



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

AKTIVACE BIOUHLU Z PŠENIČNÝCH OTRUB

ACTIVATION OF BIOCHAR FROM WHEAT BRAN

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Katsiaryna Sauchanka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jaromír Pořízka, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1570/2020

Akademický rok: 2021/22

Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií

Studentka: **Bc. Katsiaryna Sauchanka**

Studijní program: Chemie a technologie potravin

Studijní obor: Potravinářská chemie a biotechnologie

Vedoucí práce: **Ing. Jaromír Pořízka, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Aktivace biouhlu z pšeničných otrub

Zadání diplomové práce:

Aktivace biouhlu z pšeničných otrub

1. Produkce biouhlu z pšeničných otrub pomocí anaerobní pyrolýzy
2. Aktivace biouhlu pomocí chemických a fyzikálních postupů
3. Studium vlivu aktivace na chemické a fyzikální vlastnosti biouhlu, zaměřené na změny měrného povrchu
4. SEM struktury vzorků
5. Srovnání charakteristik vzorků s dostupnou literaturou a certifikátem EBC

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. Katsiaryna Sauchanka
studentka

Ing. Jaromír Pořízka, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Tato diplomová práce je věnována problematice výroby biouhlu z pšeničných otrub a způsobům aktivace jeho povrchu. V teoretické části jsou stručně představeny informace o biouhlu, jeho fyzikálně-chemických vlastnostech, způsobech výroby a možnostech modifikace povrchu. Také je zde prezentována informace o EBC certifikátu, který uvádí požadavky pro biouhlí uvedené na trh. Praktická část je zaměřena na aktivaci povrchu biocharu a porovnání výsledků s dostupnou literaturou a Evropským biouhelným certifikátem.

Abstract

This graduation work is devoted to the issue of biochar production from wheat bran and ways of its surface activation. The theoretical part summarizes information about biochar, its physico-chemical properties, production methods and surface modification options. It also contains description of EBC certificate, that sets requirements for biochar which is placed on the market. The practical part of the work focuses on activating of the biochar surface and comparing the results with the available literature and European biochar certificate.

Klíčová slova

Biouhel, pšeničné otruby, biomasa, lignocelulózová biomasa, pyrolýza, aktivace biouhlu, certifikát EBC.

Key words

Biochar, wheat bran, biomass, lignocellulosic biomass, pyrolysis, biochar activation, EBC certificate.

SAUCHANKA, Katsiaryna. *Aktivace biouhlu z pšeničných otrub*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131563>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie potravin a biotechnologií. Vedoucí práce Jaromír Pořízka.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda podělovala svému vedoucímu diplomové práce Ing. Jaromíru Pořízkovi za odborné vedení, ochotu, trpělivost, pomoc, čas a cenné rady během vypracování této diplomové práce.

1 ÚVOD	5
2 TEORETICKÁ ČÁST	6
2.1 Biouhel	6
2.1.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti biocharu	6
2.2 Certifikát EBC (Evropský Biouhelný Certifikát)	7
2.2.1 Analýza biocharu dle EBC	8
2.3 Suroviny pro výrobu biouhlu	10
2.3.1 Biomasa	11
2.3.2 Struktura lignocelulózového materiálu	11
2.3.3 Pšeničné otruby	15
2.4 Technologie biocharu	16
2.4.1 Pyrolýza	16
2.4.2 Druhy pyrolýzy	18
2.4.2.1 Pomalá pyrolýza	18
2.4.2.2 Rychlá pyrolýza	18
2.4.2.3 Flash karbonizace	18
2.4.2.4 Hydrotermální karbonizace (HTC)	18
2.4.2.5 Zplyňování	19
2.4.3 Děje probíhající při pyrolýze	19
2.5 Aktivace biouhlu	20
2.5.1 Chemická aktivace biouhlu	21
2.5.2 Fyzikální aktivace biouhlu	22
2.5.3 Modifikace pomocí minerálních sorbentů	23
2.5.4 Magnetická modifikace	23
2.6 Možnosti aplikace biocharu	23
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1 Použité chemikálie, materiály a přístroje	24
3.1.1 Chemikálie	24
3.1.2 Technické plyny	24
3.1.3 Přístroje	24
3.1.4 Vzorky otrub	24
3.2 Postup práce	25
3.2.1 Pyrolýza otrub	25

3.2.2 Aktivace povrchu biouhlu	25
3.2.3 Stanovení měrného povrchu BET analýzou.....	26
3.2.4 Měření pH aktivovaného biocharu	26
3.2.5 Studium povrchu biouhlu pomocí SEM.....	26
3.2.6 Studium složení biouhlu pomocí FTIR	26
3.2.7 Prvková analýza aktivovaného biouhlu.....	26
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	29
4.1 Základní charakteristika vyrobeného biouhlu	29
4.2 Vliv aktivace na specifický povrch a objem pórů	31
4.3 Vliv aktivace na další charakteristiky biocharu	35
5 ZÁVĚR.....	38
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	39
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	44
8 Přílohy	45
8.1 Fotografie povrchu biouhlí (300 °C, aktivace povrchu pomocí KOH).....	45
8.2 Fotografie povrchu biouhlí (600 °C, aktivace povrchu pomocí KOH).....	47
8.3 Fotografie povrchu biouhlí (300 °C, aktivace povrchu pomocí ZnCl ₂).....	49
8.4 Fotografie povrchu biouhlí (600 °C, aktivace povrchu pomocí ZnCl ₂).....	51

1 ÚVOD

V posledních letech vzrostl zájem o zpracování vedlejších produktů potravinářství, ze kterých řadou úprav lze vyrábět další látky pro zlepšení životního prostředí, opakované použití v jiných odvětvích průmyslu. Jedním z moderních postupů v likvidaci vznikajícího odpadu a vedlejších produktů je pyrolýza. Biouhel je primárním produktem pyrolýzy.

Biochar – porézní materiál, který vzniká při spalování biomasy za vysokých teplot a při omezeném přístupu vzduchu. Z technického hlediska jde o způsob zpracování odpadu potravinářského, papírenského a lesního průmyslu, jako např. sláma, slupky z rýže a burských ořechů, kukuřice, sója, dřevní odpad.

Z fyzikálně-chemického hlediska jde o heterogenní uhlíkatý materiál s aromatickým jádrem, vykazujícím hydrofobní vlastnosti. Hydrofobní povrch materiálu je způsoben přítomností kyslíkatých funkčních skupin, jako jsou např. – OH, C = O, – COOH, laktony, chinony apod.

Biouhel získaný během pyrolýzy biomasy může mít jak ekonomickou, tak i ekologickou výhodu. Nachází své uplatnění jako přídavek do půdy pro zlepšení jejích vlastností: zvýšení retence vody, zlepšení pH půdy, zvýšení kapacity výměny iontů v půdě, zlepšení fyzikálních vlastností půdy. Díky své porozitě biochar využíváme také jako adsorbent pro odstranění organických a anorganických kontaminantů. Tento biouhel lze použít jako katalyzátor při výrobě biopaliva a bio-oleje.

Hlavním problémem, na který narážíme po pyrolýze materiálu, je mála účinnost biouhlu v porovnání s ostatními alternativami uvedenými na trhu. Je to způsobeno tím, že během pyrolýzy dochází k rozkladu látek obsahujících ve svých molekulách atomy síry, dusíku a kyslíku, čímž dochází ke vzniku oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, amoniaku, sulfanu, pyrolýzní vody a dalších produktů, které odstraňujeme během samotného procesu.

Tato diplomová práce je zaměřená na prozkoumání postupu aktivaci povrchu biouhlu z pšeničných otrub. Pšeničné otruby jsou vedlejším produktem, který v obrovském množství vzniká při zpracování obilí na mouku. Je to materiál, který je bohatý na celulózu, hemicelulózu a lignin, což jej zařazuje do surovin, vhodných pro výrobu biouhlu.

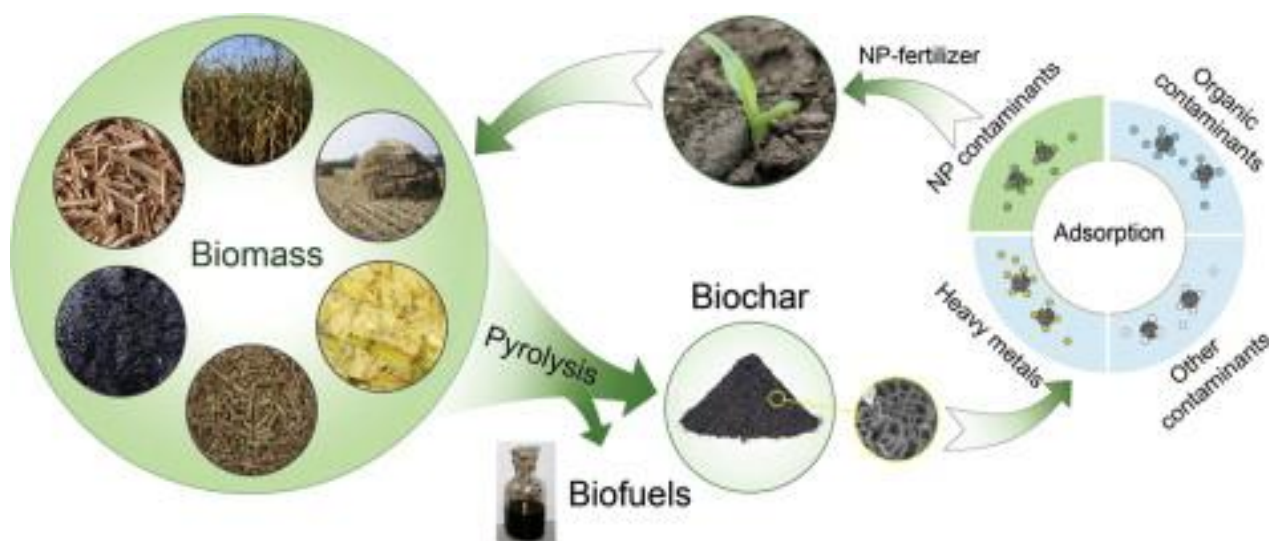
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Biouhel

Biouhel (angl. biochar) je materiál organického původu s vysokým podílem uhlíku. Vzniká termickou přeměnou biomasy za omezeného přístupu vzduchu při teplotách 300–1000 °C. Vzniklý produkt z chemického hlediska představuje polyaromatický uhlovodík zásaditého charakteru, s nízkou hustotou (méně než 0,37 g/cm³) a vysokou adsorpční schopností [2] [12].

Biouhel se vyrábí řadou termochemických procesů jako je pyrolýza, torefakce a hydrotermální karbonizace (HTC) apod. Na vlastnosti konečného produktu mají vliv především zvolená surovina a způsob jejího zpracování. Surovinami pro výrobu biocharu nejčastěji slouží biologické rozložitelné odpady, jako jsou např. hovězí a vepřové mrvy, sláma, slupky z rýže a burských ořechů, kukuřice, sója, dřevní odpad, kal z ČOV apod [3] [4].

Biochar nachází uplatnění v zemědělství (např. zvýšení úrodnosti půdy) a dalších průmyslových odvětvích (např. při zpracování odpadu, odstranění organických kontaminantů, těžkých kovů apod), názorně na Obrázek 1. Díky vysokému procentuálnímu zastoupení uhlíku, v posledních letech došlo k výrazně vyššímu zájmu o studium biomasy jako alternativního paliva [3].



Obrázek 1: Příprava a aplikace biouhlu [31].

2.1.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti biocharu

Biochar je porézní uhlíkatý materiál s převážně hydrofobní aromatickým jádrem, vykazujícím hydrofobní vlastnosti. Specifický povrch biouhlu je 150–1200 m²/g. Hydrofobní povrch materiálu je způsoben přítomností kyslíkatých funkčních skupin, jako jsou např. –OH, C = O, –COOH, laktony, chinony apod. [4] [11].

Složení biouhlu je heterogenní. Za hlavní stabilní složky jsou však považované pevný uhlík, těkavé látky, minerální látky a vlhkost. Relativní podíl těchto složek určuje nejenom chemické a fyzikální vlastnosti výsledného produktu, ale i jeho chování jako celku a možné způsoby aplikace [37].

Největší vliv na výsledné vlastnosti biocharu mají podmínky výroby: zvolená pro výrobu surovina, předúprava biomasy, teplota celého procesu, rychlost ohřevu vstupního materiálu, doba trvání procesu a následná úprava vzniklého materiálu. Neposlední roli také hraje i zařízení, ve kterém bude probíhat pyrolýza [11].

S rostoucí teplotou během pyrolýzy dochází ke zvýšení obsahu uhlíku a popelu. Zvyšuje se také pH, aromaticita, plocha povrchu, stabilita a velikost pórů ve výsledném produktu. Zatímco dochází k postupnému snížení výtěžku biocharu, obsahu vodíku, kyslíku, poměru H/C a C/O [5].

Fyzikálně-chemické vlastnosti biocharu ovlivňují adsorpční kinetiku. Bylo zjištěno, že biouhel vyrobený pomocí vysokoteplotní pyrolýzy je vhodný pro adsorpci organických kontaminantů jak ve vodním prostředí, tak i v půdě – omezuje vstup nežádoucích látek do rostlin. Nízkoteplotní pyrolýza poskytuje adsorbent vhodný pro odstranění iontových kontaminantů (ionty těžkých kovů) [4] [5].

Rychlost ohřevu výchozího materiálu má přímý vliv na specifický povrch výsledného produktu, tedy čím rychlejší bude ohřev, tím menší bude specifický povrch. Specifický povrch je jednou z nejdůležitějších vlastností biocharu. Na jeho povrchu se nachází velké množství funkčních skupin (např. kyselé, bazické, hydrofobní i hydrofilní), a proto je brán, jako stavební kámen pro syntézu různých funkčních jednotek. Díky tomu lze biouhel aplikovat jako katalyzátor, adsorbent nebo elektricky vodivý materiál [6] [7].

Další parametr, který závisí na podmínkách pyrolýzy a původním materiálu, je velikost částic. Ve většině případů je velikost částic biocharu menší než ve výchozím materiálu kvůli tomu, že s rostoucí teplotou velikost částic klesá. Velikost částic biouhlu má větší vliv na jeho fyzikální vlastnosti než na chemické, ale dle potřeby tento parametr lze upravit po pyrolýze mletím, prosíváním atd. Především má vliv na velikost pórů a specifický povrch – čím menší a jemnější částice, tím větší bude specifický povrch [8] [9].

Chemické vlastnosti biouhlu ovlivňuje pH. Za vysokých teplot pyrolýzy dochází k rozkladu hydroxylových a jiných slabých vazeb ve struktuře biouhlu, což zvyšuje hodnotu pH. Přičemž kationtová výměnná kapacita se zvyšující teplotou pyrolýzy se snižuje. Dochází tak ke snížení obsahu těkavých s rostoucí teplotou, ale obsah uhlíku klesá pomalu [10].

Pyrolyzovaný materiál je také charakteristický obsahem polyaromatických uhlovodíků (PAH). Jejich množství závisí především na podmínkách zpracování biomasy. Moderní postupy výroby biocharu umožňují výrazné snížení PAH. Pokud je vysoký podíl PAH, pak jsou zvoleny nevhodné podmínky výroby. Biouhel je schopen velmi efektivně vázat polyaromáty, proto jednou z možností jeho aplikace, je imobilizace PAH v kontaminované půdě [21].

2.2 Certifikát EBC (Evropský Biouhelný Certifikát)

Certifikát EBC (European Biochar Certificate) vznikl v roce 2013 v EU jako dobrovolná iniciativa. Jeho hlavním cílem je snížení rizika pro zdraví člověka a životní prostředí během výroby biouhlu a jeho použití. EBC uvádí požadavky na vstupní surovinu a kvalitu výchozího produktu [1] [21].

Certifikát EBC definuje biochar jako pórovitý uhlíkatý materiál, který je vyroben pyrolýzou rostlinné biomasy, přičemž produkt určen k použití jinak než palivo. Suroviny pro výrobu biouhlu jiného původu, než rostlinného ještě není dostatečně prozkoumány [21].

Směrnice EBC uvádí rozdělení biouhlu do čtyř tříd: EBC-krmivo, EBC-zemědělství, EBC-organické zemědělství a EBC-materiál. Produkty spadající do kategorie EBC-krmivo jsou vhodné k použití jako krmivo či složka krmiva. Kategorie EBC-organické zemědělství a EBC-zemědělství jsou používány jako hnojiva. Třída EBC-materiály tvoří produkty, které mohou být součástí stavebních materiálů, textilu, plastů atd [21]. V Tabulka 1 jsou uvedeny parametry jednotlivých biouhelných tříd.

Tabulka 1 Charakterizace tříd biouhlu dle EBC [21]

EBC označení		Krmivo	Organické zemědělství	Zemědělství	Materiál
třída		I	II	III	IV
poměr H/C		< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7
poměr O/C		< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Těžké kovy	Pb	10 g/t	45 g/t	150 g/t	250 g/t
	Cd	0,8 g/t	0,7 g/t	1,5 g/t	5 g/t
	Cu	70 g/t	70 g/t	100 g/t	250 g/t
	Ni	25 g/t	25 g/t	50 g/t	250 g/t
	Hg	0,1 g/t	0,4 g/t	1 g/t	1 g/t
	Zn	200 g/t	200 g/t	400 g/t	750 g/t
	Cr	70 g/t	70 g/t	90 g/t	250 g/t
	As	2 g/t	13 g/t	13 g/t	15 g/t
	16 EPA PAH	4 ± 2 g/t	4 ± 2 g/t	6,0 ± 2,2 g/t	30 g/t
Organické složky	benzo(a)pyren	25 mg/t	nespecifikováno		

V současné době certifikát EBC je dobrovolným průmyslovým standardem. Ve Švýcarsku veškeré produkty, které se prodávají pro použití v zemědělství, musejí být ověřeny tímto certifikátem [21].

2.2.1 Analýza biocharu dle EBC

EBC uvádí parametry a metody analýzy biocharu na základě, kterých rozhodujeme o možnosti aplikaci směsí v různých průmyslových odvětvích.

Stanovení organického uhlíku v biocharu

Procentuální zastoupení organického uhlíku v biouhlu se pohybuje v rozmezí od 35 do 95 % hm. sušiny. Jeho zastoupení je přímo závislé na výchozí biomase a zvolené teplotě pyrolýzy. Tak biochar, vyrobený ze slámy obvykle obsahuje do 50 % uhlíku a biouhlí získané z ořechových skořápek od 70 do 90 % [21].

Molární poměr H/C_{org} musí být menší než 0,7

Molární poměr je indikátorem stability biouhlu. Hodnoty jsou ovlivněné charakterem použitého pro výrobu biocharu materiálu a zvolené technologií. Hodnoty, které převyšují 0,7 neindukují pyrolytický uhlík nebo problém v technologickém postupu [1] [21].

Molární poměr O/C_{org} musí být menší než 0,4

Poměr O/C_{org} slouží k určení karbonizačního procesu a jeho odlišení od ostatních produktů vznikajících při karbonizaci. Obsah kyslíku stanovujeme výpočtem z obsahu C, H, N, S a popela [1] [21].

Množství těkavých organických látek (VOC)

VOC je indikátorem průběhu pyrolýzního procesu. Během pyrolýzy se uvolňuje řada organických sloučenin. Některé z nich se schopní kondenzovat a adsorbovat na povrchu biouhlu nebo v jeho pórech. Tyto kondenzované látky jsou složkou biocharu a charakterizují ho [1] [21].

Obsah nutrientů (N, P, K, Mg a Ca)

Obsah živin podléhá nejvyššímu kolísání. Nutrienty budou dostupní rostlinám pouze částečně. Jejich vstup do životního cyklu může trvat desítky let [1] [21].

Těžké kovy

Těžké kovy jsou složkou všech ekosystémů. V půdě, která neovlivněná nebo málo ovlivněná lidskou činností, rostliny obsahuje více než 50 různých prvků periodické tabulky, včetně těžkých kovů.

Během pyrolýzy dojde ke snížení původní hmotnosti biomasy, více než o 50 %, v důsledku ztráty uhlíku, vodíku a kyslíku, však ne těžkých kovů. Původní množství těžkých kovů, které se vyskytovalo v biomase před začátkem pyrolýzy, zůstane v biouhlu v původním množství. V Tabulka 2 jsou uvedeny požadavky koncentrací těžkých kovů v biomase a biocharu [1] [21].

Tabulka 2 Hodnoty těžkých kovů

Kvalita “základní” v sušině		Kvalita “premium” v sušině	
Pb	< 150 g/t	Pb	< 120 g/t
Cd	< 1,5 g/t	Cd	< 1 g/t
Cu	< 100 g/t	Cu	< 100 g/t
Ni	< 50 g/t	Ni	< 30 g/t
Hg	< 1 g/t	Hg	< 1 g/t
Zn	< 400 g/t	Zn	< 400 g/t
Cr	< 90 g/t	Cr	< 80 g/t
As	< 13 g/t	As	< 13 g/t

pH, objemová hmotnost a obsah vody

Hodnota pH, objemová hmotnost a obsah vody jsou rozhodujícími faktory pro začlenění vyrobeného biouhlu do jedné ze čtyř základních skupin. Na základě těchto hodnot se řeší, jakým způsobem materiál může být aplikován (např. jako krmivo, v zemědělství atd.) [21].

