

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2020

Bc. Kamila Zouharová



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

**PŘÍPRAVA A ZÁKLADNÍ CHEMICKÁ A FYZIKÁLNÍ
CHARAKTERIZACE BIOUHLU Z PŠENIČNÝCH OTRUB**

PREPARATION AND BASIC CHEMICAL AND PHYSICAL CHARACTERIZATION OF BIOCHAR FROM
WHEAT BRAN

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kamila Zouharová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jaromír Pořízka, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1455/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Studentka: **Bc. Kamila Zouharová**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie a biotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Jaromír Pořízka, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava a základní chemická a fyzikální charakterizace biouhlu z pšeničných otrub

Zadání diplomové práce:

Cílem je připravit vzorky biouhlu vyrobeného z pšeničných otrub za různých podmínek

1. Vyrobit biouhel z pšeničných otrub za různých pyrolyzních teplot
2. Stanovit prvkové složení a obsah PAHs
3. Provést základní sorpční experimenty pro vybrané kovy
4. Vyhodnotit výsledky a definovat závěry

Termín odevzdání diplomové práce: 31.7.2020:

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

Bc. Kamila Zouharová
student(ka)

Ing. Jaromír Pořízka, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

V nynější době je velice diskutovaným tématem v chemické a výzkumné oblasti získávání biouhlu a jeho použití. Využití biohlu je velmi často skloňováno v oblastech zemědělství, odpadního hospodářství, zlepšení životního prostředí a v boji proti globálnímu oteplování. Mimo tyto odvětví je téma biouhlu řešeno i při výrobě bio-dieselu a bio-oleje.

Vzhledem k současnému využívání sekundárních produktů během biotechnologických procesů byla předložená teoretická a praktická studie zaměřena na problematiku získávání biouhlu z otrub pomocí pyrolýzy při různých teplotách. Součástí praktické části bylo získávání biouhlu z otrub a jeho následné analýzy, kterými se dal biouhel získaný z otrub pomocí pyrolýzy fyzikálně i chemicky charakterizovat. Charakterizace biouhlu z otrub byla řešena různými analytickými metodami. Těmito technikami se získaly např. pH, vodivost, distribuce částic, prvkové složení biohlu, porozita a obsah polycyklických aromatických uhlovodíků.

Díky této studii byly podrobně charakterizovány vlastnosti biouhlu a jeho možné aplikace v běžném životě. Vzhledem k velmi nadějnému využití biohlu získaného z otrub lze říct, že se bude jednat o velmi žádané téma budoucnosti.

ABSTRACT

At present, the extraction of biochar and its use is a much-discussed topic in the chemical and research fields. The use of biochar is very often declined in the areas of agriculture, waste management, environmental improvement and the fight against global warming. In addition to these sectors, the topic of biochar is also addressed in the production of bio-diesel and bio-oil.

Due to the current use of secondary products during biotechnological processes, the presented theoretical and practical study focused on the issue of obtaining biochar from bran by pyrolysis at different temperatures. Part of the practical part was the extraction of biochar from bran and its subsequent analysis, which could be used to characterize biochar obtained from bran by pyrolysis physically and chemically. The characterization of bran biochar was solved by various analytical methods. These techniques yielded, for example, pH, conductivity, particle distribution, elemental composition of biochar, porosity and content of polycyclic aromatic hydrocarbons.

Thanks to this study, the properties of biochar and its possible applications in everyday life were characterized in detail. Given the very promising use of biochar obtained from bran, it can be said that this will be a very desirable topic for the future.

KLÍČOVÁ SLOVA

Biouhel, otruby, pyrolýza, využití biohlu, fyzikální a chemická charakterizace biouhlu

KEYWORDS

Biochar, bran, pyrolysis, application of biochar, physical and chemical characterization of biochar

ZOUHAROVÁ, Kamila. *Příprava a základní chemická a fyzikální charakterizace biouhlu z pšeničných otrub*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123862>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie potravin a biotechnologií. Vedoucí práce Jaromír Pořízka.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou 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

Ráda bych poděkovala panu Ing. Jaromíru Pořízkovi, Ph.D. za jeho cenné rady a odborné vedení diplomové práce. Dále bych chtěla jmenovitě poděkovat Ing. Jiřímu Šveci, Ph.D., Ing. Janu Hajzlerovi, Ing. Petru Sedláčkovi, Ph.D., Ing. Vojtěchu Enevovi, Ph.D., Ing. Ludmile Mravcové, Ph.D. za pomoc a konzultaci při experimentální části této práce.

