH, H.M.; WANG, Y.J.; CANG, L.; XIE, Z.B.; ZHOU, D.M. 2013.: *Enhanced PCBs sorption on biochars as affected by environmental factors. Humic acid and metal cations*. Environmental Pollution, 172, p. 86-93.
- [16] OH, S.Y.; SEO, Y.D. 2015.: *Factors affecting sorption of nitro explosives to biochar: pyrolysis temperature, surface treatment, competition, and dissolved metals*. J. Environ. Qual. p. 833-840.
- [17] OLESZCZUK, P.; HALE, S.E.; LEHMANN, J.; CORNELISSEN, G. 2012.: *Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge*. Bioresource Technology, 111, p. 84-91.
- [18] USMAN, A.R.; AHMAD, M.; AL-OMRAN, A.; SALLAM, A.S.; EL-NAGGAR, A.H.; AL-WABEL, M.I. 2015.: *Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO₃ removal from aqueous solution*. Environ Geochem Health. p. 1-11.
- [19] FANG, C.; ZHANG, T.; LI, P.; JIANG, R.F.; WANG, Y.C. 2014.: *Application of Magnesium Modified Corn Biochar for Phosphorus Removal and Recovery from Swine Wastewater*. Int. J. Environ. Res Public Health, p. 9217-9237.
- [20] ZHANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; INYANG, M. 2012.: *Synthesis, characterization, and environmental implications of graphene-coated biochar*. Science of the Total Environment, p. 567-572.
- [21] FANG, G.-D.; GAO, J.; LIU, C.; ZHOU, L.D. 2014.: *Key Role of Persistent Free Radicals in Hydrogen Peroxide Activation by Biochar: Implications to Organic Contaminant Degradation*. Environ.Sci.Technol. p. 1-30.
- [22] LI, Y.; SHAO, J.; WANG, X.; DENG, Y.; YANG, H.; CHEN, H. 2014.: *Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption*. Energy Fuels, 28, p. 5119-5127.
- [23] YAKOUT, S.M. 2015.: *Monitoring the Changes of chemical Properties of Rice Straw-Derived Biochars Modified by Different Oxidizing Agents and Their Adsorptive Performance for Organics*. Bioremediation J. 19, p. 171-182.
- [24] MA, Y.; LI, W.J.; ZHANG, N.; LI, Y.; JANG, H.; SHENG, G.D. 2014.: *Adsorbent for hexavalent chromium from the aqueous solution*. Bioresource technology, 169, p. 403-408.
- [25] YAKOUT, S.M.; DAIFULLAH, A.E.H.; EL-REEFY, S.A. 2015.: *Pore structure characterization of chemically modified biochar derived from rice straw*. Environmental Engineering and Management Journal, 14, p. 473-480.
- [26] INYANG, M.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A.R.; CHEN, L.H. 2014.: *Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites*. Chemical Engineering Journal, 236, p. 39-46.
- [27] SEVILLA, M.; MACIÁ-AGULLO, J.A.; FUERTES, A.B. 2011.: *Hydrothermal carbonization of biomass as a route for*

- the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products.* Biomass and Bioenergy, 35, p. 3152-3159.
- [28] GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. 2002.: *Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal.* Biology and Fertility of Soils 35, p. 219-230.
- [29] WARNOCK, D.D.; LEHMANN, J.; KUYPER, T.W.; RILLING, M.C. 2007.: *Mycorrhizal responses to biochar in soil-concepts and mechanisms.* Plant and Soil 300, p. 9-20.
- [30] YAO, Y.; WU, F. 2015.: *Naturally derived nanostructured materials from biomass for rechargeable lithium/sodium batteries.* Nano Energy, 17, p. 91-103.
- [31] ZHANG, L.; JIANG, J.; HOLM, N.; CHEN, F. 2014.: *Minichunk biochar supercapacitors.* J. Appl. Electrochem. 44, p. 1145-1151.
- [32] YUSOF, J.M.; SALLEH, M.A.M.; RASHID, S.A.; ISMAIL, I.; ADAM, S.N. 2014.: *J. ENGIN. SCIEN. TECHNOL.* p. 125-131.
- [33] KLOUDA, K.; ZEMANOVA, E.; BRABENCOVA, E.; BRADKA, S.; DVORSKY, R. 2014.: *Joint Oxidation of Fullerene C60 and Graphite.* Inter. J. Emerg. Techn. Adv. Engin. 4, p. 504-522.
- [34] SUBER, L.; SONDI, I.; MATIJEVIČ, E.; GOIA, D.V. 2005.: *Preparation and the mechanism of formation of silver particles of different morphologies in homogeneous solutions.* J. Colloid and Interface Science, 288, p. 489-495.