Polyaromatické uhlovodíky

Během všech spalovacích procesů dochází k uvolňování polyaromatických uhlovodíků. Vysoký obsah PAU vypovídá o tom, že zvolené podmínky pro výrobu biouhlu nejsou vhodné. Kontrola množství polyaromatických látek je důležitá z toho důvodu, že biochar je schopen velmi efektivně je na sebe vázat [1] [21].

PCB a PCDD/PCDF

Obsah PCB musí být menší než 0,2 mg/kg sušiny, obsah PCDD/PCDF – menší než 20 ng/kg sušiny. Moderní technika, která je určena k pyrolýze produkují velmi nízké koncentrace těchto látek. Koncentrace dioxinů ve výchozím materiálu je ovlivňována především obsahem chloru ve zvolené surovině [21].

2.3 Suroviny pro výrobu biouhlu

Biouhel lze vyrábět ze širokého spektra surovin, které mají přímý vliv na kvalitu výchozího materiálu a životní prostředí. Hlavním zdrojem materiálu pro výrobu biocharu jsou odpady ze zemědělského, potravinářského a lesního průmyslu s minimálním obsahem kontaminantů (biouhlíkatý materiál nesmí obsahovat více než 2 % příměsí (např. sklo, kovy, plasty atd.)) [1] [3].

Výchozí surovinou pro přípravu biouhlu je biomasa, která může pocházet z mnoha zdrojů, např. hovězí a vepřové mrvy, kravský, ovčí a koňský hnůj, prasečí kejda, sláma, slupky z rýže a burských ořechů, kukuřice, sója, dřevního odpad, kal z ČOV, kaly z papírenského a potravinářského průmyslu apod [1] [3].

Celulóza, hemicelulóza a lignin jsou tři základní organické složky biomasy. Při spalování se chovají odlišně, a proto složení výchozí suroviny přímo ovlivňuje výtěžnost a vlastnosti konečného produktu. Na specifický povrch, stabilitu, aktivitu má také vliv zastoupení elementárních prvků jako C, H, O, N, S, Si, K a alkalických kovů v biomase [5] [8].

Tabulka 3 Suroviny pro výrobu biouhlu [5]

Surovina	Teplota pyrolýzy (°C)	Čas (h)	Pyrolytická technika	Kontaminanty
Bambus	450, 600	–	Pomalá pyrolýza	Sulfamethoxazol
Hnůj	100–700	6	Pomalá pyrolýza	Hliník
Kokosové vlákno	250–600	1	Pomalá pyrolýza	Chrom
Kukuřičná sláma	600	2	Pomalá pyrolýza	Měď a zinek
Eukalyptus (Blahovičník)	400	0,5	Pomalá pyrolýza	Methylová modř
Obří rákos	300–600	2	Pomalá pyrolýza	Antibiotikum, sulfamethoxazol
Tráva	200–600	1	Pomalá pyrolýza	Fluorované herbicidy
Tvrdé dřevo	450	< 5 s	Rychlá pyrolýza	Měď a zinek
Ořechovec	450, 600	–	Pomalá pyrolýza	Sulfamethoxazol
Miscanthus sacchariflorus	300–600	1	Pomalá pyrolýza	Kadmium
Pomerančová kůra	400–700	2	Pomalá pyrolýza	Fluoridy
Pomerančová kůra	300, 700	6	Pomalá pyrolýza	Hydrofobní organické sloučeniny
Pomerančová kůra	150–700	6	Pomalá pyrolýza	Naftalen a 1-naftol
Palmová kůra	400	0,5	Pomalá pyrolýza	Methylová modř
Arašídové skořápky	300, 700	3	Pomalá pyrolýza	Trichlorethylen
Jehličí borovice	300–700	3	Pomalá pyrolýza	Trichlorethylen

Jehličí borovice	300, 700	6	Pomalá pyrolýza	Hydrofobní organické sloučeniny
Vrh jehličí	100–700	6	Pomalá pyrolýza	Naftalen
Hoblíny z borového dřeva	150–700	6	Pomalá pyrolýza	Naftalen
Borové dřevo	300	20 min	Hydrotermální karbonizace (HTC)	Olovo
Rýžová slupka	300	20 min	Hydrotermální karbonizace (HTC)	Olovo
Rýžová slupka	350	4	Pomalá pyrolýza	Pb, Cu, Zn, Cd
Rýžová sláma	100–700	6	Pomalá pyrolýza	Hliník
Sójový šrot	300, 700	3	Pomalá pyrolýza	Trichloroethylen
Spartina alternoflora (hladká šerík)	400	2	Pomalá pyrolýza	Cu (II)
Hlušina cukrové řepy	600	2	Pomalá pyrolýza	Fosfát
Cukrová třtina	450, 600	–	Pomalá pyrolýza	Sulfamethoxazol
Cukrová třtina	300, 700	6	Pomalá pyrolýza	Hydrofobní organické sloučeniny
Prasečí hnůj	400	1	Pomalá pyrolýza	Herbicidy
Proso prutnaté	300	0,5	Hydrotermální karbonizace (HTC)	–
Dřevo	200–600	1	Pomalá pyrolýza	Fluorované herbicidy

Tabulka 3 uvádí, že nejčastěji zpracovávaným materiálem pro výrobu biouhlu je dřevní biomasa. Značné uplatnění také nalézají materiály jako jsou cukrová třtina, sláma a slupky různých rostlin, což jsou materiály bohaté na lignocelulózovou biomasu.

2.3.1 Biomasa

Pojmem biomasa zahrnuje téměř jakýkoliv organický materiál získaný biologickou cestou. Je obnovitelná a považována za jeden z nejperspektivnějších obnovitelných zdrojů energie (OZE) [22].

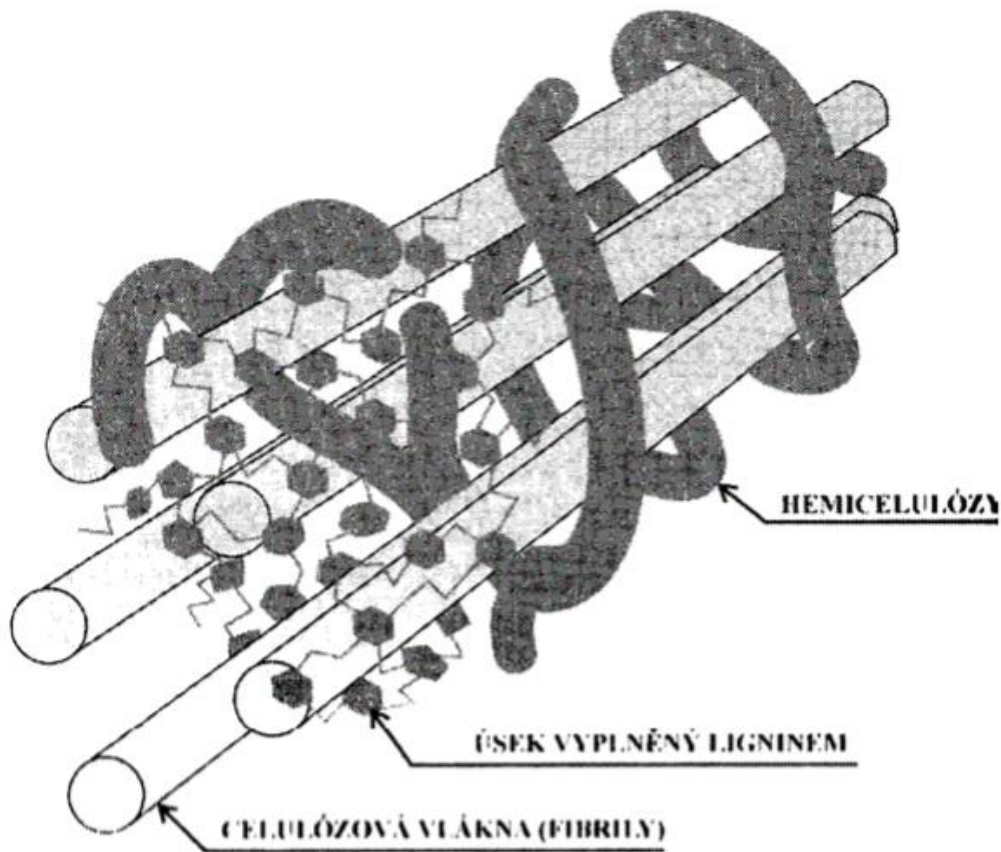
Biomasa využívaná k výrobě biocharu, se rozděluje na dvě skupiny: lignocelulózové a nelignocelulózové. Lignocelulózová biomasa je bohatým zdrojem rostlinných a živočišných zbytků. Do této skupiny lze zařadit především odpady potravinářského, zemědělského a lesního průmyslu. Také sem patří i komunální odpad. Mezi nelignocelulózové odpady patří hlavně kal z čistíren odpadních vod, hnůj, řasy atd. Nelignocelulózová biomasa v porovnání s lignocelulózou je mnohem nebezpečnější pro životní prostředí kvůli vysokému obsahu těžkých kovů a heteroatomů, jako je dusík, fosfor a síra [3].

2.3.2 Struktura lignocelulózového materiálu

Lignocelulózovou biomasu lze považovat za kompozitní materiál složený ze tří typů polymerů, a to celulózy, hemicelulózy a ligninu. Struktura je tvořena převážně celulóзовými vlákny, tzv.

fibrily, které jsou po celé délce obtáčený rozvětvenými řetězci hemicelulózy, jak je znázorněno na Obrázek 2 Zbytek tvoří lignin, který drží vlákna celulózy a hemicelulózy dohromady [23].

Zastoupení jednotlivých složek biomasy se liší v závislosti na použité vstupní surovině.

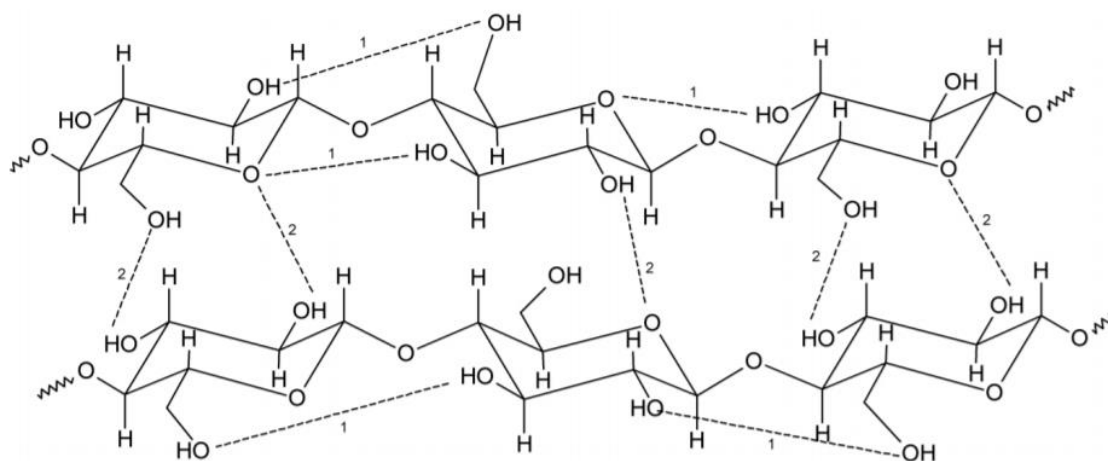


Obrázek 2 Struktura lignocelulózového materiálu [23].

Celulóza

Celulóza je polysacharidem sestaveným z β -glukozových jednotek spojených mezi sebou β -1,4-glyosidovou vazbou, viz. Obrázek 3 [24].

Její struktura je tvořena dlouhými nerozvětvenými řetězci, vázanými mezi sebou slabými vodíkovými vazby za vzniku dlouhých vláken tzv. fibril. Počet jednotek glukózy v jednom řetězci celulózy se pohybuje od 10.000 do 14.000 [22] [24].



Obrázek 3 Struktura celulózy [25].

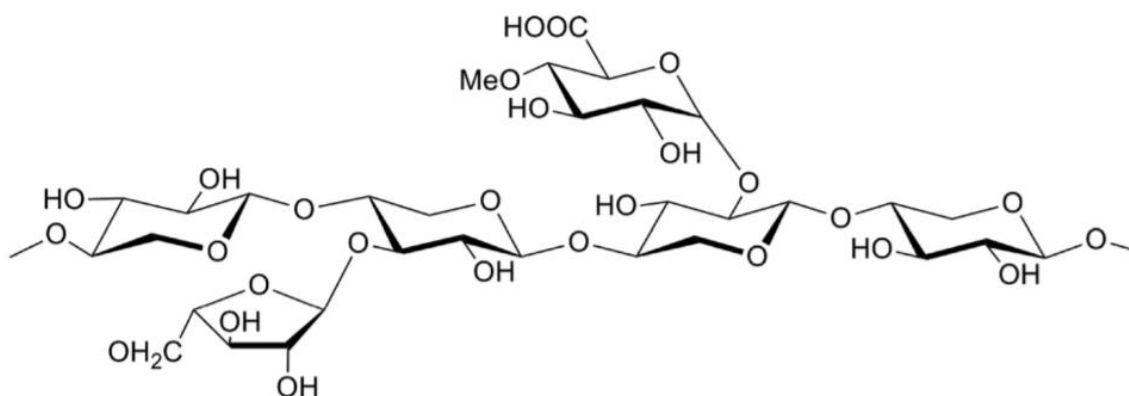
Celulóza je hlavní stavební složkou buněčných stěn rostlin. Tvoří přibližně 33 % veškeré rostlinné hmoty (90 % bavlny a 40–50 % hmotnosti dřeva je celulóza). Během pyrolýzy dochází k rozkladu celulózy při 315–400 °C [22] [28].

Celulóza má velký ekonomický význam: používá se pro výrobu papíru a v textilním průmyslu. Další deriváty celulózy slouží k výrobě lepidla, výbušniny, zahušťovadla pro potraviny a jako povlaky odolné proti vlhkosti [28].

Hemicelulóza

Hemicelulóza, oproti celulóze, má složitější strukturu, viz. Obrázek 4. Jedná se o polysacharid s krátkými postranními řetězci. Je tvořena řadou sacharidů jako jsou pentózy (např. xylóza a arabinóza), hexózy (např. manóza, glukóza a galaktóza) a cukrové kyseliny. Hemicelulóza na rozdíl od celulózy při tepelném rozkladu je mnohem reaktivnější a rozklad nastává při 220–315 °C [23] [24].

Hlavní složkou hemicelulózy v případě zemědělských rostlin je xylan, u měkkého dřeva – glukomannan. Hemicelulóza slouží jako spojení mezi ligninem a fibrily, dodává tak celé struktuře větší tuhost [24].

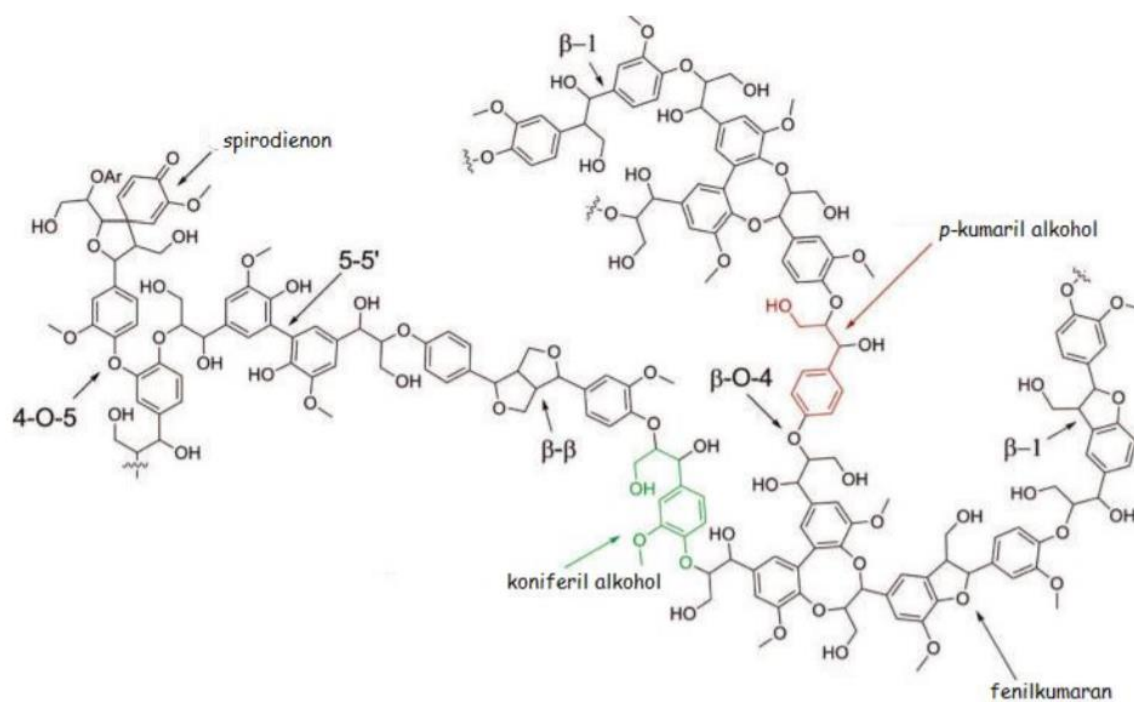


Obrázek 4 Struktura hemicelulózy [26].

Lignin

Lignin je jedním ze tří základních komponentů lignocelulózové biomasy. Jeho prostorová struktura – trojrozměrný amorfní polymer, sestavený ze tří odlišných fenylypropanových jednotek – n-kumarylu, koniferylu a sinapylalkoholu, které drží dohromady různými druhy vazeb, znázorňuje Obrázek 5. Díky přítomnosti velkého množství funkčních skupin teploty termického rozkladu ligninu se pohybují z rozmezí 160 až 900 °C. Hmotnostní zastoupení ligninu v rostlinách se pohybuje mezi 20 až 50 %. V rostlinách lignin slouží jako výplň mezi celulózou a hemicelulózou, která drží lignocelulózou matrici dohromady [22] [24] [27].

Díky své prostorové struktuře je obtížně rozložitelný a je odolný biometanizačnímu rozkladu. Významné vlastnosti ligninu jsou nerozpustnost, odolnost proti mikrobiálnímu napadení a oxidačnímu stresu [23] [24].

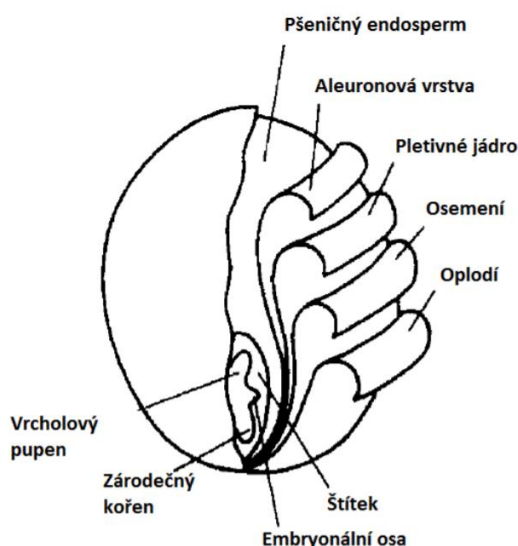


Obrázek 5 Struktura ligninu [27].

2.3.3 Pšeničné otruby

Jedním z perspektivních materiálů pro výrobu biouhlu jsou pšeničné otruby. Obecně jsou produkovány po celém světě ve značných kvantitách. Otruby jsou klasickým zástupcem lignocelulózových materiálů a jsou vedlejším produktem při zpracování obilného zrna na mouku [38].

Zrno se skládá z endospermu, klíčku a obalových vrstev [30].



Obrázek 6 Struktura pšeničného zrna [29].

Endosperm tvoří 84–86 % hmotnosti zrna, složeného hlavně ze škrobu a bílkoviny. Od obalových vrstev je oddělen pomocí aleuronových buněk, obsahujících bílkoviny, minerální

látky, tuky a vitamíny. Endosperm tvoří výživu zárodku a při mletí je podstatou finálního výrobku. Při výživě a krmení je hlavním zdrojem energie a bílkovin [30].

Klíček tvoří nejmenší část zrna. Od endospermu je oddělen pomocí tzv. štítu, který obsahuje do 33 % bílkovin. Klíček je zárodkem nové rostliny, obsahuje řadu živin, jako: jednoduché cukry, bílkoviny, aminokyseliny, vitamíny rozpustné ve vodě (hlavně vitamín B₁), vitamín E a tuk [30].

Obalové vrstvy tvoří od 8 do 14 % hmotnosti zrna. Jeho hlavní funkce je ochrana endospermu a klíčku před vysycháním a mechanickým poškozením. V závislosti na stupni vymletí obsahují různá množství škrobu [30] [38].

Otruby jsou bohaté na minerály, vlákninu, vitamíny. Zastoupení jednotlivých minerálů je charakterizováno pomocí popela, ve kterém se nacházejí sloučeniny Na, Ca, Mg, Si, K, P, Fe, Cl a Al [38].