Obsah

1	ÚVOD.....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Biouhel.....	7
2.1.1	Historie biouhlu	7
2.1.2	Výzkum v oblasti biouhlu v ČR a budoucnost aplikace v zemědělské oblasti	8
2.1.3	Cyklus uhlíku a biouhlu v přírodě	10
2.1.4	Biouhel v půdě.....	11
2.1.5	Lignocelulózové materiály jako surovina pro produkci biouhlu	13
2.1.6	Technologie pro získávání biouhlu	16
2.1.7	Využití biouhlu	23
2.2	Způsoby fyzikální a chemické charakterizace biouhlu	24
2.2.1	Termogravimetrie (TGA)	24
2.2.2	Elementární analýza	24
2.2.3	FTIR spektrometrie	27
2.2.4	Chromatografické techniky	29
2.2.5	Hmotnostní spektrometrie (MS)	33
2.2.6	Metody charakterizace biouhlu z hlediska adsorpčních vlastností	33
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	38
3.1	Chemikálie	38
3.1.1	Technické plyny.....	38
3.1.2	Chemikálie.....	38
3.1.3	Standardy.....	38
3.2	Přístroje.....	39
3.2.1	Přístroje pro získání vzorků biouhlu z otrub.....	39
3.2.2	Přístroje pro charakterizaci vzorků biouhlu z otrub	39
3.3	Vzorek otrub k pyrolýze	39
3.4	Výroba biouhlu z otrub pyrolyzním způsobem.....	40
3.5	Vlivu vrstvení vzorku na výtěžnost biouhlu	41
3.6	Charakterizace vyrobených vzorků biouhlu.....	42
3.6.1	Distribuce velikosti částic vzorku biouhlu po pyrolýze	42
3.6.2	Úprava biouhlu mletím.....	42
3.6.3	Fotografie vzorků biouhlu ze SEM mikroskopu	43
3.6.4	Stanovení měrného povrchu a porozity Brunauer-Emmett-Tellerovou (BET) sorpční analýzou	44
3.6.5	Měření pH vzorků biouhlu	44
3.6.6	Měření vodivosti vzorků biouhlu.....	44

3.6.7	Studium složení biouhlu pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR).....	45
3.6.8	Prvková analýza vzorků biouhlu.....	45
3.6.9	Termogravimetrická analýza vyrobených biouhlů (TGA)	47
3.6.10	Elementární analýza vzorků biouhlu.....	48
3.6.11	Stanovení PAHs ve vzorcích biouhlu z otrub	48
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	50
4.1	Optimalizace podmínek produkce biouhlu z otrub.....	50
4.1.1	Vliv vrstvení vzorku na výtěžnost biouhlu	50
4.2	Vliv teploty pyrolýzy na výtěžnost biouhlu	52
4.3	Charakterizace vyrobených vzorků biouhlu.....	53
4.3.1	Distribuce velikosti částic vzorku biouhlu po pyrolýze	53
4.3.2	Stanovení měrného povrchu a porozity BET sorpční analýzou.....	53
4.3.3	Měření pH vzorků biouhlu	56
4.3.4	Měření vodivosti vzorků biouhlu.....	57
4.3.5	Charakterizace připravených vzorků biouhlu pomocí FTIR	58
4.3.6	Stanovení obsahu vybraných anorganických prvků ve vzorcích biouhlu.....	62
4.3.7	Termogravimetrická analýza vyrobených biouhlů (TGA)	64
4.3.8	Elementární analýza vzorků biouhlu.....	67
4.3.9	Stanovení polyaromatických uhlovodíků (PAHs) ve vzorcích biouhlu z otrub	70
5	ZÁVĚR.....	73
6	SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ	75
7	SEZNAM ZKRATEK	79
8	PŘÍLOHY	80
8.1	Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 300 °C – frakce o velikosti částic 0,5-2 mm.....	80
8.2	Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 300 °C – frakce o velikosti částic < 2 mm.....	83
8.3	Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 400 °C – frakce o velikosti částic 0,5-2 mm.....	86
8.4	Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 400 °C – frakce o velikosti částic < 2 mm.....	89
8.5	Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 500 °C – frakce o velikosti částic 0,5-2 mm.....	91
8.6	Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 500 °C – frakce o velikosti částic < 2 mm.....	93

1 ÚVOD

V potravinářském průmyslu vzniká relativně velké množství odpadu nebo vedlejších produktů, které je možné dále různými způsoby zpracovávat. Z těchto odpadů, popřípadě vedlejších produktů, lze získat pomocí úprav a různých technologií biouhel. Nejčastější úpravou vedlejších produktů na biouhel je využití pyrolýzy za různých teplot a časů.

Využití odpadů nebo vedlejších produktů se v neposlední řadě stává velmi oblíbeným tématem, poněvadž biotechnologickým zpracováním dochází k redukování odpadů z potravinářského průmyslu, a tím pádem dochází ke zlepšování životního prostředí. Dalším faktem, proč se v posledních letech biouhel stává populární je ten, že se v rozvojových zemích může biouhel používat pro zlepšení úrodnosti půdy a pro zvyšování úrodnosti půdy. Díky těmto faktům se biouhel stal velkým tématem i v zemích vyspělých. Biouhel se také využívá pro odstranění polutantů v odpadních vodách, popřípadě pro výrobu bio-dieselu a bio-oleje.

Díky tomu, že již byly prokázány pozitivní účinky používání biouhlu, začíná se biouhel zkoumat do hloubky. Zatím se objevují technologie a systémy, které by bylo vhodné používat k výrobě a výzkumu biouhlu. Vzhledem k pozitivním výsledkům používání biouhlu převážně v zemědělství a odpadovém hospodářství by bylo vhodné najít systémové řešení pro „biouhlové hospodářství“ v průmyslovém měřítku. [1]

K nejčastěji používaným surovinám pro produkci biouhlu se řadí lignocelulózová biomasa. Do této skupiny surovin patří i otruby různého původu, které jsou zpracovávány převážně v biorafinériích. Pro produkci biouhlu z otrub se používá pyrolyzní proces. Pyrolýza může probíhat za různých teplot a časů, kdy pyrolýza probíhá. Díky změně teploty pyrolýzy dochází ke vzniku biouhlu s různými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Díky změně chemických a fyzikálních vlastností během probíhající pyrolýzy lze biouhel využívat v různých průmyslových oblastech.