Otruby jsou využívány především jako složka krmiva pro hospodářské zvířata [30].

2.4 Technologie biocharu

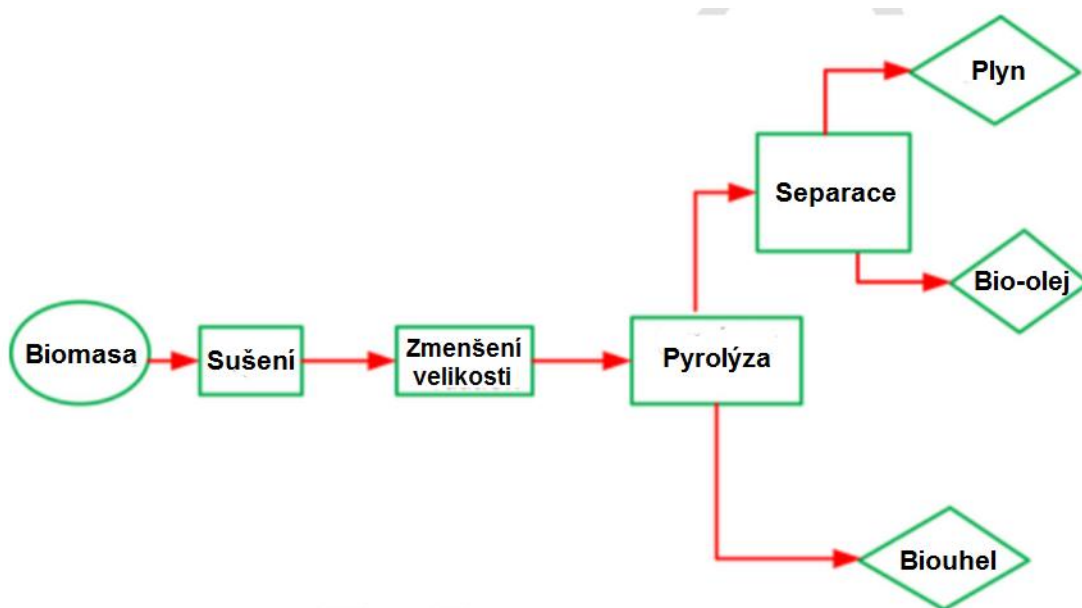
2.4.1 Pyrolýza

Pyrolýza je termochemický proces, který probíhá za nepřístupu vzduchu, při němž dochází k rozkladu biomasy na stabilní nízkomolekulární produkty a tuhý zbytek (biouhel). Teploty pyrolýzy se obvykle pohybují v rozmezí 300–700 °C. [3] [32]. Schematický proces pyrolýzy je popsán na Obrázek 7.

Z technologického hlediska lze pyrolýzní procesy rozdělit dle používaných teplot na tři kategorie:

- Nízkoteplotní (< 500 °C),
- Středněteplotní (500–800 °C),
- Vysokoteplotní (> 800 °C) [35]

K hlavním produktům, vznikajícím během pyrolýzy a nacházejícím své uplatnění v různých odvětvích průmyslu patří polokoks (biouhel), kapalné látky (bio-olej) a pyrolýzní plyn. Vlastnosti a množství výchozích produktů závisí na zvolených podmínkách procesu (teplota, tlak, rychlost ohřevu, doba zdržení produktů v reakčním prostoru atd.) a na zvoleném materiálu. S rostoucí teplotou procesu klesá výtěžek polokoku, ale roste výtěžek prchavých látek. S rostoucí dobou zdržení klesá výtěžek kapalných produktů a mění se jejich složení z důvodu aktivně probíhajících sekundárních reakcí [32] [33].



Obrázek 7 Proces pyrolýzy [3].

Polokoks je velmi reaktivní materiál, který obsahuje velké množství popelovin a je nespékavý. Čerstvě vyrobený polokoks má sklon k samozničení. Při teplotách nad 900 °C polokoks přechází na koks, který už nebude obsahovat žádné těkavé látky. Nachází svoje uplatnění jako adsorbent nebo palivo [32] [33].

Pyrolýzní olej (bio-olej nebo pyrolýzní benzín) představuje směs několika stovek organických látek. Z fyzikálně-chemického hlediska se jedná o nestabilní tmavohnědou kapalinu s ostrým zápachem, s vysokou kyselostí a viskozitou. Význam mají především sloučeniny fenolu, organické kyseliny, furfural a jeho deriváty. Olej lze použít např. k výrobě elektřiny v kogeneračních jednotkách. Zplynováním a Fisher-Tropschovou syntézou lze z kapalného zbytku získat methanol, nebo fermentací ethanol. Po hydrogenaci a rafinaci pyrolýzní olej nachází své uplatnění jako pohonná hmota [32] [33] [34].

Složení pyrolýzního plynu závisí na zvoleném materiálu a teplotě pyrolýzy. Hlavními složkami plynu jsou CH_4 , H_2 , CO_2 a CO . Pyrolýzní plyn ve většině případů je využíván k ohřevu pyrolýzních reaktorů [33].

2.4.2 Druhy pyrolýzy

Pyrolýzní procesy lze rozdělit na základě teplot, doby ohřevu, rychlosti ohřevu a výtěžku produktu na následující druhy (viz. Tabulka 4).

Tabulka 4 Podmínky různých procesů pyrolýzy [3]

Druh pyrolýzy	Teplota [°C]	Doba ohřevu [h]	Rychlost ohřevu [°C/s]	Výtěžek produktů [hm. %]		
				Biouhel	Bio-olej	Plyn
Rychlá pyrolýza	425–600	< 2 s	10–1000	12	75	13
Pomalá pyrolýza	300–550		1–0,8	35	30	35
Zplynování	> 800			10	5	85
Torefakce	450–550	< 2	< 1	75	20	5
Hydrotermální karbonizace	< 200	1–16	< 1			
Flash karbonizace	750–1000	0,5 s	> 1000			

2.4.2.1 Pomalá pyrolýza

Technologický postup pomalé pyrolýzy lze charakterizovat pomalým ohřevem (0,1–0,8 °C/s), mírnými teplotami spalování (od 300 do 550 °C) a dlouhou dobou setrvání biomasy v reaktoru (od 5–30 min do 25–5 hodin). Používá se především k výrobě dřevěného uhlí. Proces probíhá za atmosférického tlaku bez přítomnosti kyslíku [3] [12].

V současné době se dřevěné uhlí vyrábí buď v karbonizačních pecích (hliněné nebo ocelové konstrukce), anebo v retortách. Mezi těmito dvěma způsoby rozdíl spočívá ve způsobu přívodu tepla potřebného pro pyrolýzu. V případě karbonizačních pecí jde o přívod potřebného tepla zevnitř reaktoru, u retort je potřebné teplo dodáváno spalováním odpadního paliva zvenku reaktoru [13].

2.4.2.2 Rychlá pyrolýza

Rychlá pyrolýza patří k nejnovějším metodám přeměny biomasy na produkty v kapalném stavu. Proces se nachází ve fázi vývoje [13].

Z technologického hlediska se jedná o jednoduchý proces s krátkou dobou zahřívání (0,5–2 s) a teplotami ohřevu materiálu 500–600 °C. Vznikají páry a aerosoly, které lze zkondenzovat na kapalinu (bio-olej) o výhřevnosti 16–22 MJ/kg. Kapalinu lze skladovat a upravovat na různé druhy bio-paliva. Výtěžek bio-oleje tvoří do 75 % celkové hmotnosti všech produktů [3] [13].

2.4.2.3 Flash karbonizace

V případě flash pyrolýzy hlavním produktem je bio-olej, který nachází své uplatnění především při zpracování organické hmoty. Vzniklý plyn a biouhel budou přeměněny na teplo, které se spotřebovává v reaktoru. Teplota zahřívání a doba působení závisí na zvoleném typu a vlhkosti suroviny, ale ve většině případů proces probíhá při teplotách 300–600 °C, zvýšeném tlaku (1–2 MPa) a po dobu spalování méně než 30 minut [14] [31].

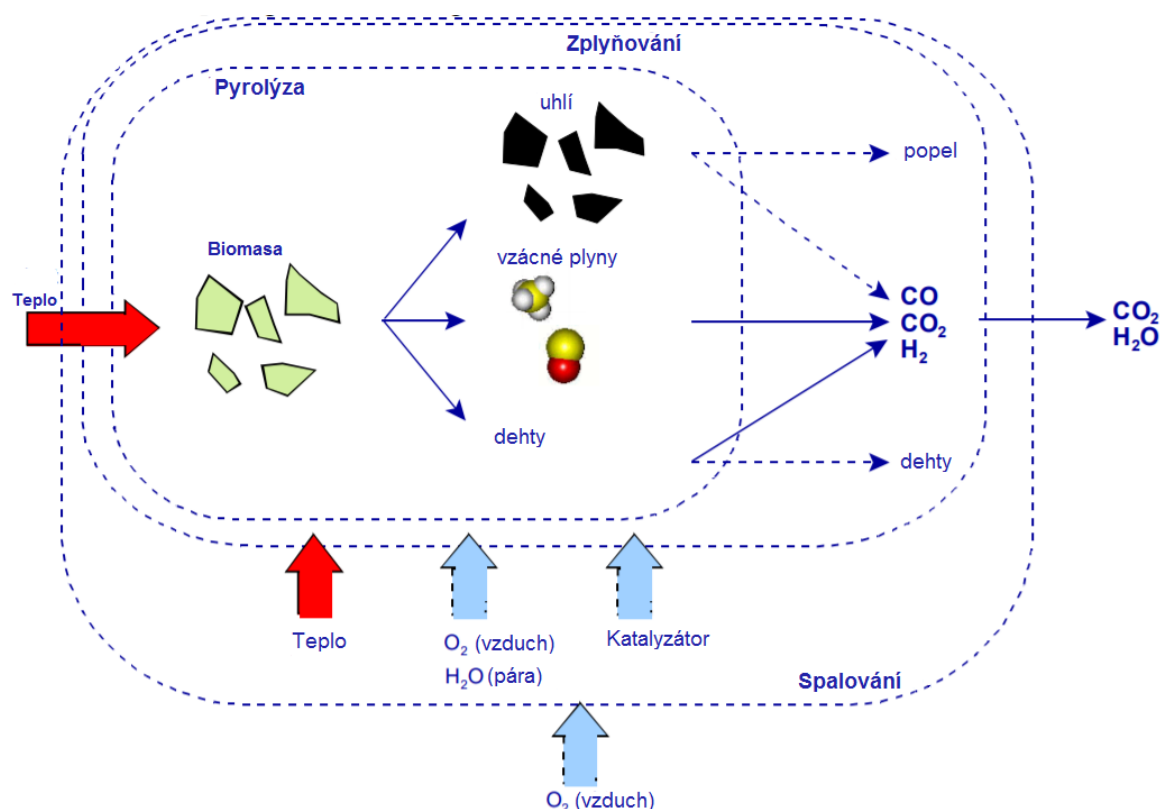
2.4.2.4 Hydrotermální karbonizace (HTC)

Hydrotermální karbonizace je exotermický proces, při němž dochází ke snížení obsahu O₂ a H₂ ve výchozí surovině pomocí dehydrataci a dekarboxylaci. Hlavním rozdílem mokré pyrolýzy od jiných pyrolytických postupů je v tom, že výchozí materiál nesmí být suchý.

Proces přeměny tuhé hmoty probíhá za zvýšené teploty (180–300 °C) a samovolně generovaného tlaku. HTC má řadu výhod, mezi které lze zařadit nízké procesní teploty a jednoduchou proveditelnost. Karbonizovat tímto způsobem lze jak přírodní, tak i syntetické organické látky [15] [16].

2.4.2.5 Zplyňování

Zplyňování lze popsat jako metodu převodu libovolné uhlovodíkové hmoty za plynový produkt. Výsledným produktem je tak zvaný generátorový plyn. Jedná se o směs CO, H₂ a CH₄, která nachází své uplatnění při výrobě amoniaku (výroba pesticidu), methanolu, čistého vodíku a kyseliny octové [17].



Obrázek 8 Schematické znázornění procesu zplyňování [18].

Zplyňování je komplexní proces, který zahrnuje čtyři jednoduché pochody: sušení, pyrolýzu, redukci a oxidaci. Schematický průběh daného procesu je uveden na obrázku 8 (Obrázek 8) [19].

Ke zplyňování biomasy v současné době se nejčastěji používají sesuvný a fluidní generátory. V závislosti na zvoleném druhu generátoru celý proces bude probíhat postupně (sesuvný generátor), nebo souběžně (fluidní generátor) [19].

2.4.3 Děje probíhající při pyrolýze

Během zahřívání prochází materiál několika stádiem, která jsou typická pro určité teplotní rozmezí. Za teploty pod 150 °C dochází k odpaření vody, desorpci adsorbovaných plynů (jde především o CO₂, CH₄, C₂H₆, N₂, O₂). V této fázi může dojít k uvolnění malého množství těkavých uhlovodíků. Při teplotách od 200 do 300 °C začíná rozklad organické hmoty, kdy se

odštěpuje CO₂, CO a H₂S. Při 300–500 °C dojde k intenzivnímu uvolňování dehtových par, uvolňuje se CH₄ a vyšší uhlovodíky. Za teploty nad 500 °C se ustálí vývoj dehtových par a vznikne pyrolýzní uhlík (polokoks). Při teplotách vyšších než 600 °C nedochází ke vzniku dehtových látek a polokoks se přemění na koks [32] [33].

Teplenému rozkladu nejnáze podléhají látky, obsahující ve svých molekulách atomy síry, dusíku a kyslíku, čímž dochází ke vzniku oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, amoniaku, sulfanu, pyrolýzní vody a dalších produktů [32].

Během pyrolýzy dochází k dalším chemickým reakcím, jako je např.: štěpení, polymerace, kondenzace, polykondenzace, cyklizace, izomerace, hydrogenace a dehydrogenace (více Tabulka 5 **Error! Reference source not found.**) [32].

Tabulka 5 Pyrolýza organického materiálu v závislosti na teplotě [35]

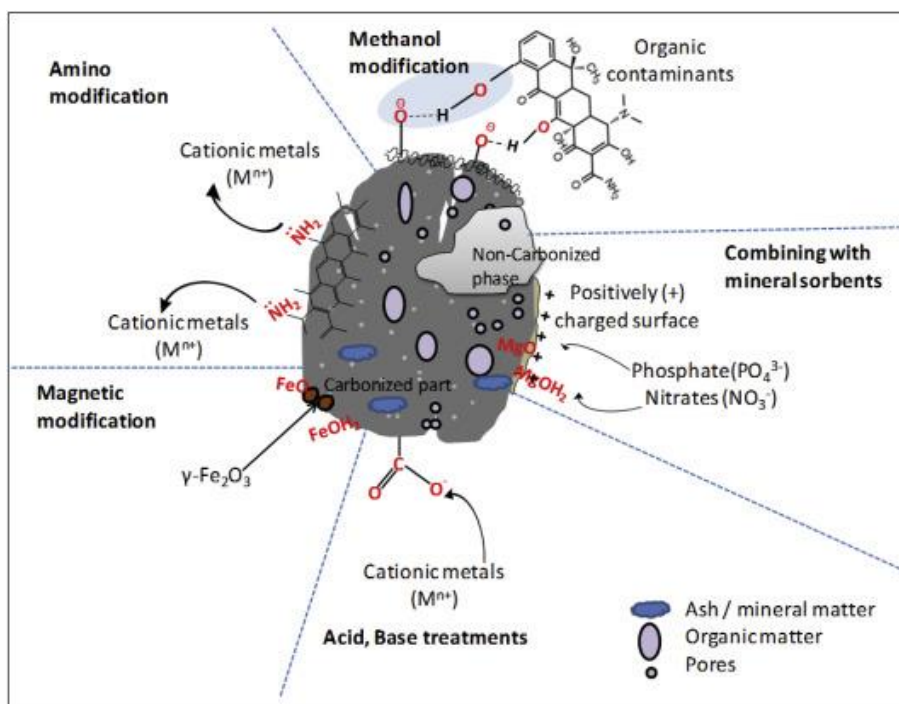
Teplota [°C]	Chemická reakce
100–200	Termické sušení, fyzikální odštěpení vody
250	Deoxidace, desulfurace, odštěpení vázané vody a oxidu uhličitého, depolymerace, začátek odštěpení sulfanu
340	Štěpení alifatických uhlovodíků, vznik metanu a jiných alifatických uhlovodíků
380	Karbonizační fáze, koncentrování uhlíku do pyrolytického zbytku
400	Štěpení vazeb uhlík – kyslík, uhlík – dusík
400–600	Přeměna bitumenových složek na pyrolýzní olej a dehet
600	Krakování bitumenových složek na teplotně stálé produkty – plynné uhlovodíky s krátkým řetězcem, vznik aromátů (benzenové deriváty)
nad 600	Dimerizace olefinů (ethylen) na α-butylen, dehydrogenace na butadien, reakce etyleny na cyklohexan, termická aromatizace na benzen a výševroucí aromáty.

2.5 Aktivace biouhlu

Většina výzkumu uvádí, že biochar je univerzálním sorbentem pro odstranění řady nežádoucích a toxických látek z vody a půdy, nicméně jeho účinnost ve většině případů je mnohem nižší, než u jiných uvedených na trh sorbentů [3].

Veškeré metody, které lze použít k úpravě struktury a povrchu biocharu je možné rozdělit do tří skupin: mechanické (mletí), chemické (oxidace, redukce, sulfonace) a fyzikální. Aktivace se provádí jak při samotné pyrolýze, tak i po jejím provedení [3].

Při samotné pyrolýze jde o aplikaci acido katalyzátoru (kyselina sírová, citronová), bazického katalyzátoru (KOH) nebo solí kovů. Tyto soli se po proběhlé pyrolýze v produktu mohou chovat jako nanočástice nebo způsobovat zmagnetizování biouhlí. Po pyrolýze se provádí nejprve fyzikální modifikace a následně chemická jako např. oxidace, aminace, sulfonace a esterifikace [3]. viz. Obrázek 9



Obrázek 9 Možné modifikace biocharu [20].

2.5.1 Chemická aktivace biouhlu

Chemická modifikace biouhlu se hlavně provádí pomocí kyselin nebo zásad. Kromě nich k úpravě povrchových funkčních skupin se používá peroxid vodíku (H_2O_2), manganistan draselný (KMnO_4), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ a ozon (O_3) [20].

Za účelem zvýšení množství kyselých skupin na povrchu a úpravy porézní struktury biocharu se provádí tzv. praní biouhlu se silnými kyselinami (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) [20].

K aktivaci biocharu se používá také řada dalších minerálních kyselin jako HNO_3 , H_2SO_4 a HCl . Bylo prokázáno, že HNO_3 způsobuje degradaci mikroporézní stěny, což vede ke zmenšení celkového povrchu. Podobný efekt má i kyselina sírová – její použití vede ke snížení poréznosti biouhlu od 10 % do 40 % [20].

Aktivace pomocí KOH

Aktivizace pomocí hydroxidu draselného (KOH) a hydroxidu sodného (NaOH) poskytuje biochar s větší plochou povrchu [20].

Pomocí chemické modifikace lze zlepšit sorpční vlastnosti biocharu takovým způsobem, aby takto upravený produkt našel své uplatnění při odstraňování nečistot a těžkých kovů z vody, nebo jako sorbent v kontaminované půdě [20].

Pochopení mechanismu aktivace povrchu je rozhodujícím faktorem pro efektivnější použití biomasy a biocharu [36].

Mezi různorodými aktivátory (jako např. KOH , H_3PO_4 , ZnCl_2 , H_2O atd.) KOH je nejvíce perspektivním díky své mírné aktivační teplotě, vysokému výtěžku biouhlu a vysoce vyvinuté mikroporézní struktuře s ultra vysokou specifickou povrchovou plochou (dosahující $3000 \text{ m}^2/\text{g}$) [36].