Biouhel má široké možnosti využití v běžném životě. Největší benefit plyne z toho, že lze biouhel aktivovat na aktivní uhlí, které se dá používat jako adsorbent v odpadovém hospodářství vod. Dalším využitím v běžném životě je zvýšení úrodnosti půdy a s tím souvisí zvýšení úrodnosti v průmyslu zemědělském.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Biouhel

Biouhel neboli také biochar je zuhelněnou biomasou rostlinného původu, která vznikla pomocí termické přeměny za malého přístupu vzduchu nebo bez přístupu vzduchu. Do termických přeměn lze řadit nízkoteplotní pyrolýzu nebo karbonizaci. Biouhel můžeme také vnímat jako obdobu dřevěného uhlí, které bylo vyrobené ze zbytkové odpadní biomasy. Biouhel neboli biochar se značně liší strukturou a vlastnostmi od uhlí, někdejší biomasy, která prošla pomalejší přeměnou v různých pevninských hloubkách. V biouhlu se nachází základní složka, kterou je chemicky stabilní uhlík. Tento uhlík nepodléhá dalšímu rozkladu ani oxidaci. Ukládáním biouhlu do půdy se výrazně zlepšuje její kvalita, poněvadž dochází k ukládání živiny do půdy a nedochází k jejich vyplavování z půdy. Ukládanými látkami se myslí převážně biogenní prvky a to dusík, fosfor, draslík a další. Obsah živin u biouhlu se po termické přeměně téměř neliší od původní biomasy. Jediným biogenním prvkem, který se během termické přeměny snižuje, je obsah dusíku. Chemicky stabilní uhlík má velkou retenční schopnost a živiny se z něj uvolňují postupně. Další schopností chemicky stabilního uhlíku je zadržování vody v půdě. Biouhel nezlepšuje jen vlastnosti půdy, ale pokud ho vložíme do půdy má i další přínos, a to je snižování koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře. Uložením jedné tuny biouhlu do půdy se odeberou z atmosféry 3,6 tuny oxidu uhličitého. [1]

Zuhelněná biomasa je tradiční prostředek, jak zlepšit úrodnost půdy v rozvojových zemích. V posledních letech se biouhel stává velmi řešeným tématem i ve vyspělých zemích. Biouhel by mohl být postupem času používán i k řešení nakládání s biologicky rozložitelnými odpady, které se po zuhelnění a uložení do půdy stanou trvalou součástí zdravé a úrodné půdní struktury. [1]

2.1.1 Historie biouhlu

Již dávní obyvatelé Amazonie měli svoji techniku k obohacování půdy stabilním uhlíkem z dřevěného uhlí. Obyvatelé Amazonie dokázali již před 2 000 let přeměnit jalové pralesní půdy v černozem. Tato černozem je velmi úrodná a nazýváme ji TERRA PRETA. [1]

Jednou z vlastností TERRA PRETA je její trvalá vysoká plodnost, která je vyšší než u ostatních okolních nezušlechtěných půd. Podle teorií by však v oblasti Amazonie měla existovat jen půda nevhodná pro zemědělství. I přes tyto teorie v Amazonii existují velké plochy úrodné černozemě, které jsou pro vědce velkou záhadou. Záhadou je to z toho důvodu, že je půda Amazonie chudá na živiny, je nažloutlá a sterilní. I přesto existují na několika místech Amazonie pánve, které zabírají velké plochy a vlastnosti zmíněných půd nacházející se v těchto místech jsou odlišné. Tato půda je černá, zadržuje v sobě velké procento vlhkosti, je podobná humusu a bohatá na organickou hmotu. Tato půda slouží jako ekosystém pro spoustu hmyzu a probíhá tady i intenzivní mikrobiální život. Tato charakteristika je zásadní pro úrodnost půdy. [1]

Pokud dojde ke srovnání této půdy s ostatními druhy půdy, tato půda vykazuje mnohem vyšší obsah uhlíku, je bohatší na biogenní prvky a to fosfor, vápník, síru a dusík. Další vlastnosti, které půda vykazuje je nesrovnatelný obsah organické hmoty, vynikající schopnost zadržet vláhu a živiny. Úrodnost této půdy závisí na způsobu zacházení. Čím lépe s půdou zacházíme, tím déle si udržuje svoje vlastnosti, které zvyšují její úrodnost. [1]

Výroba biouhlu a jeho přidávání do půdy je v dnešní době tradiční zemědělskou technikou v rozvojových oblastech. Do půdy se biouhel v těchto oblastech přidává buď přímo, ve směsi s kompostem nebo s odpady z chovu zvířat. Tento způsob je používán na místo umělých hnojiv, která nejsou v těchto oblastech k dispozici. Z důvodu absence umělých hnojiv je to jediný způsob, jak zachovat půdu úrodnou a také jak se vyhnout problémům způsobených nedostatečným množstvím vláhy, a to především v období sucha. [1]

Biouhel se v Evropě do podvědomí dostal v 19. století. O tento zájem mohl biouhel poděkovat „otci“ organické chemie v zemědělství Justusovi svobodnému pánovi von Liebigovi. [1]

2.1.2 Výzkum v oblasti biouhlu v ČR a budoucnost aplikace v zemědělské oblasti

Poslední dobou se aktuálním tématem ve společnosti stalo globální oteplování a zlepšení životního prostředí. Biouhel se v posledních letech skloňuje v sousloví „budoucnost je v biouhlu“ a je v současné době velmi diskutovaným tématem mezi vědci, ale i širokou veřejností. Biouhel by mohl problémy týkající se životního prostředí redukovat ba dokonce eliminovat. Jedná se o velmi nadějnou surovinu, která není náročná na získávání a dá se získat z jakékoliv biomasy. Používání biohlu by mohlo zlepšit životní prostředí.