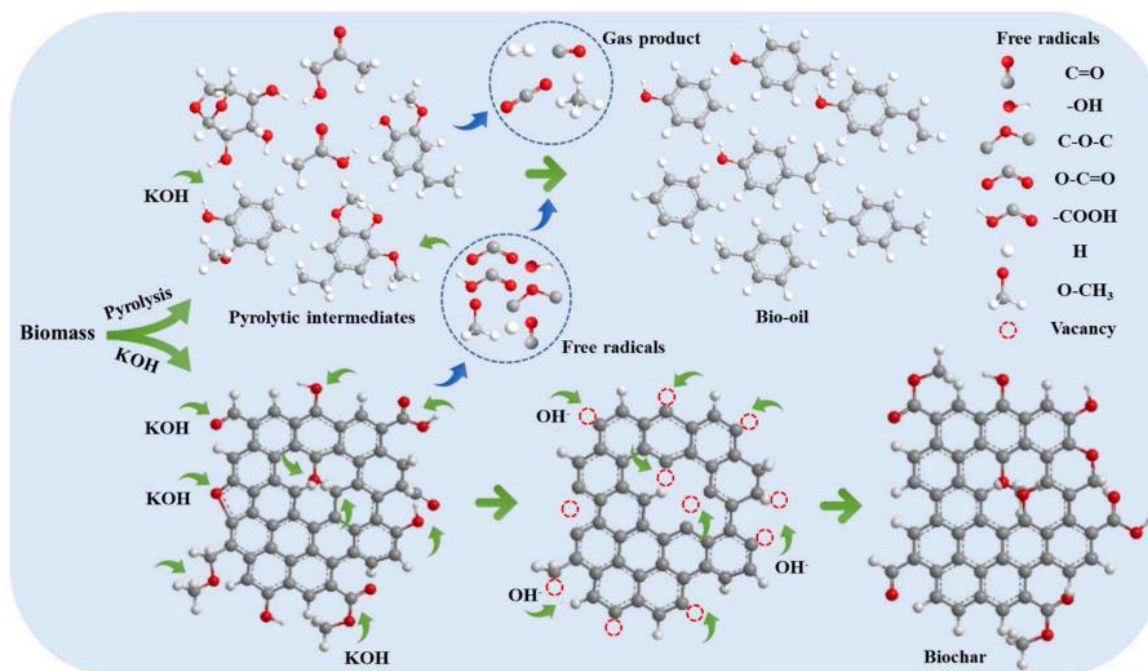
Mechanismus aktivace lze shrnout do následujících kroků:

- 1) uhlíkové fragmenty reagují se zvolený aktivátor (např. KOH, K_2CO_3 , K_2O) prostřednictvím oxidačně-redukční reakce.
- 2) vzniklé plynové produkty dále reagují s uhlíkem.
- 3) aktivátor proniká do uhlíkové mřížky a rozšiřuje ji [36].

KOH reaguje také s O-skupinami na povrchu biouhlu za vzniku nových fragmentů– tj. $C=O$, $-OH$, $C-O$, $O-C=O$ a $-COOH$. Tyto reakce mají za následek nejenom zvýšení obsahu kyslíku v biouhlu, ale i nárůst měrného povrchu a objemů pórů [36].

Chemická reakce mezi aktivními skupinami obsahujícími kyslík a KOH v důsledku vyšší reakční aktivity je mnohem silnější, než reakce mezi uhlíkem a KOH [36].

Mechanismus reakce KOH s biocharém je znázorněn na Obrázek 10 [36].



Obrázek 10 Mechanismus aktivace povrchu biocharu pomocí KOH [36].

Aktivace pomocí $ZnCl_2$

Chlorid zinečnatý je dalším aktivátorem, který se používá ke zvětšení specifického povrchu biocharu. Jeho mechanismus je podobný jako s KOH: kapalný chlorid zinečnatý proniká do uhlíkové matrice za vzniku nových pórů. Reakce mezi uhlíkovými atomy a aktivátorem probíhá v mezivrstvě uhlíku. Aplikace $ZnCl_2$ vede tedy ke zvýšení obsahu uhlíku prostřednictvím tvorby nových aromatických struktur [47].

2.5.2 Fyzikální aktivace biouhlu

Fyzikální metody modifikace jsou mnohem jednodušší a levnější na provedení než metody chemické modifikace. Jejich hlavní nevýhodou je menší účinnost [20].

K aktivaci biocharu touto metodou se používají činidla jako CO_2 , vodní pára a vzduch [20].

Pomocí tzv. aktivaci vodní párou biochar lze vylepšit na úroveň aktivního biouhlu s vylepšeným specifickým povrchem. Proces probíhá následujícím způsobem. Počáteční pyrolýzu (při mírných teplotách 400–800 °C, bez přístupu kyslíku) je potřeba doplnit druhým stupněm, ve kterém je vzniklý biochar podroben částečnému zplynování párou. Dochází k částečnému odstranění těkavých látek a vzniku krystalického uhlíku v biocharu [20].

Modifikace vysoce ohřátým CO₂ výrazně zvyšuje pórovitost biouhlí [20].

2.5.3 Modifikace pomocí minerálních sorbentů

Novým způsobem úpravy biocharu je tzv. impregnace pomocí minerálních látek. Společným principem všech metod, patřících do této skupiny, je buď smíšení biocharu se zvoleným minerálem, anebo zavedení minerálu na povrch biocharu [20].

2.5.4 Magnetická modifikace

Biochar má potenciál jako sorbent pro čištění odpadních vod. Nicméně práškový biouhel lze jen ztěžka oddělit od vodní matrice. Proto byla provedena řada pokusů s cílem získat sorbent biocharu za lepší separace částic [20].

2.6 Možnosti aplikace biocharu

V současné době biochar nachází své uplatnění v zemědělství, jako přídavek do půdy pro zlepšení jejích vlastností: zvýšení retence vody, zlepšení pH půdy, zvýšení kapacity výměny iontů v půdě, zlepšení fyzikálních vlastností půdy, podpora mykorrhizických hub a změně půdních mikrobiálních populací a funkcí. Přídavek biouhlu do půdy stimuluje klíčové rhizobiální mikroorganismy, což vede k podpoře růstu rostlin a resistenci vůči biotickým stresům [1].

Díky své pórovité struktuře biouhel nachází svoje uplatnění jako adsorbent celé škály organických a anorganických látek, které mohou mít negativní vliv na životní prostředí. Jde především o kovové ionty chromu, olova, uranu, zinku, mědi, pesticidy, farmaceutické produkty jako např. isobrufen, tetracyklin, acetaminofenon, aspirin, různé toxické průmyslové látky, výbušniny apod. V porovnání s aktivním uhlím je biochar mnohem efektivnější, levnější a dostupnější sorbent [3] [4] [31].

Jako katalyzátor biouhel se používá při výrobě biopaliva a bio-olejů [39].

Vysoká odolnost biouhlu může částečně vyřešit potřebu snížení emisí CO₂. Další možnost jeho aplikace je heterogenní katalyzátor s širokým spektrem aplikací (superkapacitátor, Li-baterie) [3].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie, materiály a přístroje

3.1.1 Chemikálie

67 % HNO_3

30 % H_2O_2

CaCl_2 (bezvodý)

destilovaná voda

0,5 M HCl

KOH

ZnCl_2

3.1.2 Technické plyny

N_2

Ar

3.1.3 Přístroje

analytické váhy – 224i-1S Entris (Sartorius)

běžné laboratorní sklo a vybavení

elementární analyzátor – EA3100 (Eurovector)

konduktometr – S30 SevenEasy (Mettler Toledo)

mikrovlnový rozkladný systém – MLS 1200 Mega (Milestone)

předvážky – S-4002 (Denver Instrument)

pH metr – S20 SevenEasy (Mettler Toledo)

třepačka – GFL 3006 (NaturTech)

skenovací elektronický mikroskop – EVO LS10 (Carl Zeiss)

vakuová pec

zařízení pro BET analýzu – NOVA 2200e (Quantachrome)

zařízení pro FTIR – Nicolet 1S50 (Thermo Fisher Scientific)

zařízení pro ICP-OES – Ultima 2 (HORIBA Jobin Yvon)

3.1.4 Vzorky otrub

Vzorky otrub, které byly použity v experimentální části diplomové práce pro přípravu biouhlu, byly otruby z Mlýny J. Voženílek, spol. s r.o., Předměřice nad Labem.

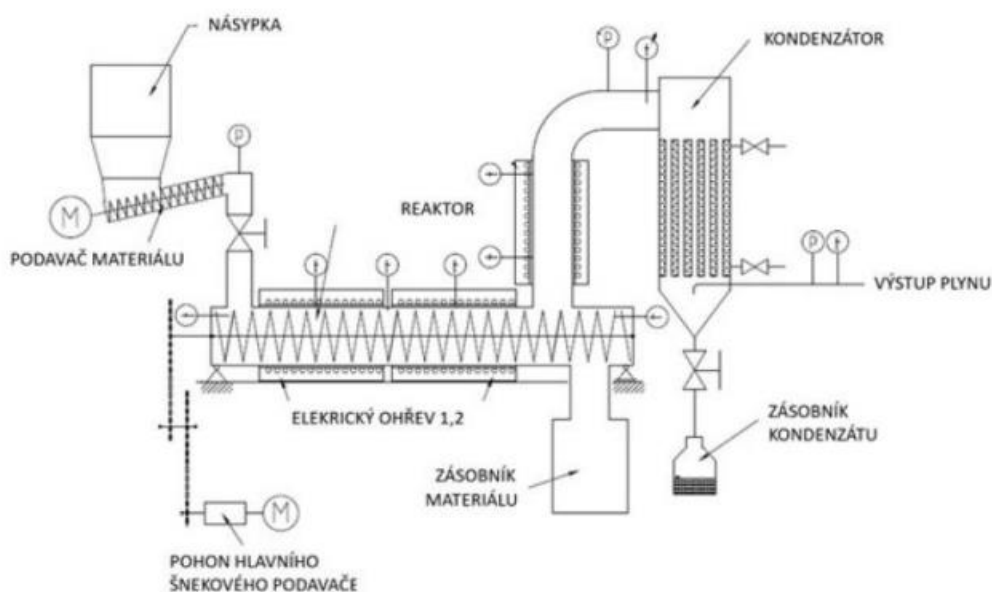
3.2 Postup práce

3.2.1 Pyrolýza otrub

Pyrolýza pšeničných otrub byla realizována v poloprovozní pyrolýzní jednotce při 300 a 600 °C. Toto nastavení teplotní degradace biomasy lze definovat jako pomalou torifikaci (300 °C) a vysokoteplotní pyrolýzu (600 °C). Cílem bylo provést základní ověření laboratorní technologie na kontinuální, poloprovozní zařízení, získat materiál, zhodnotit způsoby dávkování většího množství otrub a spočítat základní bilanci procesu.

Torifikace byla provedena za následujících podmínek. Celá vsázka cca 45 kg byla rozdělena do tří vsázek. Vsázka byla následně vložena do zásobníku jednotky. Před procesem torifikace byla jednotka nahřata na procesní teplotu 300 °C. Po dosažení procesní teploty byl reaktor i zásobník propláchnut inertizačním plynem. V průběhu celého procesu byl vpouštěn inertizační plyn o průtoku cca 5 l/min do reaktoru.

Následně bylo palivo dávkováno podávacím šnekem do předeřátého reaktoru. Doba zdržení v reaktoru byla 1 h. V pravidelných intervalech byla odebírána kapalina z chladiče. Tuhý zbytek byl během jednoho testu shromažďován v nádobě pro tuhý zbytek pod reaktorem. Plyn byl spalován pomocí hořáku. Po skončení samotného testu byla stanovena hmotnost jednotlivých produktů. Pyrolýza při 600 °C probíhala identickým způsobem, pouze se změnou teploty na 600 °C. Schéma pyrolýzní jednotky je zobrazeno na obrázku, viz. Obrázek 11.



Obrázek 11 Schéma pyrolýzní jednotky [51].

3.2.2 Aktivace povrchu biouhlí

Pro aktivaci povrchu biocharu byly připravené aktivační roztoky KOH a ZnCl_2 rozpuštěním 40 g látky v 80 ml destilované vody. Do roztoku bylo přidáno 40 g pyrolyzovaného biouhlí. Takto připravená suspenze byla míchána pomocí vrtulového míchadla při laboratorní teplotě po dobu 2 h.

Následně suspenze byla převedena do žíhacích misek a sušena v sušárně při 90 °C během 72 h. Po vysušení byl materiál žíhán v peci v inertní atmosféře (N_2) po dobu 1 h při 600 °C (rychlost ohřevu 3 °C/min). Dále materiál byl promýván nejprve 100 ml vroucí 3% HCl, a pak 2 x 200 ml

destilovanou vodou. Na závěr materiál byl vysušen do konstantní hmotnosti v sušárně při 90 °C.

3.2.3 Stanovení měrného povrchu BET analýzou

Pro stanovení měrného povrchu aktivovaného biocharu byl použit standardní postup BET sorpční analýzy. Analýza byla provedena na zařízení NOVA 2200 e (Quantachrome). Parametry analýzy jsou uvedeny v tabulce, viz. Tabulka 6.

Tabulka 6 Parametry BET sorpční analýzy

Teplota odplynění (°C)	300
Čas odplynění (h)	20
Teplota adsorpce (°C)	−195,85
Adsorpční plyn	N ₂
Čas analýzy (h)	2

3.2.4 Měření pH aktivovaného biocharu

Postup měření pH je definován certifikátem EBC. Vzorek biouhlu byl rozpuštěn v 0,01 M CaCl₂ v hmotnostním poměru 1:5. Vzniklý roztok byl třepán na třepačce po dobu 1 h při frekvenci pohybu 150 otáček za minutu a následně přefiltrován přes stříkačkový filtr 0,45 µm.

3.2.5 Studium povrchu biouhlu pomocí SEM

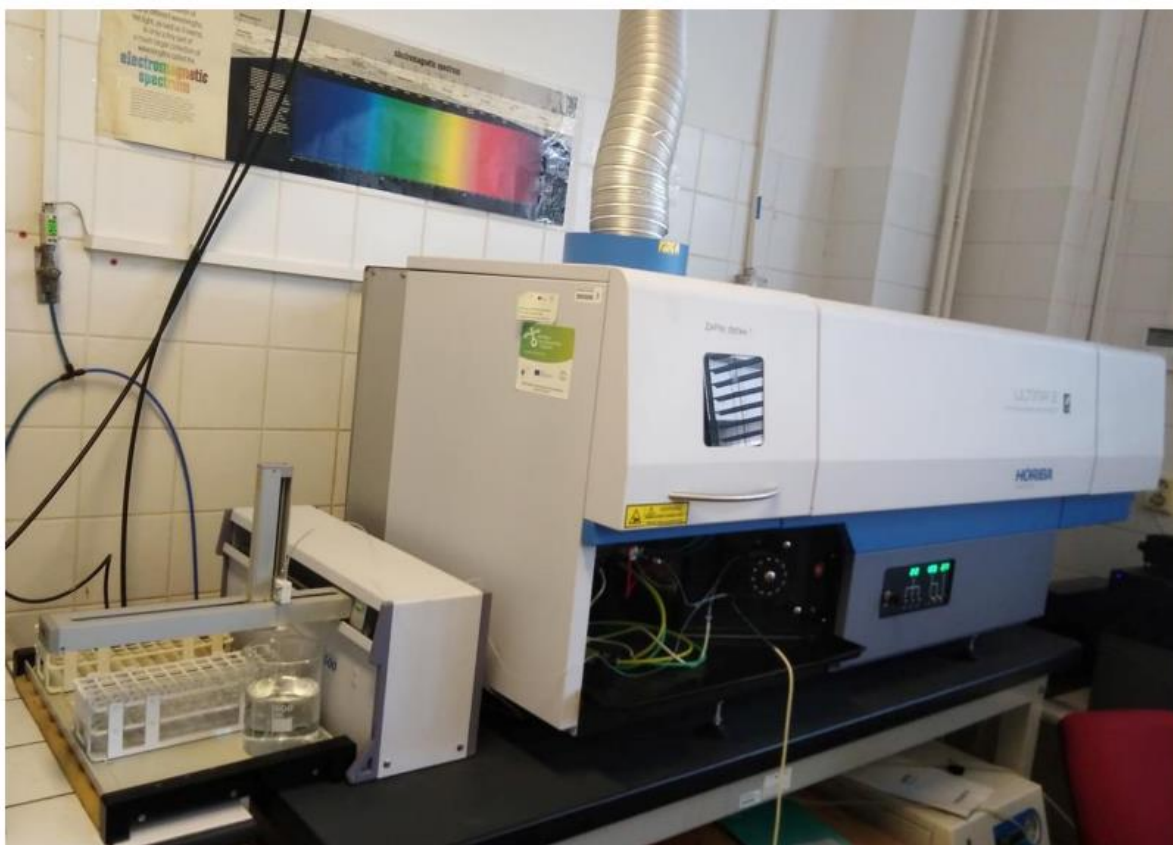
Vzorky biouhlu získané po pyrolýze a aktivaci povrchu byly podrobeny SEM mikroskopii. S pomocí skenovacího elektronového mikroskopu byly pořízeny snímky povrchu biouhlu se zvětšením 500x, 1000x a 2000x.

3.2.6 Studium složení biouhlu pomocí FTIR

FTIR spektrometrie byla použita pro charakterizaci připravených vzorků. Analýza byla provedena na Nicolet IS50. Vzorky byly ředěny vysušeným KBr. Každé naměřené spektrum bylo vytvořeno z průměru 512 skenů při rozlišení 4.

3.2.7 Prvková analýza aktivovaného biouhlu

Analýza vybraných prvků byla provedena metodou ICP-OES. Před analýzou vzorky biouhlu byly upraveny mikrovlnným rozkladem na mokré cestě. K 100 mg vzorku biouhlu byla přidána směs 67 % kyseliny dusičné a 30 % peroxidu vodíku v poměru 5:1. Připravená suspenze byla vložena do mikrovlnového rozkladného systému MLS 1200 (Mega Milestone). Rozklad proběhl za podmínek uvedených v Tabulka 7.



Obrázek 12 Přístroj pro ICP-OES

Po rozkladu vzorky byly převedeny do 25 ml odměrných baněk a doplněny destilovanou vodou po rysku. Před prvkovou analýzou vzorky byly přefiltrovány přes stříkačkový filtr 0,45 μm .

Tabulka 7 Program mikrovlnového rozkladu

Krok	Čas (min)	Výkon (W)
1	2	250
2	2	0
3	6	200
4	5	400
5	5	600

Zastoupení anorganických prvků ve vzorcích bylo stanoveno pomocí metody ICP-OES s využitím přístroje Ultima 2 (Obrázek 12). Kalibrační křivka pro makroprvky byla sestavena ze 4 bodů: 0 mg/l, 10 mg/l, 25 mg/l a 50 mg/l. Pro mikroprvky byla také sestavena kalibrační křivka o koncentracích: 0 mg/l, 0,25 mg/l, 0,5 mg/l a 1 mg/l.

Tabulka 8 Seznam makroprvků a příslušných vlnových délek

Prvek	Vlnová délka (nm)
Ca	393,366
K	766,49
Mg	285,213
Na	588,995
P	214,914

Tabulka 9 Seznam mikroprvků a příslušných vlnových délek

Prvek	Vlnová délka (nm)
Al	396,152
Cd	214,438
Co	228,616
Cr	205,552
Cu	327,396
Fe	259,940
Mn	257,610
Ni	221,647
Pb	220,350
Zn	206,191

Tabulka 10 Parametry ICP-OES analýzy

Stanovovaná skupina	Makroprvky	Mikroprvky
Příkon (W)	1100	1300
Otáčky pumpy (ot/min)	15	16
Zmlžovač – typ	Koncentrický, Meinhard	Koncentrický, Meinhard
Zmlžovač – průtok (ml/min)	0,83	0,83
Zmlžovač – tlak (bar)	2,98	2,98
Mlžná komora	Cyklonová, radiální	Cyklonová, radiální
Mřížka	2400 vrypů	2400 vrypů
Detektor	Fotonásobič	Fotonásobič
Plazmový plyn (l/min)	14,0	14,0
Pomocný plyn (l/min)	0,2	0,2
Stínící plyn (l/min)	0,8	0,2

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Základní charakteristika vyrobeného biouhlu

Byly připraveny dva druhy biouhlu z pšeničných otrub – při teplotě 300 a 600 °C. Pyrolýza byla provedena v peci s elektrickým ohřevem pod dusíkovou atmosférou. Produktem torifikace a pyrolýzy pšeničných otrub byla pyrolýzní kapalina, plny a samotný biouhel. Hmotnostní bilance celého procesu je uvedena v Tabulka 11. Vyrobený biouhel je prezentován na obrázku 13.

Tabulka 11 Hmotnostní bilance výroby biouhlu

	Kapalina (% _{hm})	Plyn (% _{hm})	Biouhel (% _{hm})
Torifikace	34,68	15,61	49,68
Pyrolýza	31,66	47,37	20,96



Obrázek 13 Torifikovaný a pyrolyzovaný materiál

Pyrolýzní teplota měla zásadní vliv na výtěžnost procesu z hlediska produkce biouhlu. Z dat v Tabulka 11 vyplývá, že s rostoucí teplotou signifikantně klesá množství vyprodukovaného pevného materiálu. Pokles výtěžku je přímo propojen s termálním rozkladem biomasy, při němž dochází k přeměně původní struktury na nízkomolekulární organické látky a plyny. Rajapaksha a kolektiv (2014) po torefikaci a pyrolýze čajového odpadu zaznamenali výtěžnost 55,82 % (při 300 °C) a 22,35 % (při 700 °C) [55]. K určitému poklesu výtěžnosti také může u velkých pyrolýzních jednotek docházet během transportu biomasy skrze zařízení. Větší pyrolýzní jednotky je také obtížnější kompletně zbavit kyslíku. Část biomasy se tak může oxidovat a odcházet v plynné formě.

Vyrobený biouhel obsahuje jak stabilní, tak i labilní komponenty. Mezi ně patří uhlík, těkavé látky (tzv. dehty), minerální látky (popel) a voda. Výsledky chemického složení biouhlu jsou představeny v Tabulka 12.