Pomocí karbonizace se z odpadní biomasy ze zemědělského průmyslu a bioodpadů z komunální sféry získává biouhel. Následné zapracování biouhlu do půdy nabízí příležitost k rapidnímu vylepšení kvality a vlastností půdy. Půda měla v minulosti výbornou kvalitu a vlastnosti, avšak v minulých desetiletích se kvůli intenzivní zemědělské činnosti na mnoha místech tyto charakterizace téměř zničily. [1]

Biouhel se stal velmi žhavým tématem mezi vědci, a proto se o něj začalo zajímat několik výzkumných týmů.

Níže jsou uvedeny některé výzkumné týmy, které se zabývají výzkumem biouhlu v České republice:

- BC AV ČR, České Budějovice, Ing. Václav Křišťůfek, CSc.
 - Od roku 2013 je sledován vliv aplikace biouhlu na strupovitost brambor na pokusných políčkách
- VUMOP, Ing. Jarmila Čechmánková PhD., Ing. Petra Huislová
 - Ověření vlivu biouhlu na kvalitu půdy na pokusných plochách od roku 2015. Výzkum probíhá dlouhodobě a závěrečné zprávy z let 2015 a 2016 ukázaly potenciál pro aplikaci biohlu.



Obrázek 1: Srovnání růstu kukuřice na polích bez a s aplikací biouhlu [1]

- Státní úřád pro jadernou bezpečnost, doc. Ing. et Ing. Karel Klouda, CSc. PhD., MBA a kolektiv
 - Biouhel jako ekologický produkt a jeho uplatnění v ochraně životního prostředí je cílem tohoto výzkumu
 - Dalším úkolem pro tento výzkumný tým je příprava kompozitní fólie s využitím biouhlu a definice jejich použití v ochraně životního prostředí. Bude sledována základní ekotoxicita u uhlíkatých fólií připravených pomocí kombinace oxidace grafitu s fullerenem, fluorografitem a biouhlem.
- Mendelova univerzita v Brně
 - Agronomická fakulta, Ing. Jaroslav Záhora, CSc.
 - Výzkum dlouhodobě sleduje vlastnosti a působení biouhlu. Dále také ověřuje efekt aplikace biouhlu ke kompostovaným bioodpadům.
 - Agronomická fakulta, Ing. Jiří Jandák, CSc.
 - Výzkum se zabývá polními pokusy ve výzkumné stanici Vatín, kde se sleduje působení biouhlu v půdě při rozdílných agrotechnických postupech.
- ÚKZÚZ, Ing. Michaela Smatanová

2.1.3 Cyklus uhlíku a biohlu v přírodě

Půda, která je chudá na organické látky a uhlík, nemá schopnost zadržovat vodu a nemůže zadržovat ani velmi používaná umělá hnojiva. Jestliže se k obdělávání půdy používají nevhodné osevní nebo agrotechnické postupy, mění se půda v mrtvou pevnou masu. Tato masa se devastuje a ztrácí přirozenou půdní strukturu. Z obdělávané půdy a pastvin v zemědělství se uvolňuje do ovzduší velké množství skleníkových plynů. [1]

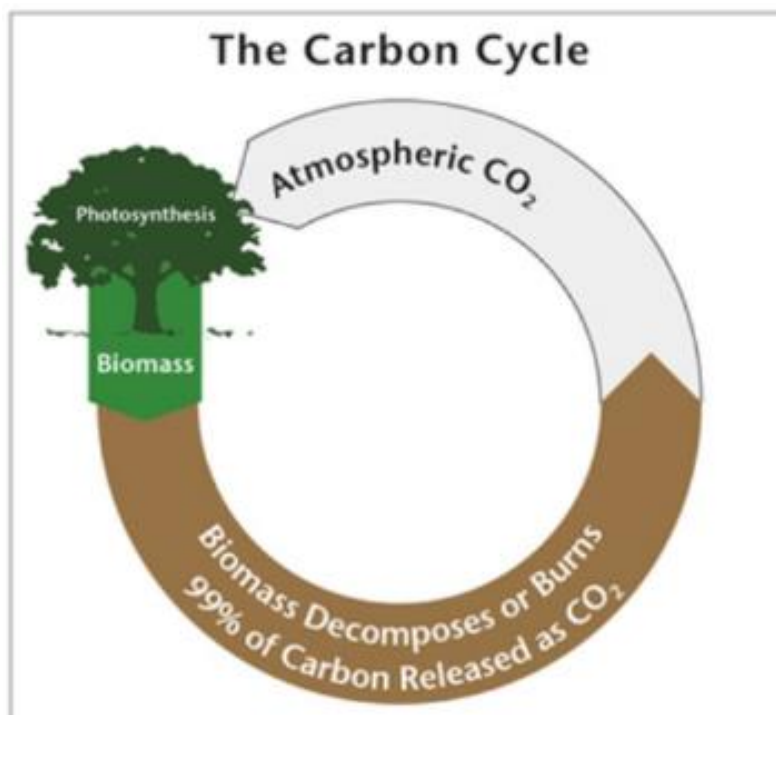
Díky zavedení a rozšiřování biohlu do půdy, budou přinesena základní pozitiva do zemědělského průmyslu. Těmi pozitivy budou:

- Zásadní zlepšení kvality a úrodnosti půdy prostřednictvím zlepšení vodního režimu
- Snížení množství aplikovaných umělých hnojiv
- Snížení obsahu skleníkových plynů v atmosféře, a to především oxidu uhličitého

Součinností pak díky vyšším výnosům z úrody plodin a kvality produkce bude možné udržovat nebo snižovat velikost rozlohy orné půdy při zachování potravinové bezpečnosti. Díky těmto krokům budou moci vzniknout přirozené, bezpečné a funkční ekosystémy půdy. [1]

2.1.3.1 Uhlíkový cyklus

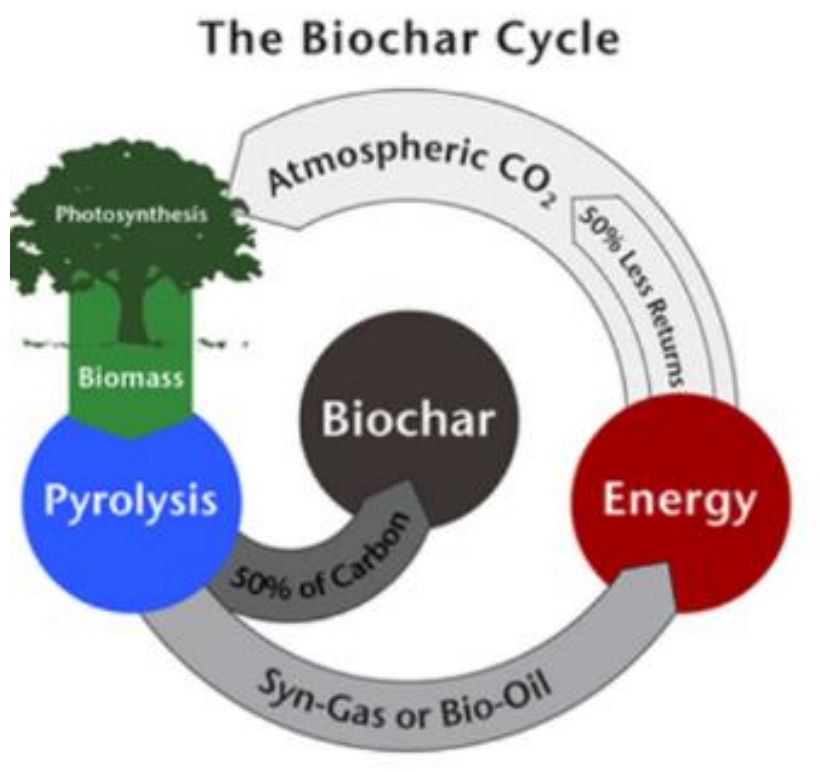
Zelené rostliny potřebují k průběhu fotosyntézy oxid uhličitý, který je odstraněn a přeměněn na biomasu. Díky probíhající fotosyntéze se z atmosféry odstraňuje oxid uhličitý. Prakticky všechny uhlík je navrácen do atmosféry, jakmile rostliny uschnou a rozpadnou se. Průběh uhlíkového cyklu je popsán na obrázku 2. Další způsob, jak navrátit uhlík do atmosféry je okamžité spálení biomasy a využití této upravené biomasy jako obnovitelný zdroj pro fosilní paliva. [1]



Obrázek 2: Cyklus uhlíku v přírodě [1]

2.1.3.2 Cyklus biouhlu

Zelené rostliny potřebují k průběhu fotosyntézy oxid uhličitý, který je odstraněn a přeměněn na biomasu. Více jak polovina uhlíku je odstraněna a přeměněna v biouhel, zatímco další polovina je přeměněna na obnovitelný vedlejší produkt před navrácením do atmosféry. Průběh cyklu biouhlu v přírodě je znázorněn na obrázku 3. [1]



Obrázek 3: Cyklus biouhlu v přírodě [1]