Tabulka 12 Souhrn základních chemických charakteristik vyrobeného biouhlu

Parametr	Jednotka	Pyrolýzní teplota	
		300 °C	600 °C
C	%	$30,55 \pm 0,2$	$34,05 \pm 0,055$
H	%	$4,75 \pm 0,35$	$0,865 \pm 0,04$
N	%	$2,7 \pm 0,065$	$1,92 \pm 0,05$
H/C	%	0,0775	0,0125
Popel	%	$7,3 \pm 0,2$	$12,2 \pm 0,3$
Vlhkost	%	$1,25 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
Al	µg/g	$0,007 \pm 0,0015$	$0,0095 \pm 0,004$
Fe	µg/g	$0,1355 \pm 0,016$	$0,25 \pm 0,045$
Ca	µg/g	$1,25 \pm 0,06$	$2,15 \pm 1,2$
K	µg/g	$12,55 \pm 0,05$	$20,05 \pm 2,1$
Mg	µg/g	$4,01 \pm 0,075$	$8,2 \pm 1,3$
Na	µg/g	$0,2225 \pm 0,0035$	$0,3 \pm 0,05$
P	µg/g	$12,75 \pm 0,25$	$40,1 \pm 0,9$
Cd	µg/g	< DL	< DL
Co	µg/g	< DL	< DL
Cr	µg/g	< DL	< DL
Cu	µg/g	$0,006 \pm 0,0005$	$0,01 \pm 0,01$
Mn	µg/g	$0,111 \pm 0,0015$	$0,17 \pm 0,065$
Ni	µg/g	< DL	< DL
Pb	µg/g	< DL	< DL
Zn	µg/g	$0,084 \pm 0,0025$	$0,135 \pm 0,03$

Z dat vyplývá, že základní chemické složení se mění v závislosti na zvolené pyrolýzní teplotě. Během pyrolýzy dochází k nárůstu obsahu uhlíku. Literatura uvádí, že zastoupení uhlíku je přímo závislé nejen na výchozím materiálu pro výrobu biocharu, ale i na zvolené teplotě pyrolýzy [3] [4]. Biouhel vyrobený při 300 °C obsahuje $30,55 \pm 0,2$ % uhlíku. Při 600 °C obsah uhlíku narůstá na hodnotu $34,05 \pm 0,055$ %.

Stabilitu získaného materiálu definuje poměr H/C. Dle EBC certifikátu tento poměr musí být alespoň 0,7. Jestli hodnota přesahuje daný limit, jde o tzv. nepyrolytický biouhel nebo o nedostatečnou pyrolýzu materiálu. V případě torefikovaného biocharu hodnota H/C je 0,0775. Ve vysokoteplotním biouhlu poměr H/C odpovídá 0,0125, což je docela nízká hodnota. Oba vyrobené biouhelné produkty splňují požadavek na efektivně provedenou karbonizaci.

Obsah popelu narůstá se zvyšující se pyrolýzní teplotou. S tímto přímo souvisí i nárůst koncentrace jednotlivých netěkavých prvků. Evropský certifikát uvádí požadavky na prvkové složení biouhlu. Tento certifikát se zaměřuje na skupinu prvků významných pro výživu rostlin – N, P, Fe, K, Mg a Ca.

Dusík hraje významnou roli ve výživě rostlin. V biouhlu je dusík zastoupen především v minerální formě, která vykazuje nízkou dostupnost než dusík v organické formě. V připravených vzorcích byl dusík nejvíce zastoupen v torefikovaném biouhlu – $2,7 \pm 0,065$ %. Pro srovnání biouhel vyrobený z ořechového dřeva pyrolyzovaný při 450 °C obsahuje 0,17 % dusíku, a v biouhlu z cukrové třtiny pyrolyzovaný při 600 °C je obsah tohoto prvku 0,92 % [40].

Biouhel z pšeničných otrub je charakteristický vysokým podílem fosforu ve srovnání s jinými druhy biocharu ($40,1 \pm 0,9$). Dle literatury biouhel vyrobený z tvrdého dřeva, kukuřičné slámy obsahuje fosfor v koncentraci od 0,59 do 2,51 mg/kg [41]. Dalším charakteristickým znakem biouhlu z pšeničných otrub je relativně vysoký obsah draslíku. Obsah draslíku v připravených vzorcích je vyšší, než u biouhlí připraveného z lignocelulózového materiálu (např. z měkkého dřeva 0,52 – 3,03 mg/g) [41] [42].

Vápník je dalším makroprvkem v biouhlu. Obsah vápníku v připravených vzorcích je srovnatelný s jeho množstvím v biouhlu z měkkého dřeva 1,49–5,85 mg/g. Vyšší zastoupení je běžné u biouhlu z tvrdého eukalyptového dřeva 8,85–14,49 mg/g [42].

Kromě nutričně významných elementů certifikát EBC uvádí požadavky na obsah potenciálně toxických prvků jako jsou Hg, Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr a As. Z hlediska obsahu těchto kovů, biouhel splňuje kritéria pro využití jak v oblasti zemědělství a krmiv, tak i v průmyslu.

4.2 Vliv aktivace na specifický povrch a objem pórů

Měrný povrch je jedním ze základních parametrů, který Evropský Biouhelný Certifikát vyžaduje k charakterizaci pyrolyzovaného materiálu. S tímto jsou spojeny další vlastnosti biouhlu, mezi kterými jsou schopnost zadržovat vodu, KVK, hustota a mechanická stabilita. Měrný povrch aktivovaných vzorků byl stanoven pomocí BET sorpční analýzy (viz. kapitola 3.2.3). Výsledky jsou prezentované v Tabulka 13.

Tabulka 13 Výsledky BET analýzy

Vzorek	Specifický povrch (m ² /g)	Objem pórů (cm ³ /g)
300 °C	0,6	$6,7 \cdot 10^{-4}$
600 °C	5,7	0,9
300 °C KOH	458,7	108,75
600 °C KOH	18,7	4,65
300 °C ZnCl ₂	959,5	234,225
600 °C ZnCl ₂	10,7	2,7

Z naměřených dat vyplývá, že při vyšších teplotách vzniká biouhlí s vyšším měrným povrchem. Objem pórů zásadně narostl při pyrolýze. Měrný povrch a objem pórů biocharu z pšeničných otrub mají velmi malé hodnoty na rozdíl od biouhlu vyrobeného z eukalyptu nebo z palmové kůry [43].

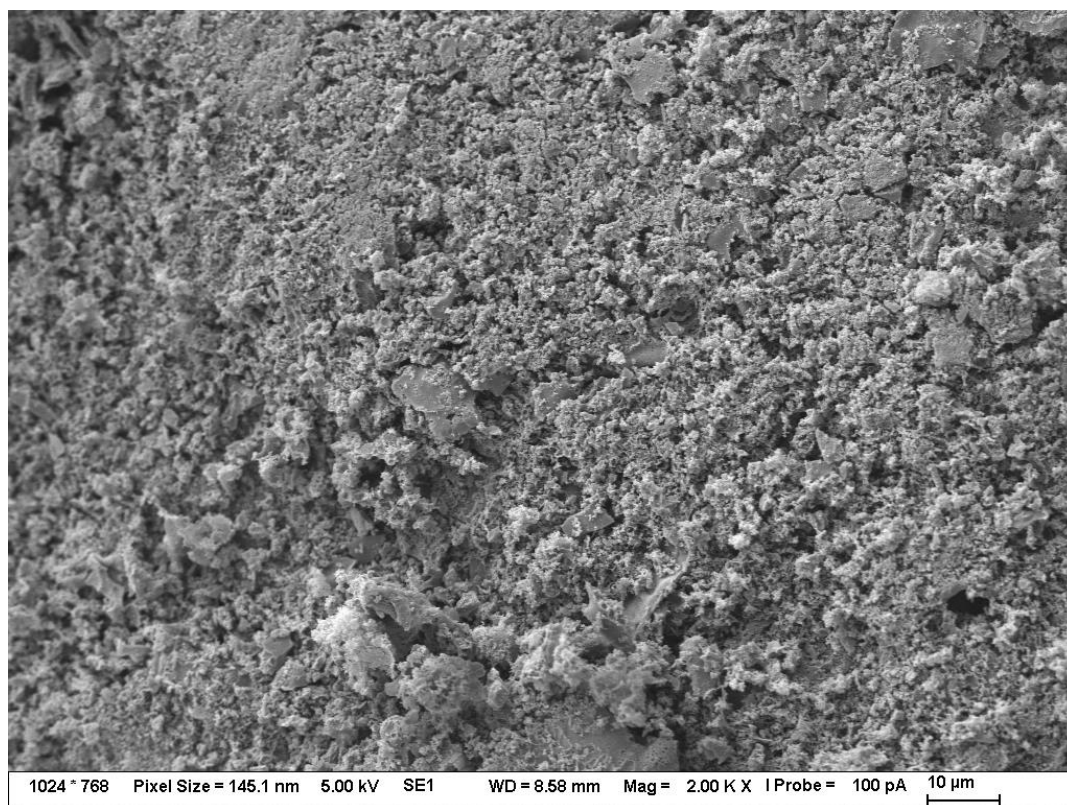
Aktivací KOH došlo k signifikantnímu nárůstu specifického povrchu a objemu pórů v biouhlu. Tento jev lze pozorovat u obou typů aktivovaných materiálů. Při aktivaci pyrolyzovaného biouhlu z pšeničných otrub nedošlo k natolik markantnímu nárůstu povrchu (18,65 m²/g) jako v případě biouhlu torifikovaného (458,6 m²/g). Pyrolyzovaný materiál má již velice stabilní uhlíkovou strukturu a již neobsahuje větší množství reaktivních funkčních skupin. Během aktivace pomocí KOH docházelo ve struktuře biouhlu k přeměnám, které lze spojit s procesy jako je oxidačně-redukční reakce. KOH nejprve reagoval s aktivními sloučeninami na povrchu biouhlu obsahujícími kyslík (C=O, –OH, C–O, O–C=O a –COOH) za vzniku volných radikálů (C=O, –OH, C–O, O–C=O, –COOH, H a –O–CH₃) a volných míst. Mezitím část KOH reaguje s vazbou C–H, což vede k uvolnění velkého množství vodíkových protonů za vzniku dalších volných míst na povrchu biocharu. Následně OH– z KOH vstupuje to těchto volných míst za vzniku nových skupin obsahujících kyslík [36].

Celá řada výzkumných týmů studovala možnost chemické aktivace pomocí KOH a to u různých druhů materiálů. Pei Liu a kolektiv (2012) provedli aktivaci biouhlu z rýžových slupku pomocí KOH. Podobně jak je prezentováno v této diplomové práci došli k závěru, že použitím tohoto aktivačního činidla lze zásadně navýšit specifický povrch biouhlu ($117,8 \text{ m}^2/\text{g}$) [44]. Pro asijskou oblast je velmi časté zpracování bambusu na biouhel. Wei Chen a kolektiv (2016) provedli výzkum ohledně aktivace biouhlu z bambusu pomocí KOH. Z výsledků jejich práce vyplývá, že došlo k značnému zvýšení specifického povrchu bambusového biocharu – až na $1873 \text{ m}^2/\text{g}$ [46]. Yi Qin a kolektiv (2022) prováděli výzkum aktivace slámy z řepky pomocí KOH. Na základě jejich výsledků lze říci, že došlo k značnému nárůstu povrchu na $1531 \text{ m}^2/\text{g}$ [54].

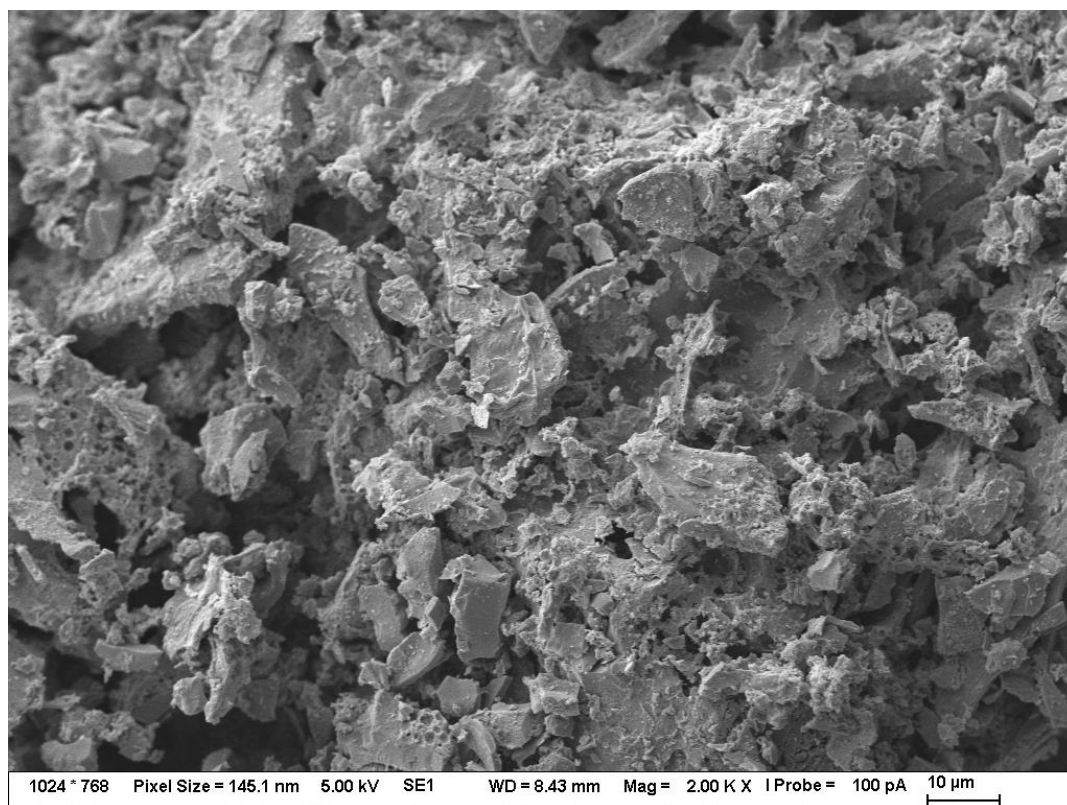
Aktivací pomocí ZnCl_2 došlo k nárůstu specifického povrchu i objemu pórů v biouhlu. Tento nárůst lze pozorovat u obou typů aktivovaného materiálu. Při aktivaci torifikovaného biouhlu došlo k mnohem většímu nárůstu povrchu ($959,5 \text{ m}^2/\text{g}$) než v případě pyrolyzovaného biouhlu ($10,7 \text{ m}^2/\text{g}$). Podobné výtěžky lze vysvětlit tím, že při vyšších teplotách dochází k rychlejšímu rozkladu celulózy a ligninové struktury [47].

Aktivací různých druhů biouhlu pomocí ZnCl_2 se také věnovalo větší množství výzkumných týmů. Spagnoli a kolektiv (2017) provedli aktivaci biouhlu ze skořápek pomocí ZnCl_2 . Podobně jak je prezentováno v této diplomové práci došli k závěru, že použitím tohoto aktivačního činidla lze zásadně navýšit specifický povrch biouhlu až na hodnotu $1478 \text{ m}^2/\text{g}$ [48]. Podobný výzkum prováděli i Nasrullah a kolektiv, kde se pokoušeli aktivovat povrch biocharu vyrobeného ze zbytku mangostanu (došlo k nárůstu měrného povrchu na $890 \text{ m}^2/\text{g}$) [49]. Hasan a Guzel (2015) provedli aktivaci biouhlu z pevného odpadu z rajčat pomocí ZnCl_2 . Výsledky jejich práce prokázaly nárůst specifického povrchu aktivovaného biocharu na hodnotu $1093 \text{ m}^2/\text{g}$ [50].

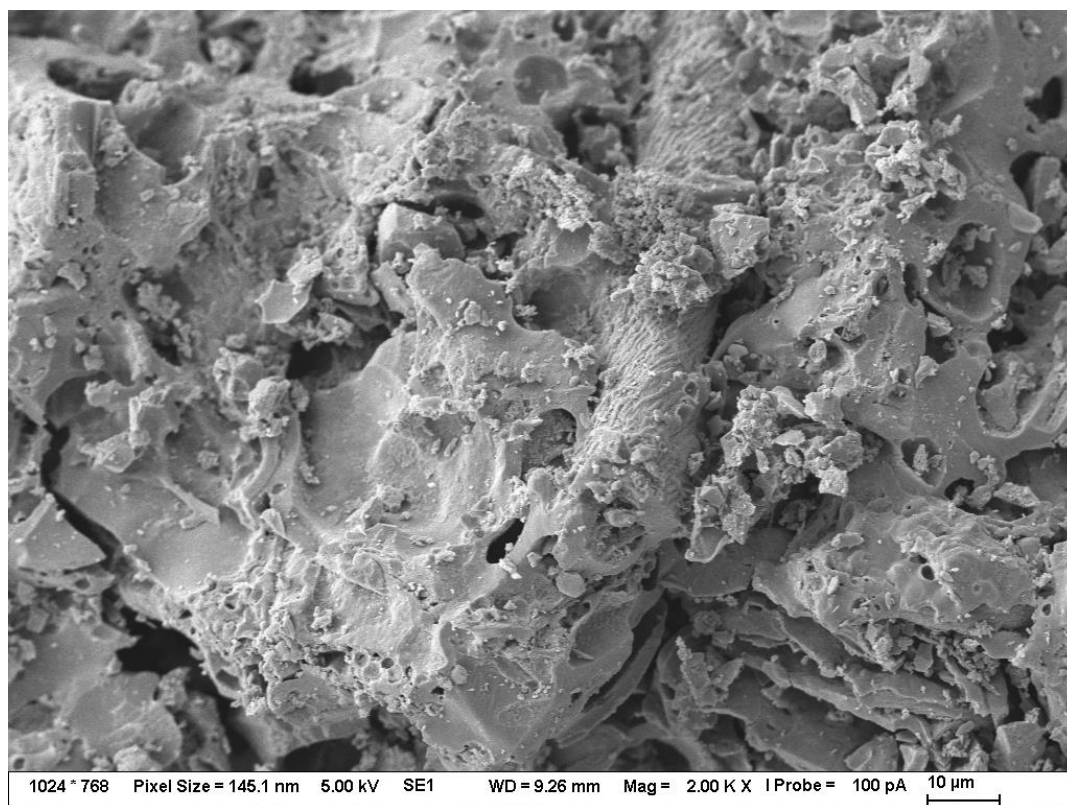
Porozita materiálu byla také studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Výsledky studia povrchu jsou prezentovány na obrázcích: Obrázek 14, Obrázek 15, Obrázek 16 a Obrázek 17. Z těchto snímků je patrný poměrně zásadní rozdíl mezi aktivovanými biouhly. Zejména na Obrázek 14 je vidět velmi homogenní mikroporozita torifikovaného vzorku aktivovaného pomocí KOH. Pyrolyzované vzorky takovou výraznou mikroporozitu postrádají, což se projevilo i na měření specifického povrchu. Na Obrázek 17 se vyskytují drobné slinuté fragmenty.



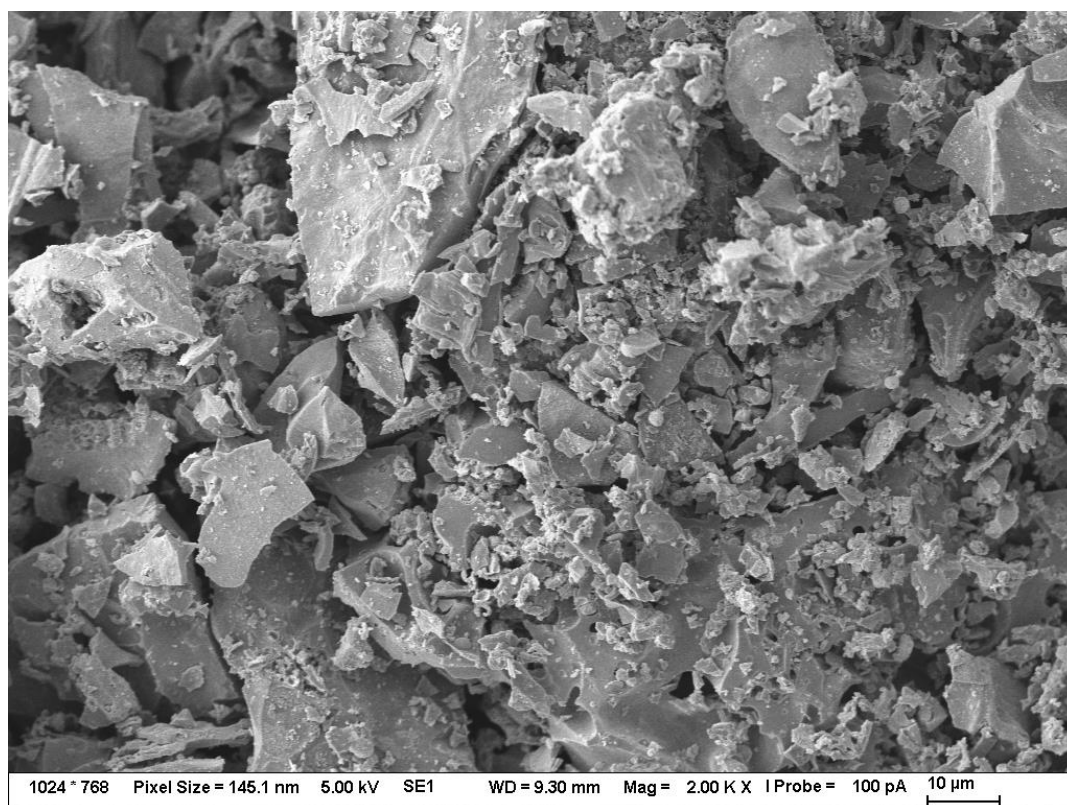
Obrázek 14 SEM snímek povrchu biouhli (300 °C, aktivace povrchu pomocí KOH,) zvětšení 2000x



Obrázek 15 SEM snímek povrchu biouhlu (600 °C, aktivace povrchu pomocí KOH,) zvětšení 2000x



Obrázek 16 SEM snímek povrchu biouhlu (300 °C, aktivace povrchu pomocí ZnCl_2), zvětšení 2000x



Obrázek 17 SEM snímek povrchu biouhlu (600 °C, aktivace povrchu pomocí ZnCl_2), zvětšení 2000x

4.3 Vliv aktivace na další charakteristiky biocharu

V rámci této DP byl také studován vliv chemické aktivace na další vlastnosti biouhlu. Jednou ze základních parametrů je pH výluhu biouhlu. Hodnota pH dle EBC certifikátu pomáhá posoudit, jakým způsobem lze ten nebo onen vyrobený biochar aplikovat – udává představu o adsorpčních vlastnostech biouhlu.