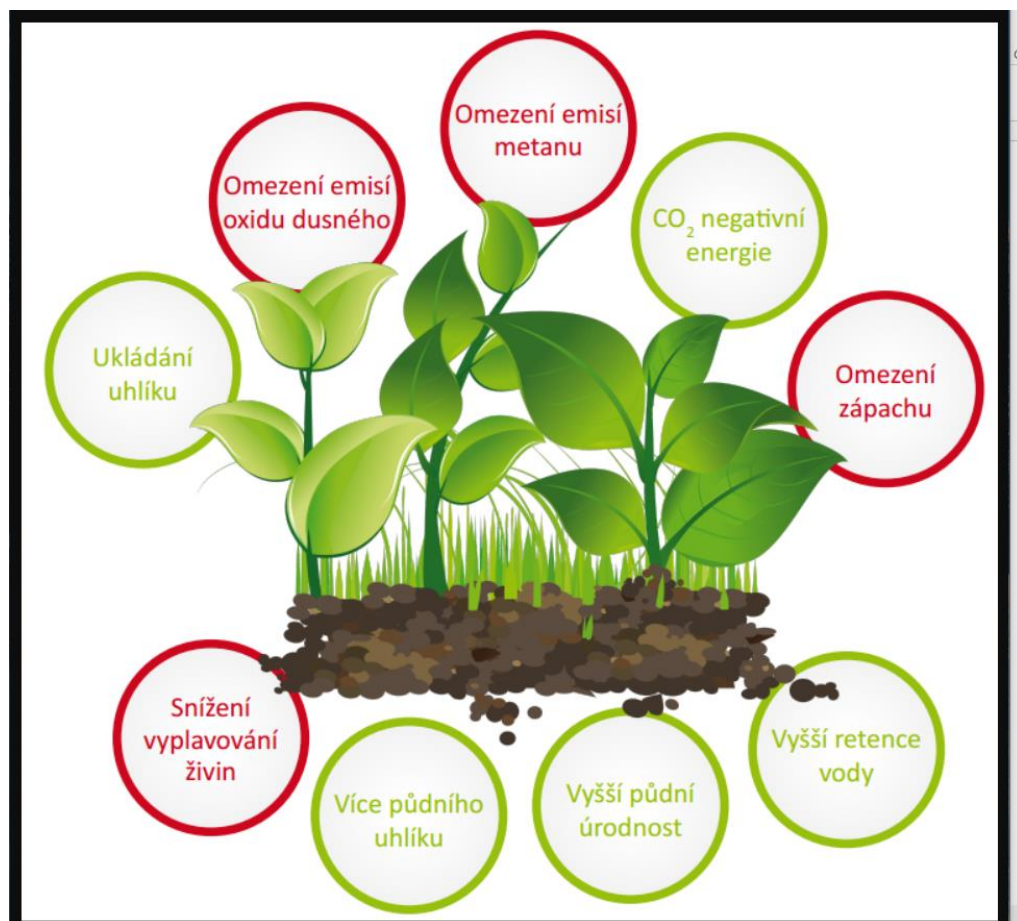
2.1.4 Biouhel v půdě

Biouhel je z převážné většiny tvořen stabilním uhlíkem. Tento uhlík je ve stabilní formě a je považován za část biouhlu, která přispívá k významnému zlepšení půdních vlastností. Uhlík v biouhlu je charakterizován velkým specifickým povrchem zaručující značnou retenční kapacitu v půdním ekosystému. [1]

Mezi hlavní efekty biouhlu v půdě jsou řazeny níže uvedená pozitiva (viz Obrázek 4):

- Snižování emisí oxidu dusného a methanu v půdě, ve které je dostatek uhlíku
- Redukce zápachu pomocí uhlíku v biouhlu
- Odstranění oxidu uhličitého z atmosféry pomocí jeho ukládání do půdy
- Zvyšování kationtové výměnné kapacity (KVK) a snižování vyplavování živin => retence živin v půdě. Díky tomuto efektu se snižuje spotřeba umělých hnojiv.
- Vyrovnávání pH v půdě
- Zvyšování obsahu půdního uhlíku

- Udržování půdy úrodné a biologicky vyrovnané
- Zlepšování vodního režimu v půdě [1]

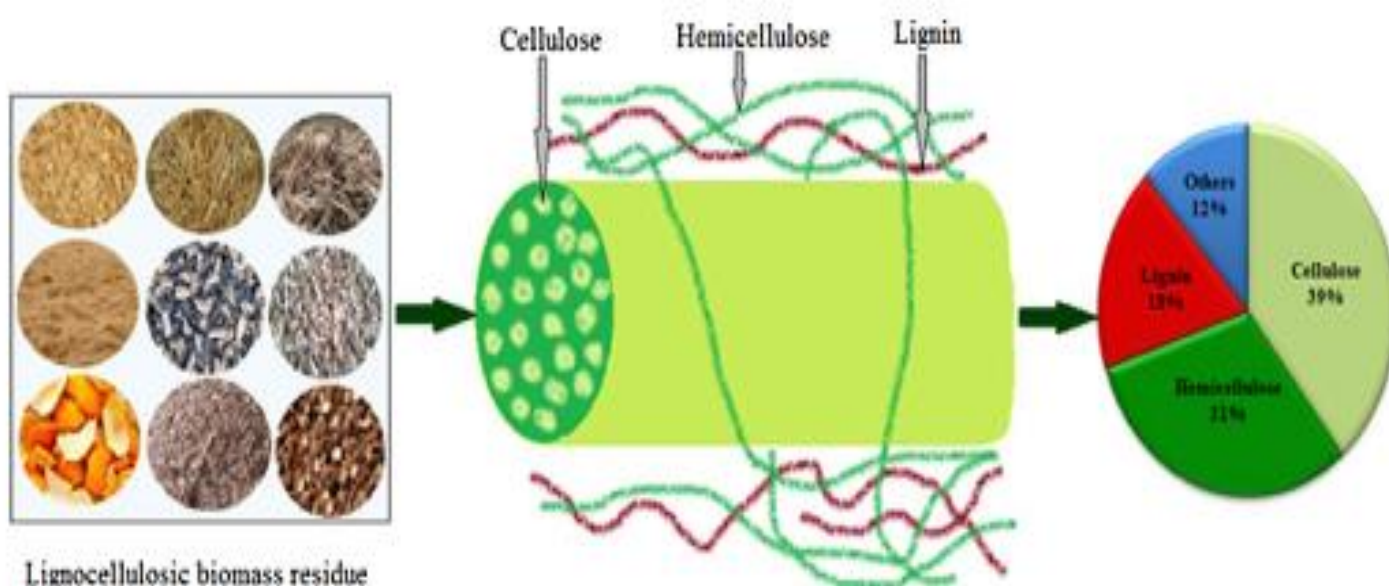


Obrázek 4: Efekty biouhlu v půdě [1]

2.1.5 Lignocelulózové materiály jako surovina pro produkci biouhlu

Vzhledem k obrovskému množství odpadů se diskutuje otázka, jak s tímto odpadem naložit. Prakticky jsou k dispozici 3 způsoby. Odpad se může recyklovat, uložit na skládku nebo energeticky využít.

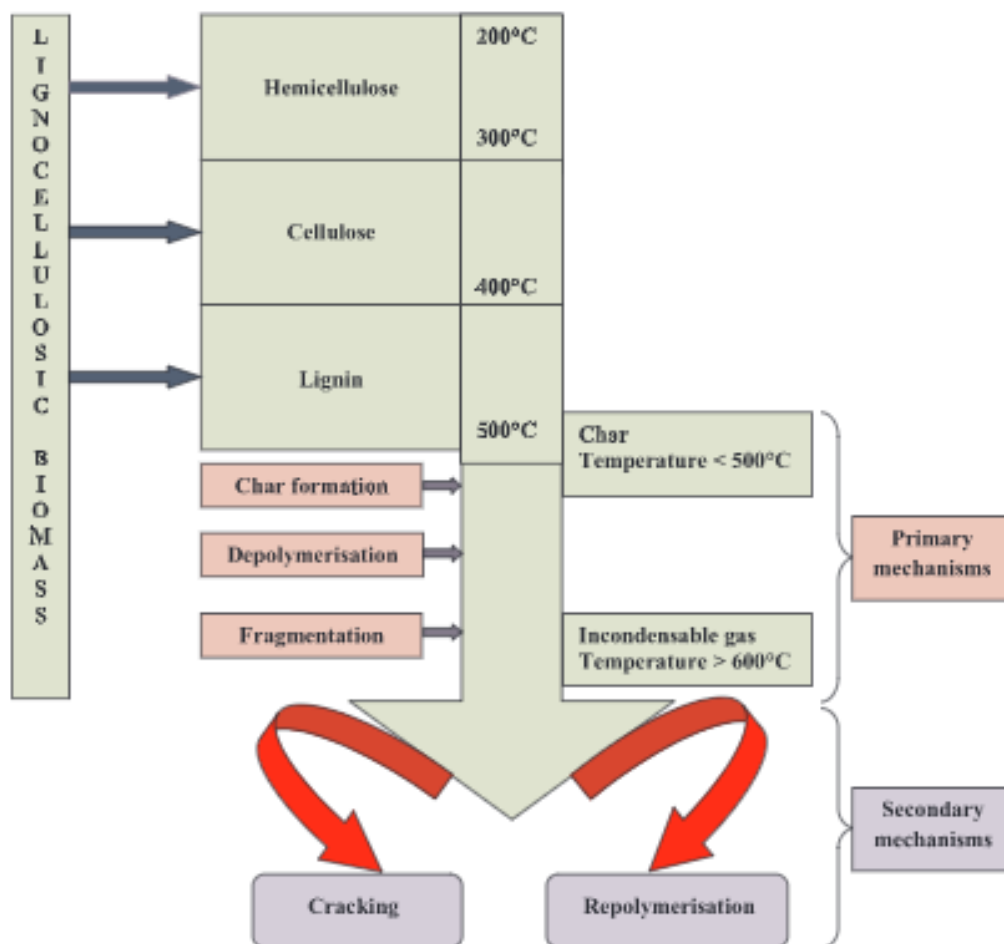
Využití lignocelulózových materiálů získává celosvětovou pozornost z důvodu jejich hojné distribuce, obnovitelnosti a jejich charakteristických vlastností. Hlavním zdrojem lignocelulózových materiálů jsou odpady ze zemědělského a lesohospodářského prostředí. Lignocelulózový materiál je složen z 39 % celulózy, 31 % hemicelulózy a 18 % ligninu (viz Obrázek 5).



Obrázek 5: Složení lignocelulózového materiálu

Celulóza je hlavní složkou lignocelulózového materiálu lineárního tvaru, která je složena z β -D-glukopyranosových jednotek. Celulóza je strukturní jednotkou rostlinné buněčné stěny. Hemicelulózy jsou polysacharidové polymery s nižším stupněm polymerace než celulóza. Lignin je heterogenní komplexní vysokomolekulární struktura s větvenou strukturou.

Rozhodujícím faktorem pro kvalitně vyrobený biohel je přirozená a molekulární struktura lignocelulózového materiálu. Hmotnost komponentu lignocelulózového materiálu a jeho termální rozklad (rozdílné teploty) určují uhlíkovou strukturu biohlu. Produkce biohlu závisí na experimentálních podmínkách jako je terminální transformace celulózy, hemicelulózy a ligninu, pyrolytická teplota a další faktory. Primární a sekundární mechanismy termálního rozkladu lignocelulózových materiálů je zobrazen na obrázku 6. [29]



Obrázek 6: Mechanismus tepelného rozkladu lignocelulózového materiálu [26]

Jako běžné suroviny, které se řadí do skupiny lignocelulózových materiálů, se dá pro získání biouhlu použít hospodářský odpad a to kukuřice, tráva, skořápky ořechů, bambus, rýže, kůra ovoce a dřevo nebo piliny z lesů, otruby, cukrová třtina, lusky, stěbla, stonky. Dále se dají použít kaly z odpadních vod, řasy, hnůj, kejda nebo mrva. [26, 29]

2.1.5.1 Otruby

Otruby jsou jedním z nejbohatších zdrojů vlákniny. Jedná se o nestavitelné vnější slupky pšenice, rýže, ovsa a dalších obilných zrn. V minulých letech se vnější slupky po mletí zrn vyhazovaly. Až v šedesátých letech, kdy vědci publikovali článek o blahodárných účincích otrub, se začaly otruby objevovat jako součást jídelníčku. Otruby mají vysoký obsah vlákniny a jejich vnější vrstva obilných zrn je fytochemicky bohatá. Příjem otrub potravou snižuje riziko obezity, cukrovky, koronárních problémů a rakoviny. Z těchto důvodů jsou otruby považovány za důležitou složkou při vývoji funkčních potravin.