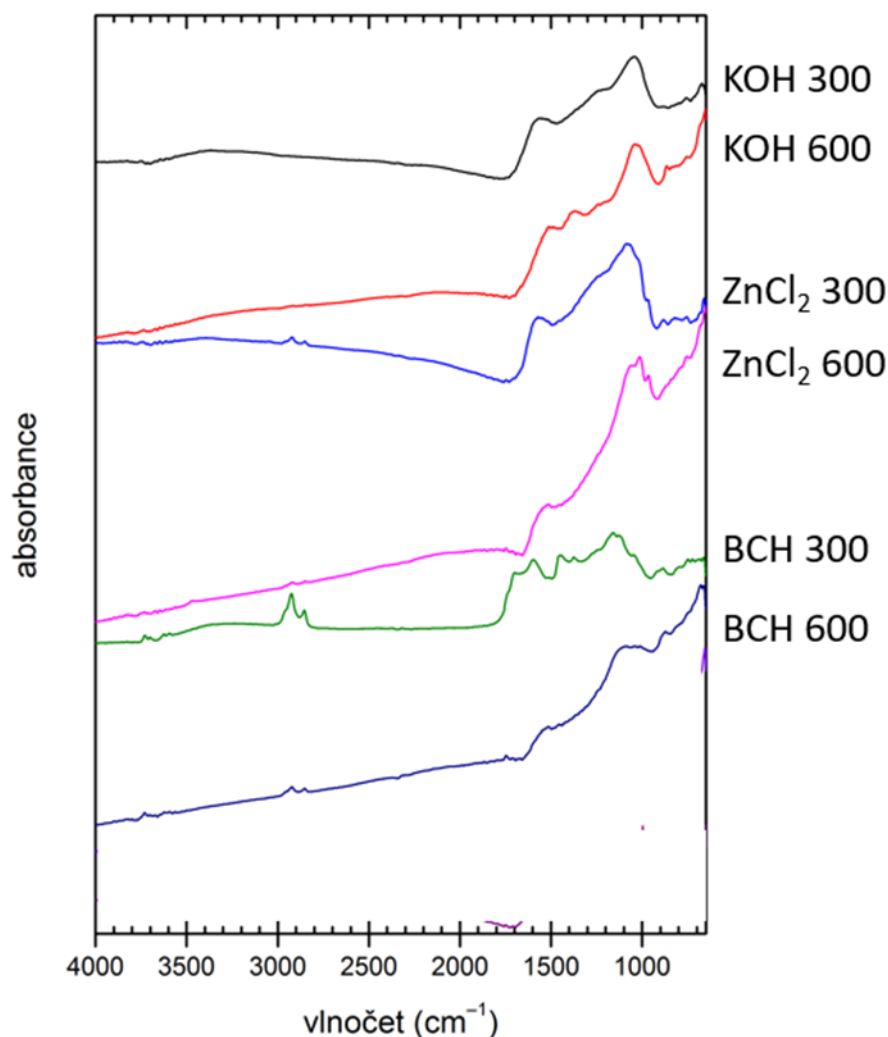
Stanovení pH bylo realizováno pomocí postupu uvedeného v kapitole 3.2.4. Jak je vidět z výsledků, se vzrůstající pyrolýzní teplotou rostou i hodnoty pH vyrobeného biouhlu. Takto u torifikovaného materiálu bylo stanoveno pH 6,4, u pyrolyzovaného biouhlu – 7,5. Vyšší teplota pyrolýzy má vliv na zvýšení pH, protože dochází k zakoncentrování bazických minerálních látek v materiálu během pyrolýzy. Získané hodnoty jsou srovnatelné s hodnotami pH biouhlu vyrobeného z tvrdého dřeva (5,57) nebo pšeničné slámy (9,54) [41].

Aktivovaný biochar (pH 4,39 – 10,35) lze zařadit do kategorie slabě kyselého až zásaditého biouhlu, který při aplikaci do půdy může zvyšovat její úrodnost, pH, schopnost zadržovat vodu, dostupnost makro a mikro prvků pro rostliny [56]. Půdy s nízkým pH mají nízkou kationtovou výměnnou kapacitu, což negativně ovlivňuje dostupnost minerálních látek, důležitých pro výživu rostlin. Gu a kolektiv (2015), Berihum a kolektiv (2017), Munera-Echeverri a kolektiv (2018) dokazují pozitivní vliv zvýšení pH pomocí biouhlu na úrodnost rostlin. Aplikace biouhlu do půdy má také pozitivní vliv na mikrobiální diverzitu půdního ekosystému. Půdní ekosystém úzce souvisí se stabilitou půdy, s efektivností využití vody, koloběhem nutričních látek, aerací a se schopností fixovat uhlík [7] [56] [57].

Tabulka 14 Hodnoty pH pro aktivované vzorky biouhlu z pšeničných otrub

	300 °C	600 °C	300 °C KOH	600 °C KOH	300 °C ZnCl ₂	600 °C ZnCl ₂
pH	6,4	7,5	8,07	10,35	4,39	6,04

Pro obecné zhodnocení vlivu aktivace na chemické vlastnosti biouhlu byla využita IČ spektrometrie s Fourierovou transformací. Spektra originálních biouhlu i aktivovaných derivátů jsou prezentovány na Obrázek 18.



Obrázek 18 FTIR spektra připravených biouhlu

V oblasti vlnocetů $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ se nachází vibrační pás O-H skupin, kde lze pozorovat signifikantní pokles absorbance se zvyšující se pyrolýzní teplotou. To reprezentuje dehydrataci celulózy, hemicelulózy a ligninu. U biocharu vyrobeného při 600 °C je tato zóna téměř úplně zploštělá. Přítomnost nezkarbonizované biomasy v biouhlu lze potvrdit u vzorku vyrobeného při 300 °C na základě bližšího pozorování oblasti s vlnocetem cca 2900 cm^{-1} a 1160 cm^{-1} , která reprezentuje CH_2 , respektive – OH skupiny hemicelulózy a celulózy. Při vyšší pyrolýzní teplotě také klesá absorpce IČ záření ve vlnocetovém rozmezí $1740\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, tedy v oblasti karboxylových kyselin, amidů, ketonů a esterů. Jedná se o standardní projev formování komplexnější aromatické struktury, zásadní pro stabilní biouhel. Spektrum biouhlu vyrobeného při 600 °C odpovídá materiálům tvořeným perzistentním uhlíkem a díky vysoké aromaticitě se dá očekávat jeho vysoká stabilita při skladování i po aplikaci do půdy [45] [52] [53].

Aktivačním procesem již nedošlo k zásadním změnám v chemické struktuře biouhlu u pyrolyzovaného materiálu. Aktivovaný torifikovaný biouhel vykazuje změny v oblasti vlnocetů odpovídajících přítomnosti O-H skupin. Během dodatečné pyrolýzy během aktivace došlo k poklesu absorbance v této oblasti. To se projevilo i v oblasti charakteristické pro aromatické látky. Zde došlo k nárůstu absorbance, což znamená formaci aromatických struktur. Aktivace

dle navrženého postupu tak přispívá nejen ke zvýšení specifického povrchu, ale také zvýšení chemické stability biouhlu.

Ve vzorcích aktivovaného biouhlu metodou popsanou v kapitole 3.2.7 bylo provedeno stanovení vybraných mikro a makro prvků. Zastoupení jednotlivých prvků je prezentováno v tabulce 15 (Tabulka 15).

Tabulka 15 Zastoupení vybraných makro a mikro prvků v aktivovaných vzorcích biouhlu

Parametr	Jednotka	Aktivace KOH		Aktivace ZnCl ₂	
		300 °C	600 °C	300 °C	600 °C
Al	mg/g	$0,497 \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,95 \pm 9,5 \cdot 10^{-3}$	$0,251 \pm 0,014$	$0,104 \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$
Fe	mg/g	$8,2 \pm 2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \pm 3,53 \cdot 10^{-2}$	$6,81 \pm 2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \pm 0,203$
Ca	mg/g	$1,56 \pm 4,1 \cdot 10^{-2}$	$2,51 \pm 5,76 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \pm 0,14$	$0,95 \pm 0,323$
K	mg/g	$17,03 \pm 0,442$	$57,99 \pm 1,53$	$0,65 \pm 1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,94 \pm 0,32$
Mg	mg/g	$6,18 \pm 0,17$	$13,77 \pm 0,14$	$5,54 \pm 1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,58 \pm 0,32$
Na	mg/g	$0,47 \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,81 \pm 2,9 \cdot 10^{-3}$	$0,26 \pm 1,6 \cdot 10^{-3}$	$0,28 \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$
P	mg/g	< DL	< DL	< DL	< DL
Cd	mg/g	< DL	< DL	< DL	< DL
Co	mg/g	< DL	< DL	< DL	< DL
Cr	mg/g	$0,04 \pm 4,0 \cdot 10^{-3}$	$0,091 \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,047 \pm 2,5 \cdot 10^{-3}$	$0,052 \pm 0,008$
Cu	mg/g	$0,126 \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,059 \pm 7,5 \cdot 10^{-4}$	$0,114 \pm 6,4 \cdot 10^{-3}$	$0,035 \pm 9,4 \cdot 10^{-3}$
Mn	mg/g	$0,421 \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,551 \pm 1,06 \cdot 10^{-2}$	$0,24 \pm 2,4 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \pm 4,3 \cdot 10^{-2}$
Ni	mg/g	$0,036 \pm 5,0 \cdot 10^{-3}$	$0,033 \pm 1,8 \cdot 10^{-3}$	$0,025 \pm 0,00$	$0,02 \pm 6,9 \cdot 10^{-3}$
Pb	mg/g	$0,017 \pm 4,0 \cdot 10^{-4}$	$0,015 \pm 1,25 \cdot 10^{-4}$	$0,018 \pm 8,0 \cdot 10^{-4}$	$0,015 \pm 6,0 \cdot 10^{-4}$
Zn	mg/g	< DL	< DL	< DL	< DL

Evropský Biouhelný Certifikát uvádí požadavky na maximální množství nebezpečných prvků, které mohou být přítomny v biouhlu. Seznam prvků a jejich maximálně povolené koncentrace jsou znázorněny v tabulce 1 (Tabulka 1).

Porovnáním naměřených hodnot s certifikátem EBC lze říct, že aktivovaný biochar splňuje podmínky pro biouhly vhodné pro aplikaci v zemědělství jako hnojivo (třída EBC-Organické zemědělství, EBC-Zemědělství) a k výrobě stavebních materiálů, textilu a plastu (třída EBC-Materiály).

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo připravit biouhel z pšeničných otrub, aktivovat povrch připraveného materiálu, charakterizovat aktivovaný materiál a srovnat charakteristiky vzorků s dostupnou literaturou a Evropským Biouhelným Certifikátem.

Byly připravené dva druhy biouhlu – torifikovaný (300 °C) a pyrolýzovaný (600 °C). Poměr H/C u výrobních materiálu byl menší než 0,7, což znamená, že připravené materiály lze označit jako biouhel. Výtěžnost připravených biouhlu byla v rozmezí 20 až 50 %. V souladu s literaturou lze říct, že pyrolýza proběhla dostatečně. Na základě provedené prvkové analýzy dle Evropského Biouhelného Certifikátu vyrobené biouhli splňují kritéria pro využití jak v oblasti zemědělství a krmiv, tak i v průmyslu.

Připravené biouhli v porovnání s dostupnou literaturou měli poměrně malý měrný povrch a porozitu, které lze navýšit pomocí fyzikální nebo chemické aktivací. Po aktivaci pomocí KOH došlo k signifikantnímu nárůstu specifického povrchu a objemu pórů v biouhlu. Při aktivaci pyrolýzovaného biouhlu z pšeničných otrub nedošlo k natolik markantnímu nárůstu povrchu (18,65 m²/g) jako v případě biouhlu torifikovaného (458,6 m²/g). Podobné výtěžky lze vysvětlit tím, že při vyšších teplotách dochází k rychlejšímu rozkladu celulózy a ligninové struktury. Řada výzkumných týmů studovaly možnost aktivaci povrchu biouhlu, získaných z různých surovin pomocí KOH. Na závěr došly k výsledkům, prezentovaným v této diplomové práci – pomocí aktivčního činidla KOH lze zásadně navýšit specifický povrch a objem pórů biouhlu.

Aktivací pomocí ZnCl₂ došlo k nárůstu specifického povrchu i objemu pórů v biouhlu. Tento nárůst lze pozorovat u obou typů aktivovaného materiálu. Při aktivaci torifikovaného biouhlu došlo k mnohem většímu nárůstu povrchu (959,5 m²/g) než v případě pyrolýzovaného biouhlu (10,7 m²/g). Získané výsledky byly porovnány s dostupnou literaturou. Podobně jako v případě KOH došly k závěru, že pomocí ZnCl₂ lze zvýšit specifický povrch biouhlu.

Hodnota pH dává představu o adsorpčních vlastnostech biouhlu a způsobech jeho použití. Stanovení pH bylo realizováno dle postupu definovaného EBC certifikátem. Aktivovaný biochar (pH 4,39 – 10,35) lze zařadit do kategorie slabě kyselého až zásaditého biouhlu, který při aplikaci do půdy může zvyšovat její úrodnost, pH, schopnost zadržovat vodu, dostupnost makro a mikro prvků pro rostliny. Přidání biouhlu do půdy má také pozitivní vliv na mikrobiální půdní ekosystém.

Pro obecné zhodnocení vlivu aktivace na chemické vlastnosti biouhlu byla využita IČ spektrometrie s Fourierovou transformací. Aktivačním procesem již nedošlo k zásadním změnám v chemické struktuře biouhlu u pyrolýzovaného materiálu. Aktivace dle navrženého postupu tak přispívá nejen ke zvýšení specifického povrchu, ale také zvýšení chemické stability biouhlu.

Prvková analýza dává představu o nutričních vlastnostech aktivovaného biouhlu a způsobech jeho aplikace. Z hlediska dostupnosti nutrientů a zastoupení nebezpečných prvků lze aktivovaný biouhel z pšeničných otrub hlavně použít pro zemědělství a průmysl.

Připravený materiál z pšeničných otrub splňuje podmínky pro označení biouhel. Dle EBC certifikátů vyrobený biouhel lze zařadit do kategorií EBC-Agro, EBC-AgroOrganic a EBC-Materials.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] RACLAVSKÝ, Konstantin, J. RŮŽIČKOVÁ, H. ŠKROBÁNKOVÁ a Jan NEDĚLNÍK. *Metodika hodnocení kvalitativních znaků kompostů s přidavkem biouhlu*. 1. Ostrava: VŠB, 2018. ISBN 978-80-248-4246-2.
- [2] BOURKE, Jared, Merilyn MANREY-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. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007, 46(18), 5954-5967. Dostupné z: doi:10.1021/ie070415u.
- [3] DAFUL, Asfaw G a Meegalla R CHANDRARATNE. Biochar Production From Biomass Waste-Derived Material. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials* [online]. Elsevier, 2020, 2020, 2018, 370-378 [cit. 2020-10-17]. ISBN 9780128131961. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11249-4.
- [4] GEMBALOVÁ, Lucie, Karel KLOUDA, Petra ROUPCOVA, Jiří RUSÍN, Adrian PRYSZCZ a Markéta WEISHEITLOVA. Biochar - ekologický produkt a jeho uplatnění v ochraně životního prostředí. In: *Sborník příspěvků z mezinárodní konference Ochrana obyvatelstva – zdravotní záchrannářství*. Ostrava: SPBI, 2016, 24 - 31. ISBN 978-80-73-85-171-2. ISSN 978-80-73-85-171-2.
- [5] HASSAN, Masud, Yanju LIU, Ravi NAIDU, Sanjai J. PARIKH, Jianhua DU, Fangjie QI a Ian R. WILLETT. Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis. *Science of The Total Environment*. 2020, 2020(744), 140741. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140714.
- [6] LIU, Wu-Jun, Hong JIANG a Han-Qing YU, 2020. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chemical Reviews*. 115(22). ISSN 12251–12285. Dostupné z: doi:https://doiorg.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1021/acs.chemrev.5b00195.
- [7] GUL, Shamim, Joann K. WHALEN, Ben W. THOMAS, Vanita SACHDEVA a Hongyuan DENG. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2015, 2015(206), 46-59. Dostupné z: doi:10.1016/j.agee.2015.03.015.
- [8] WEBER, Kathrin a Peter QUICKER. Properties of biochar. *Fuel*. 2018, 2018(217), 240-261. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2017.12.054.
- [9] SANGANI, Mahmood Fazeli, Sepideh ABRISHAMKESH a Gary OWENS, 2020. Physicochemical characteristics of biochars can be beneficially manipulated using postpyrolyzed particle size modification. *Bioresource Technology*. 306. ISSN 0960-8524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2020.123157.
- [10] LI, Simeng, Scott HARRIS, Aavudai ANANDHIB a Gang CHEN, 2019. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. *Journal of Cleaner Production*. 215, 890-902. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2019.01.106.

- [11] POHOŘELÝ, Michael, Anežka SEDMIHRADSKÁ, Lukáš TRAKAL a Petr LEVIČ. Biochar – výroba, vlastnosti, certifikace, použití. *WASTE FORUM*. 2020, 2020(3), 197 - 210. Dostupné z: doi:doi.org/10.1016/j.resconrec.2003.08.004.
- [12] RONSSE, Frederik, Sven van HECKE, Dane DICKINSON a Wolter PRING. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*. 2013, 2013(5), 104 - 115. Dostupné z: doi:doi.org/10.1111/gcbb.12018.
- [13] OCHODEK, T., J. KOLONIČKNÝ a M. BRANC. *Technologie pro přípravu energetického využití biomasy: Možnosti lokálního vytápění výroby elektřiny z biomasy*. Ostrava, 2007. ISBN 978-80-248-146-1.
- [14] MICHAEL, J. a Jr. ANTAL. *PROCESS FOR FLASH CARBONIZATION OF BOMASS*. Sep. 14, 2004. USA. 6790317 B2. Zapsáno Sep. 14, 2004.
- [15] FUNKE, Axel a Flix ZIEGLER. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofpr*. 2010, 2010(4), 160 - 177. Dostupné z: doi:10.1002/bbb.198.
- [16] HEILMANN, Steven M., H. Ted DAVIS, Lindsey R. JADER, Paul A. LEFEBVRE, Michael J. SADOWSKY, Frederich J. SCHENDEL, Marc G. van KEITZ a Kenneth J. VALENTAS. Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass and Bioenergy*. 2010, 2010(34), 875 - 882. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2010.01.032.
- [17] HIGMAN, Christopher. Gasification. *Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems*. 2008. Elsevier: Academic Press, 2008, 423 - 468. ISBN 9780123736116.
- [18] KNOEF, H.A.M. *Handbook on biomass gasification*. 1. The Netherlands: BTG Biomass Technology Group B.V, 2005. ISBN 90-810068-1-9.
- [19] *Zplyňování biomasy – možnosti uplatnění* [online]. CZ Biom: OZE, 2010 [cit. 2020-11-18]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/zplynovani-biomasy-moznosti-uplatneni>
- [20] UPAMALI RAJAPAKSHA, Anushka, Season S. CHEN, Daniel C.W. TSANG, et al. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*. 2016, 2016(148), 276 - 291. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.043.
- [21] The European Biochar Certificate (EBC). European-biochar [online]. Arbaz (Valais), Switzerland [cit. 2021-02-14]. Dostupné z: <https://www.european-biochar.org/en>.
- [22] JELEMENSKÝ, Ľudovít, GAŠPAROVIČ, Lukáš, MARKOŠ, Josef: Energetické využitie rastlinnej biomasy 1 – Chemické zloženie a technológie. *Biom.cz* [online]. 2013-03-04 [cit. 2021-04-05]. Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/energeticke-vyuzitie-rastlinnej-biomasy-1-chemicke-zlozenie-a-technologie>>. ISSN: 1801-2655.
- [23] KOKRHELOVÁ, K., JIROUT, T. *Enzymatický hydrolýza lignocelulózových plodin a odpadů pro výrobu biopaliv*. Sborník konference studentské tvůrčí činnosti STČ 2008. ČVUT v Praze, 2008. 12 s.

- [24] HENDRIKS, A.T.W.M. a G. ZEEMAN. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 2009, 2009(1), 10 - 18. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2008.05.027.
- [25] BAPTISTA, Ana, Isabel FERREIRA a João BORGES. Cellulose-Based Bioelectronic Devices. *Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*. 2013, 2013. Dostupné z: doi:10.5772/56721.
- [26] Chen, W., Zhong, L. X., Peng, X. W., Wang, K., Chen, Z. F., & Sun, R. C., (2014). Xylan-type hemicellulose supported palladium nanoparticles: a highly efficient and reusable catalyst for the carbon-carbon coupling reactions, *Catal Sci Technol*, 4, 1426-1435.
- [27] ZAKZESKI, Joseph, Pieter C. A. BRUIJNINCX, Anna L. JONGERIUS a Bert M. WECKHUYSEN. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*. 2010, 110(6), 3552-3599. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr900354u.
- [28] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. Cellulose. Encyclopedia Britannica, 13 Nov. 2019, <https://www.britannica.com/science/cellulose>. Accessed 10 April 2021.
- [29] EVERS, Tony a S. MILLAR. Cereal Grain Structure and Development: Some Implications for Quality. *Journal of Cereal Science*. 2002, 36(3), 261-284. ISSN 07335210. Dostupné z: doi:10.1006/jcrs.2002.0435.
- [30] HRABĚ, Jan, František BUŇKA a Ignác HOZA. *Technologie výroby potravin rostlinného původu: pro kombinované studium*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007. ISBN 978-80-7318-520-6.
- [31] XIAOFEI, Tan, Liu YUNGUO, Zeng GUANGMING, Wang XIN, Hu XINJIANG, Gu YANLING a Yang ZHONGZHU. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 2015, 2015(125), 70-85. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.
- [32] JÍLKOVÁ, Lenka, Karel CIAHOTNÝ a Jaroslav KUSÝ. *Pyrolýza hnědého uhlí s následným katalytickým štěpením těkavých produktů*. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. ISBN 978-80-214-4775-2.
- [33] JÍLKOVÁ, Lenka, Karel CIAHOTNÝ a Radek ČERNÝ. Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů. *Paliva*. 2012, 2012(4), 74 - 80. Dostupné z doi: 10.35933/paliva.2012.03.03.
- [34] *Chemické listy: Vliv podmínek a složení suroviny na pyrolýzu dřevní hmoty* [online]. Praha: Česká společnost chemická, 105(6) [cit. 2019-03-06]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_06_458-466.pdf.
- [35] STAF, M.: *Výzkum termické konverze odpadní biomasy na plynná a kapalná paliva*. Biom.cz. 2005 [online]. [cit. 2010-04-12]. Dostupný též z WWW:<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyzkum-termicke-konverze-odpadni-biomasy-naplynna-a-kapalna-paliva>. ISBN: 1801-2655.
- [36] CHEN, Wei, Meng GONG, Kaixu LI, et al. Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis: Chemical reactions between O-containing groups and KOH. *Applied Energy*. 2020, 2020(278), 115730. Dostupné z: doi:doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115730.

- [37] Verheijen F, Jeffery S, Bastos A, Van Der Velde M, Diafas I. Biochar Application to Soils - A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions. EUR 24099 EN. Luxembourg (Luxembourg): European Commission; 2010. JRC55799.
- [38] TAUFEROVÁ, A., M. OŠTÁDALOVÁ, Z. JAVŮRKOVÁ, M. PETRÁŠOVÁ a P. ČÁSLAVKOVÁ. *Hygiēna potravín rostlinného pôvodu I, II*. Brno, 2014.
- [39] DAFUL, Asfaw G. a Meegalla R. CHANDRARATNE. Biochar Production From Biomass Waste-Derived Material. Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials [online]. Elsevier, 2020, 2020, s. 370-378 [cit. 2020-11-11]. ISBN 9780128131961. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11249-4.
- [40] YAO, Ying, Bin GAO, Hao CHEN, et al. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, 2012(209-210), 408-413. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2012.01.046.
- [41] CHEN, Xincui, Guangcun CHEN, Linggui 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, 2011(19), 8877-8884. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2011.06.078.
- [42] SINGH, Balwant, Marta CAMPS-ARBESTAIN a Johannes LEHMANN. *Biochar: A guide to analytical methods*. Australia and New Zealand: CSIRO Publishing, 2017. ISBN 9781486305094.
- [43] SUN, Lei, Shungang WAN a Wensui LUO. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*. 2013, 2013(140), 406-413. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2013.04.116.
- [44] : LIU, Pei, Wu-Jun LIU, Hong JIANG, Wen-Wei LI a Han-Qing YU. Modification of biochar derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*. 2012, 2012(12), 235-240. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.085.
- [45] SINGH, Balwant, Marta CAMPS-ARBESTAIN a Johannes LEHMANN. *Biochar: A guide to analytical methods*. Australia and New Zealand: CSIRO Publishing, 2017. ISBN 9781486305094.
- [46] CHEN, Wei, Haiping YANG, Yingquan CHEN, Xu CHEN, Yang FANG a Hanping CHEN. Biomass pyrolysis for nitrogen-containing liquid chemicals and nitrogen-doped carbon materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016, 120(120), 186-193. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2016.05.004.
- [47] HOCK, Pua Eng a Muhammad Abbas Ahmad ZAINI. Activated carbons by zinc chloride activation for dye removal — a commentary. *Acta Chimica Slovaca*. 2018, 2018(11), 99-106. Dostupné z: doi:10.2478/acs-2018-0015.
- [48] SPAGNOLI, Angela, Dimitrios A. GIANNAKOUDAKIS a Svetlana BASHKOVA. Adsorption of methylene blue on cashew nut Shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*. 2017, 2017(229). Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2016.12.106.

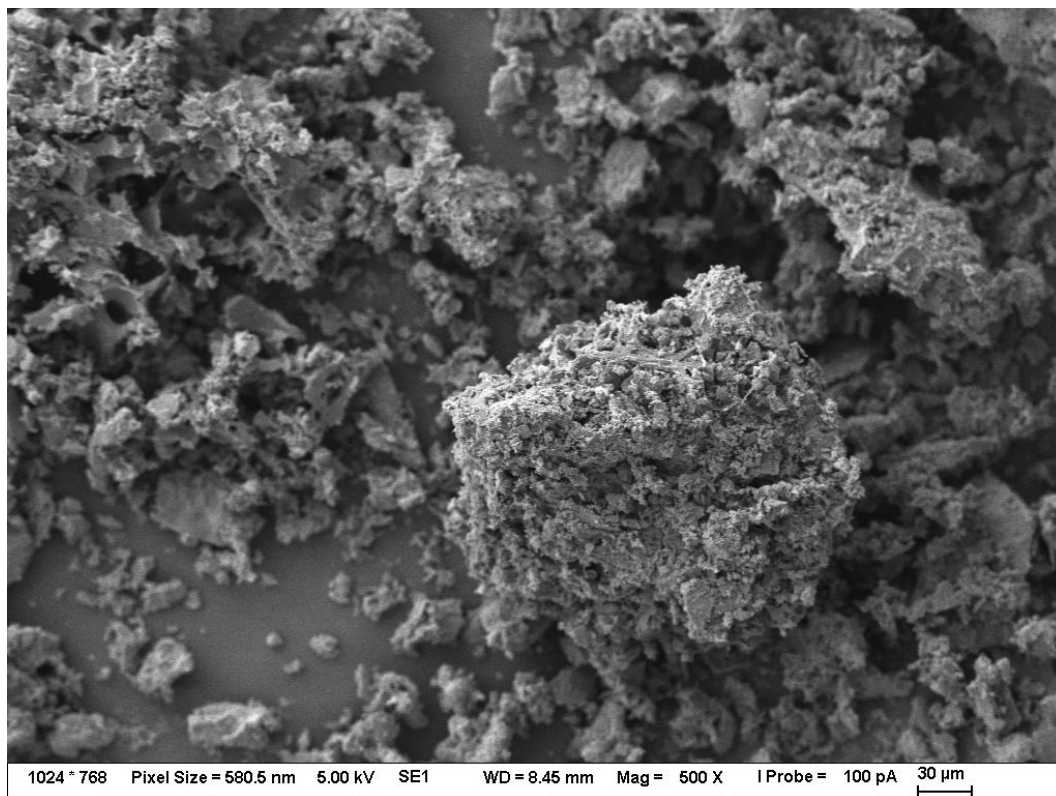
- [49] NASRULLAH, Asma, Bahrudin SAAD, Aamir H. BHAT a Amir Sada KHAN. Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. *Journal of Cleaner Production*. 2018, 2018(211). Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2018.11.094.
- [50] HASAN, Saygili H a F GUZEL. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: Process optimization, characterization and dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*. 2015, 2015(113), 995-1004. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2015.12.055.
- [51] *Odborná zpráva o řešení projektu v roce 2021 Ověření konceptu bio rafinérie pro zpracování otrub*. Praha, 2021.
- [52] LEHMANN, Johannes a Stephen JOSEPH, ed. *Biochar for Environmental Management: science and technology*. Abingdon: Earthscan, 2006. ISBN 978-1-84407-658-1.
- [53] Rafiq MK, Bachmann RT, Rafiq MT, Shang Z, Joseph S, Long R (2016) Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical Properties of Corn Stover (Zea mays L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance. *PLoS ONE* 11 (6): e0156894. doi:10.1371/journal.pone.0156894.
- [54] QIN, Yi, Bo CHAI, Chunlei WANG, Juntao YAN, Guozhi FAN a Guangsen SONG. Removal of tetracycline onto KOH-activated biochar derived from rape straw: Affecting factors, mechanisms and reusability inspection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022, 2022(640), 128466. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2022.128466.
- [55] RAJAPAKSHA, Anushka Upamali, Meththika VITHANAGE, Ming ZHANG, Mahtab AHMAD, Dinesh MOHAN, Scott X. CHANG a Sik Ok YONG. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars. *Bioresource Technology*. 2014, 2014(166), 303-308. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2014.05.029.
- [56] MUNERA-ECHEVERRI, J.L., V. MARTINSEN, L. T. STRAND, V. ZIVANOVIC, G. CORNELISSEN a J. MULDER. Cation exchange capacity of biochar: An urgent method modification. *Science of The Total Environment*. 2018, 2018(642), 190 - 197. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.017.
- [57] BERIHUN, Tariku, Shiferaw TOLOSA, Muluken TADELE a Firew KEBEDE. Effect of Biochar Application on Growth of Garden Pea (Pisum sativum L.) in Acidic Soils of Bule Woreda Gedeo Zone Southern Ethiopia. *International Journal of Agronomy*. 2017, 2017, 1-8. ISSN 1687-8159. Dostupné z: doi:10.1155/2017/6827323.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

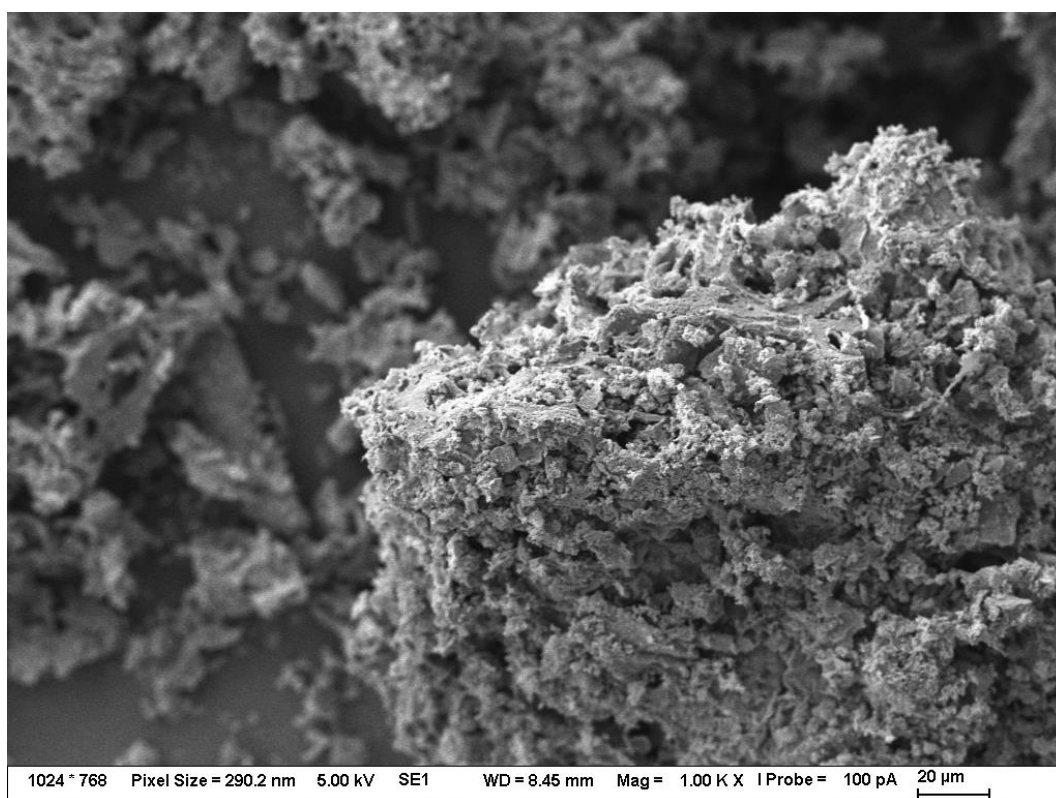
HTC	Hydrotermální karbonizace
ČOV	Čistírna odpadních vod
PAH	Polyaromatické uhlovodíky
EBC	Evropský Biouhelný Certifikát
VOC	Těkavá organická látka
PCB	Polychlorované bifenyly
PCDD	Polychlorované dibenzodioxiny
PCDF	Polychlorované dibenzofurany
FTIR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
ICP	Indukčně vázané plazma
KVK	Katiodnová výměnná kapacita

8 Přílohy

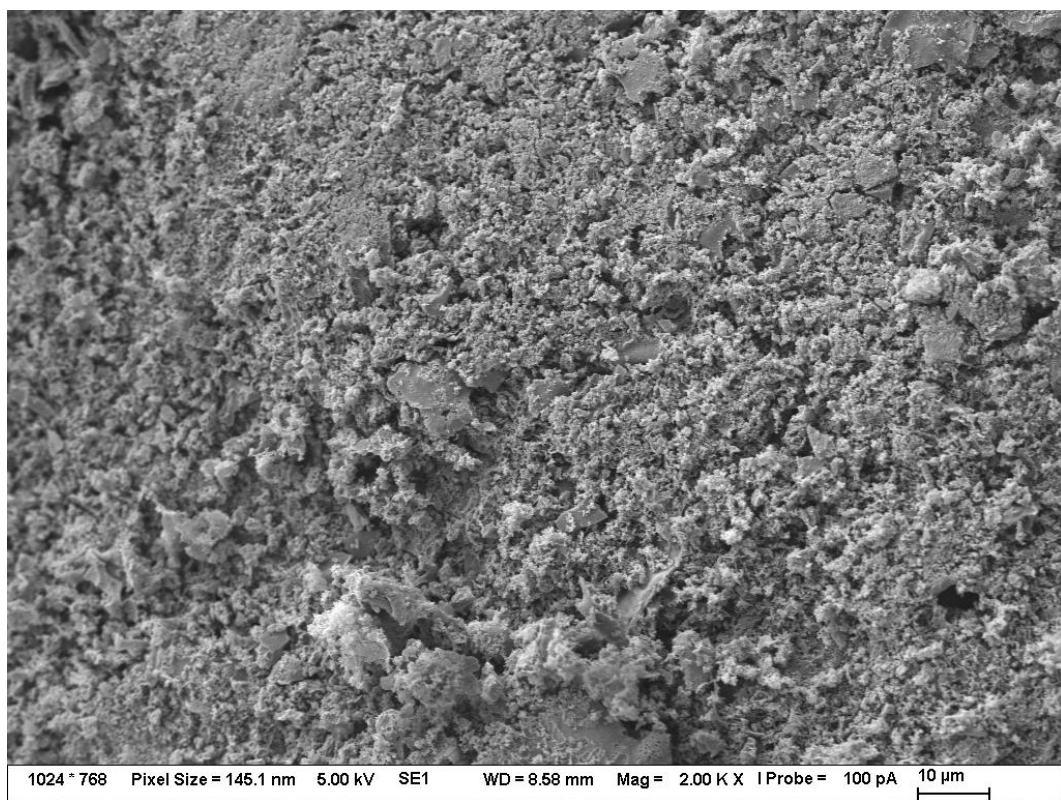
8.1 Fotografie povrchu biouhlí (300 °C, aktivace povrchu pomocí KOH)



Obrázek 19 Vzorek biouhlu – zvětšení 500x

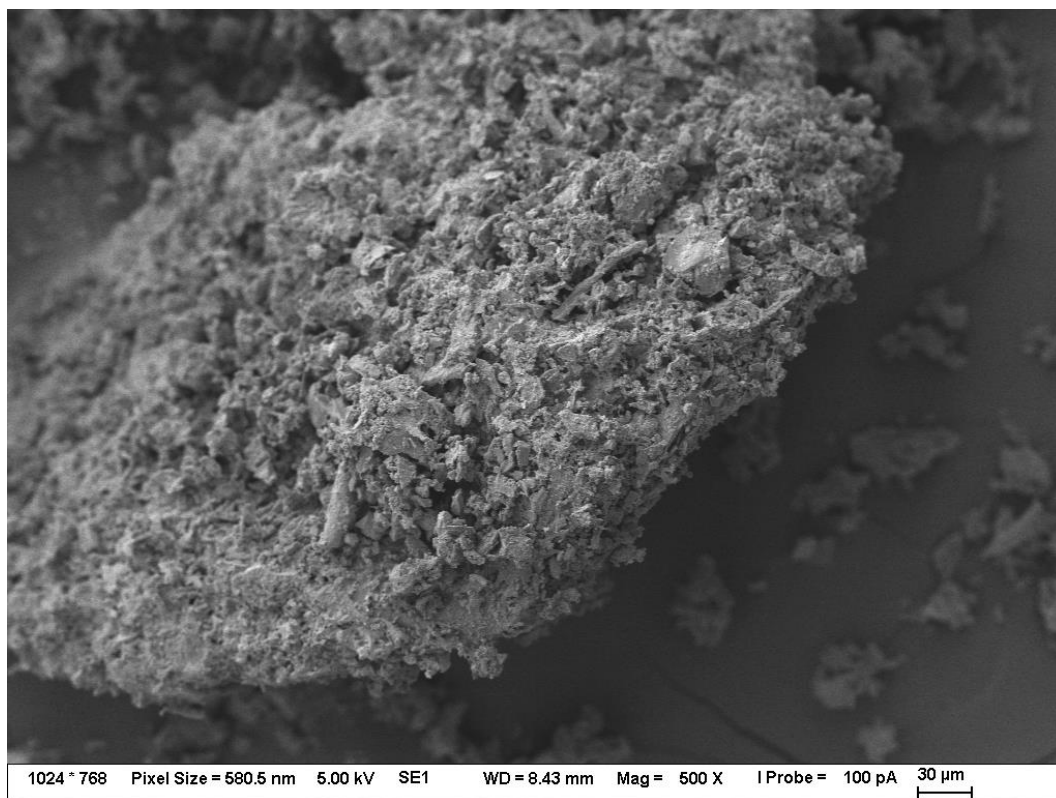


Obrázek 20 Vzorek biouhlu – zvětšení 1000x

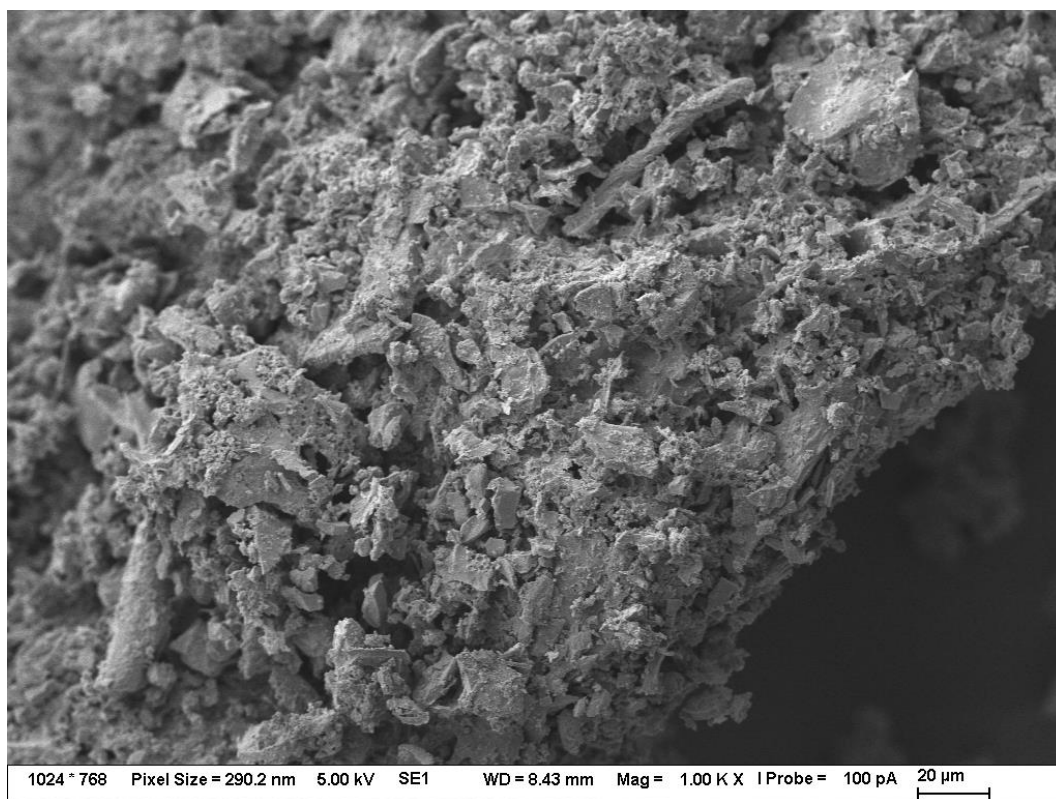


Obrázek 20 Vzorek biouhlu – zvětšení 2000x

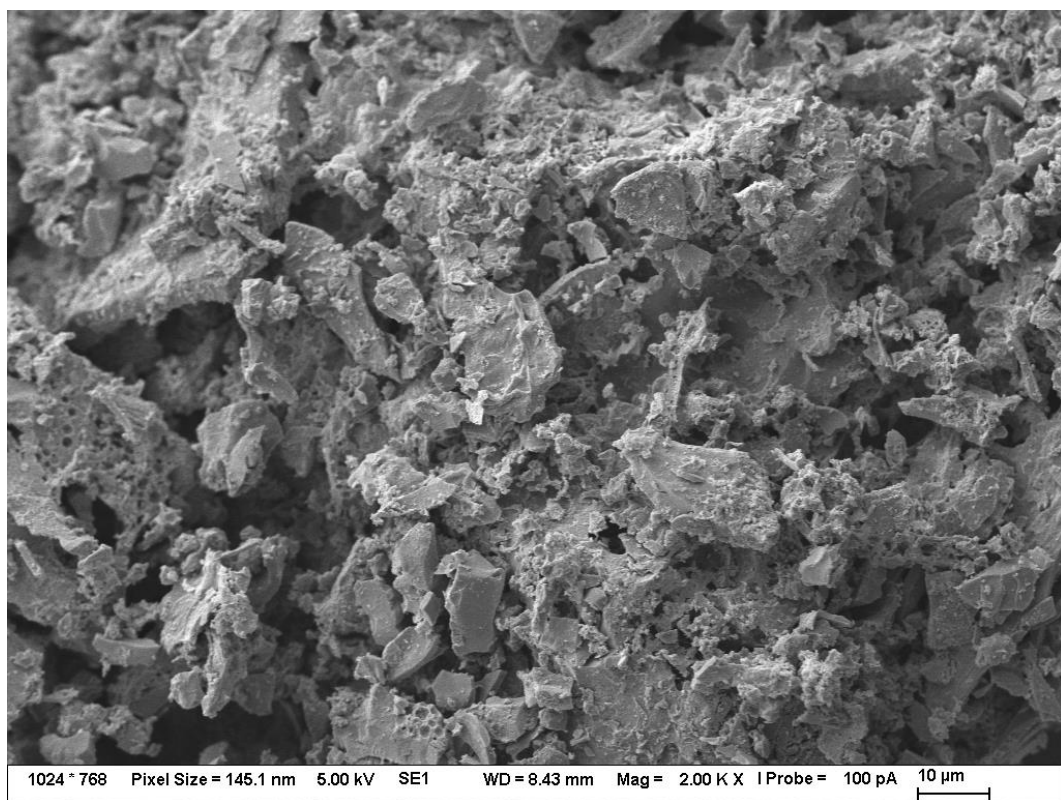
8.2 Fotografie povrchu biouhlí (600 °C, aktivace povrchu pomocí KOH)



Obrázek 21 Vzorek biouhlu – zvětšení 500x

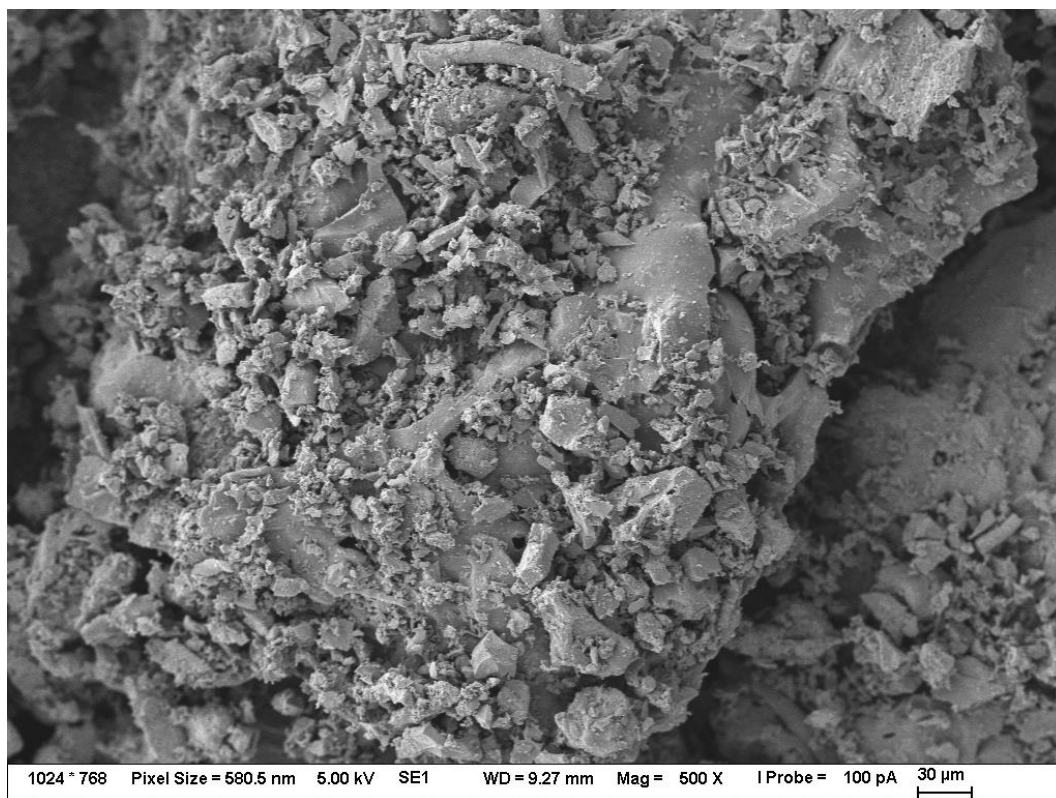


Obrázek 22 Vzorek biouhlu – zvětšení 1000x

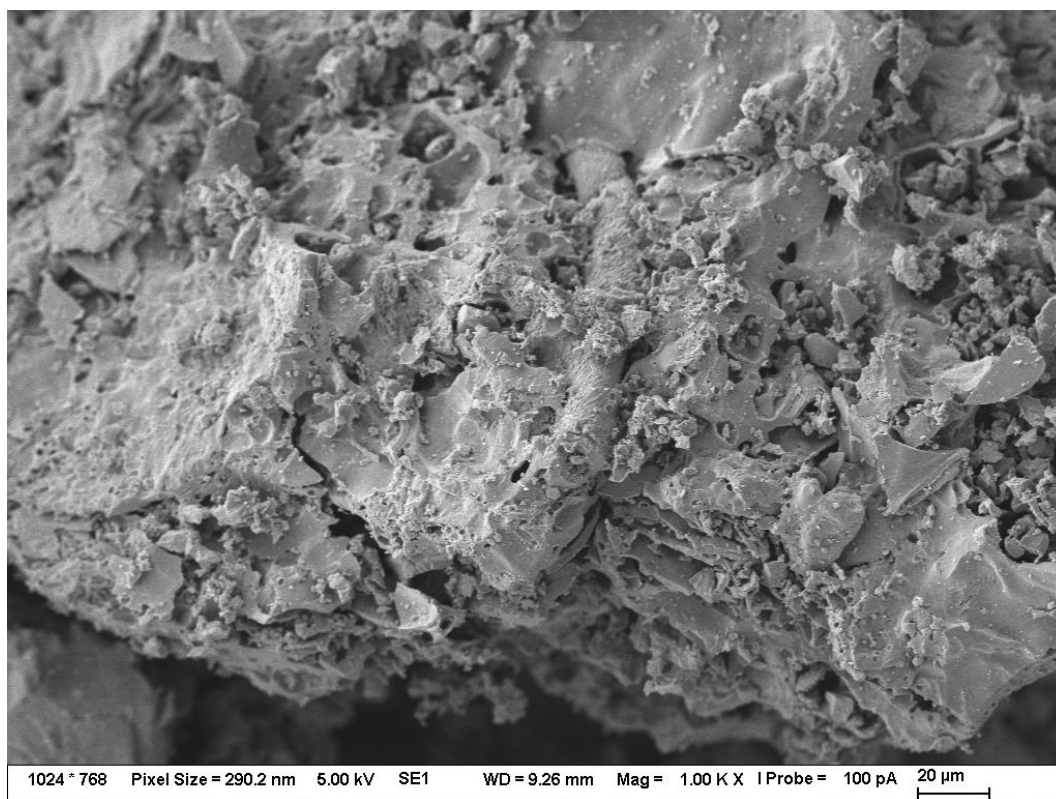


Obrázek 23 Vzorek biouhlu – zvětšení 2000x

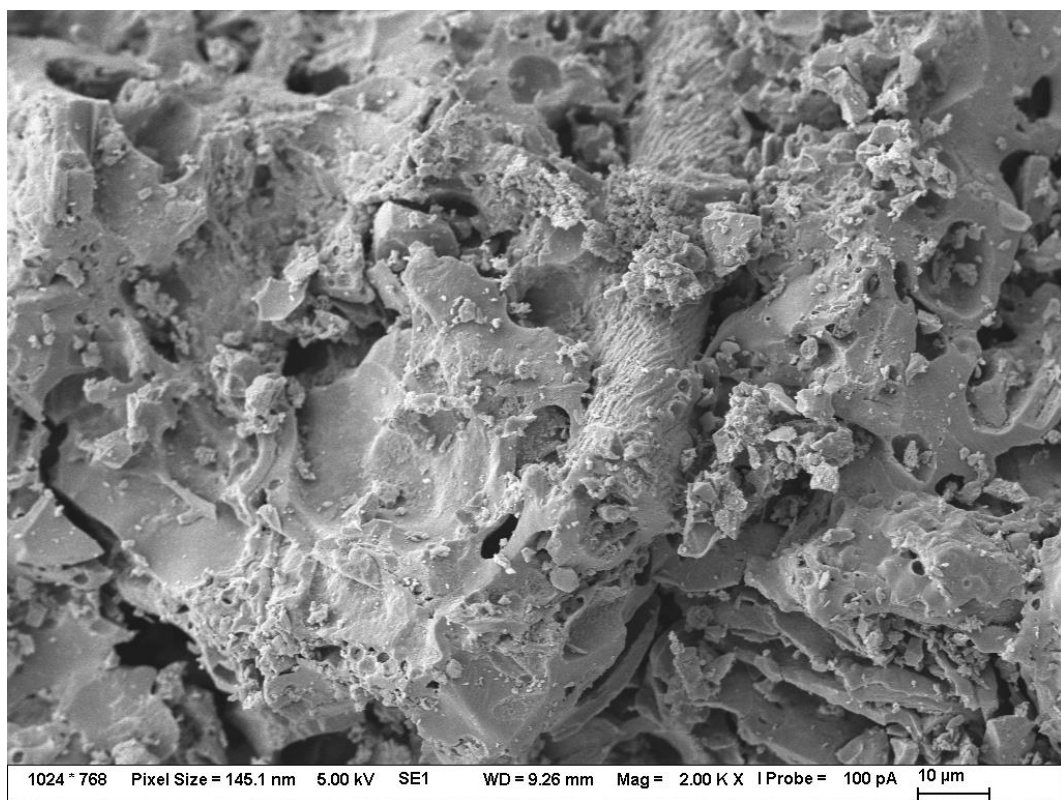
8.3 Fotografie povrchu biouhlí (300 °C, aktivace povrchu pomocí ZnCl_2)



Obrázek 24 Vzorek biouhlu – zvětšení 500x

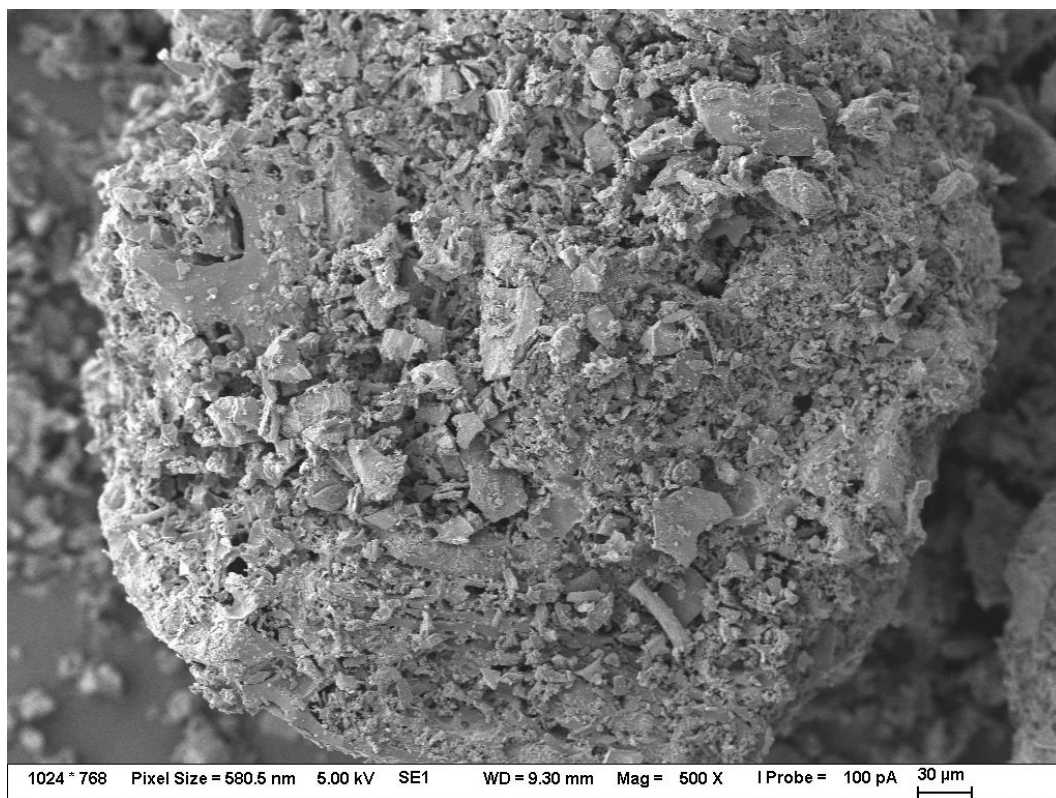


Obrázek 25 Vzorek biouhlu – zvětšení 1000x

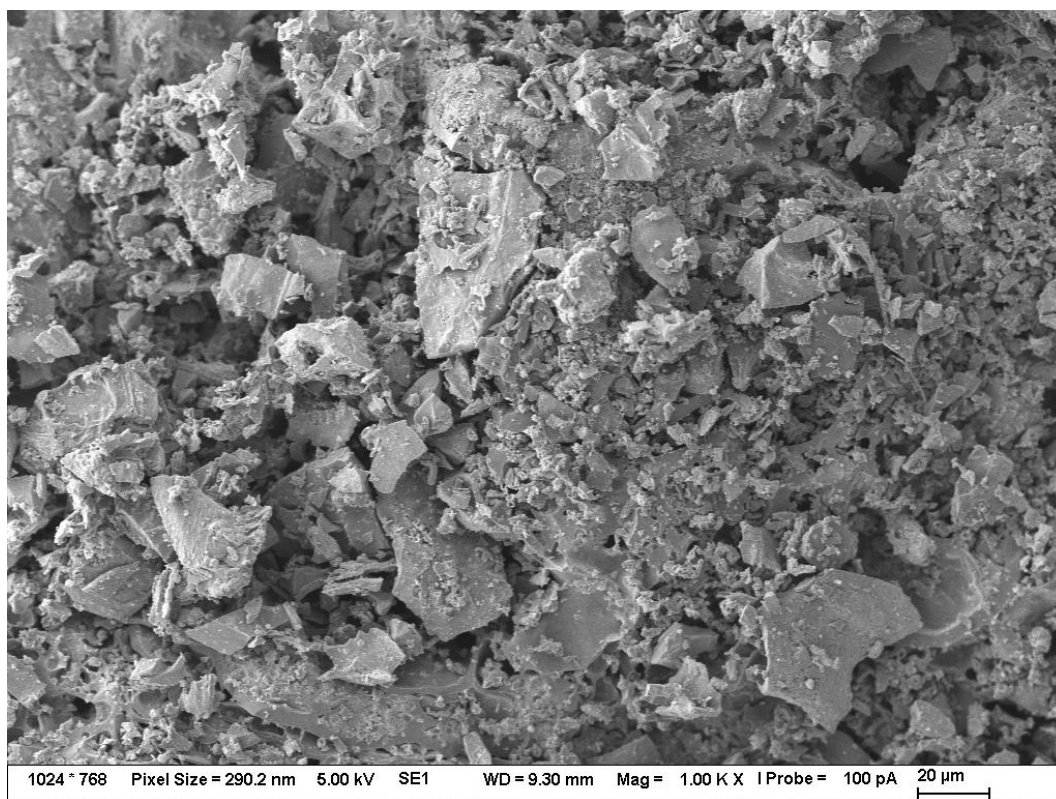


Obrázek 26 Vzorek biouhlu – zvětšení 2000x

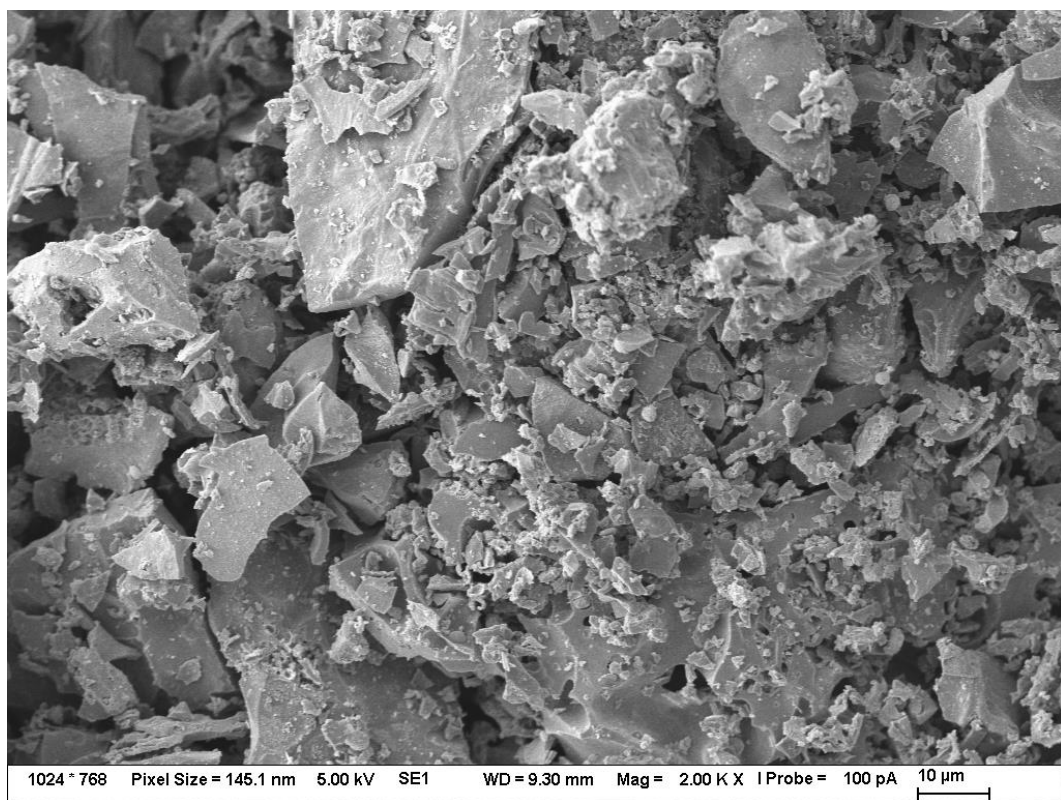
8.4 Fotografie povrchu biouhlí (600 °C, aktivace povrchu pomocí ZnCl_2)



Obrázek 27 Vzorek biouhlu – zvětšení 500x



Obrázek 28 Vzorek biouhlu – zvětšení 1000x



Obrázek 29 Vzorek biouhlu – zvětšení 2000x