Otruby jsou nerozpustné a absorbují velké množství vody. Otruby obsahují vysoké množství polyfenolických sloučenin, které vykazují antioxidační aktivitu. Otruby obsahují fenoly vázané ve vláknech a β -glukanu. Mezi fenolické látky v otrubách se řadí kyselina ferulová, kyselina vanilinová, p-kumarová kyselina apod. [2, 3]

Otruby jsou složeny z 33,4-63,0 % vlákninou, 8,1-12,7 % vlhkostí, 3,9-8,1 % popelem, 9,6-18,6 % bílkovin, celkové sacharidy tvoří 60,0-75,0 % a 9,1-38,9 % škrobem. Otruby jsou bohaté na

minerály, vlákninu (xylany, lignin, celulóza, ...), vitaminy, převážně vitaminy skupiny B, minerály a bioaktivní sloučeniny, o nichž je známo, že mají blahodárný vliv na zdraví člověka. Z minerálních látek jsou v otrubách zastoupeny tyto prvky, železo, zinek, mangan, hořčík a fosfor. 80 % fosforu je v pšeničných otrubách skladován ve formě fytátů, které tvoří komplexy s železem, zinkem a hořčíkem. [31, 32]

Otruby nejsou využívány jenom jako součást potravy, ale poslední dobou se jedná o hodně diskutované téma v oblasti využití otrub při výrobě biohlu. [2, 3]

2.1.5.2 Výroba biouhlu ze separátu z bioplynových stanic

Pro předchozí anaerobní nebo aerobní fermentaci se používá biomasa, která je určena pro zuhelnatění. Díky výzkumu bylo zjištěno, že nejkvalitnější biouhel lze získat právě z biomasy, která již prošla fermentační procesy. Během fermentačních procesů dochází k rozkladu složitějších látek na látky jednodušší za vzniku plynu, čímž dochází k deformaci pevné struktury. Zuhelněné fermentační zbytky mají velký specifický povrch a také vysoký obsah uhlíku. Tyto vlastnosti stojí za kvalitou biouhlu. Za fermentační zbytky ze zemědělství lze považovat statkové odpady z živočišné výroby (chlévská mrva, hnůj, prasečí kejda) a hlavně separát z digestátu u bioplynových stanic. [1]

Pro karbonizaci zbytků biomasy po fermentaci je využíváno odpadní teplo, které vzniká při kombinované výrobě elektrické a tepelné energie v motorech kogeneračních jednotek. Tímto způsobem je možné zuhelnovat fermentační zbytky při nízkých teplotách a získávat mnohem kvalitnější biouhel. Popřípadě dochází jen k zuhelnění části biomasy, čímž dochází k tvorbě kvalitního půdního humusu. [1]



separát z bioplynové stanice



biouhel ze separátu

Obrázek 7: Vznik biouhlu z bioplynové stanice [1]

Využití této technologie karbonizace může řešit několik problémů spojených s provozem bioplynové stanice:

- Využití min. 50 % odpadního tepla z kogenerace
- Eliminace problému vyvážení digestátu a náklady s tím spojené

- Zlepšení vlastnosti biouhlu v půdě, snižování spotřeby umělých hnojiv a zvyšování výnosů u pěstovaných plodin [1]

2.1.5.3 Výroba biouhlu z biologicky rozložitelných odpadů

Biouhel se vyrábí karbonizací biologicky rozložitelných odpadů z komunální sféry a průmyslu. Separací sběru a tříděním organických odpadů, popřípadě jejich kompostováním, získáváme potřebný materiál k získávání biouhlu. Díky rozšíření tohoto trendu bude separace a třídění odpadu jistě pokračovat.

Kompostování je proces aerobní fermentace. Vzniklý kompost je tedy fermentační zbytek, který je vhodný pro zuhelnění. Díky vysoké teplotě dochází k likvidaci případných patogenů, které by se tam mohly vyskytovat.



kompost z bioodpadu



biouhel z kompostu

Obrázek 8: Vznik biouhlu získaného pomocí karbonizace [1]

Vzniklé odpadní teplo, které může být využitelné pro karbonizaci, je k dispozici například pro provoz čistíren odpadních vod či u odplynovacích skládek. Díky těmto provozovnám je možné shromažďovat organické odpady v jejich blízkosti. Popřípadě kompostovat biologický materiál a výsledný kompost karbonizovat.

Zemědělské podniky, které nemají k dispozici odpady vhodné pro výrobu biouhlu, mohou být zásobeny biouhlem vyrobeným například v čistírnách odpadních vod či odplynovacích skládek. Dále se také může nabízet i prodej biouhlu maloodběratelům pro použití do zahrad, pěstitelům ovoce, zeleniny, dekorativních rostlin či pro aplikaci na plochy městských parků.

Obohacení svrchní vrstvy půdy při rekultivacích, například po těžbě nerostů, se jeví jako velmi perspektivní využití biouhlu. [1]

2.1.6 Technologie pro získávání biouhlu

Získávání biouhlu v rozvojových zemích probíhá v jednoduchých retorních pecích, které jsou současně využívány jako vařiče. Teplo pro vaření je získáváno spalováním pyrolýzních plynů. Poslední dobou s rozvojem výzkumu, vývojem výroby a užíváním biouhlu se začaly používat moderní zařízení na jeho výrobu. V celosvětovém měřítku jde stále jen o jednotlivé instalace těchto zařízení. Jestliže

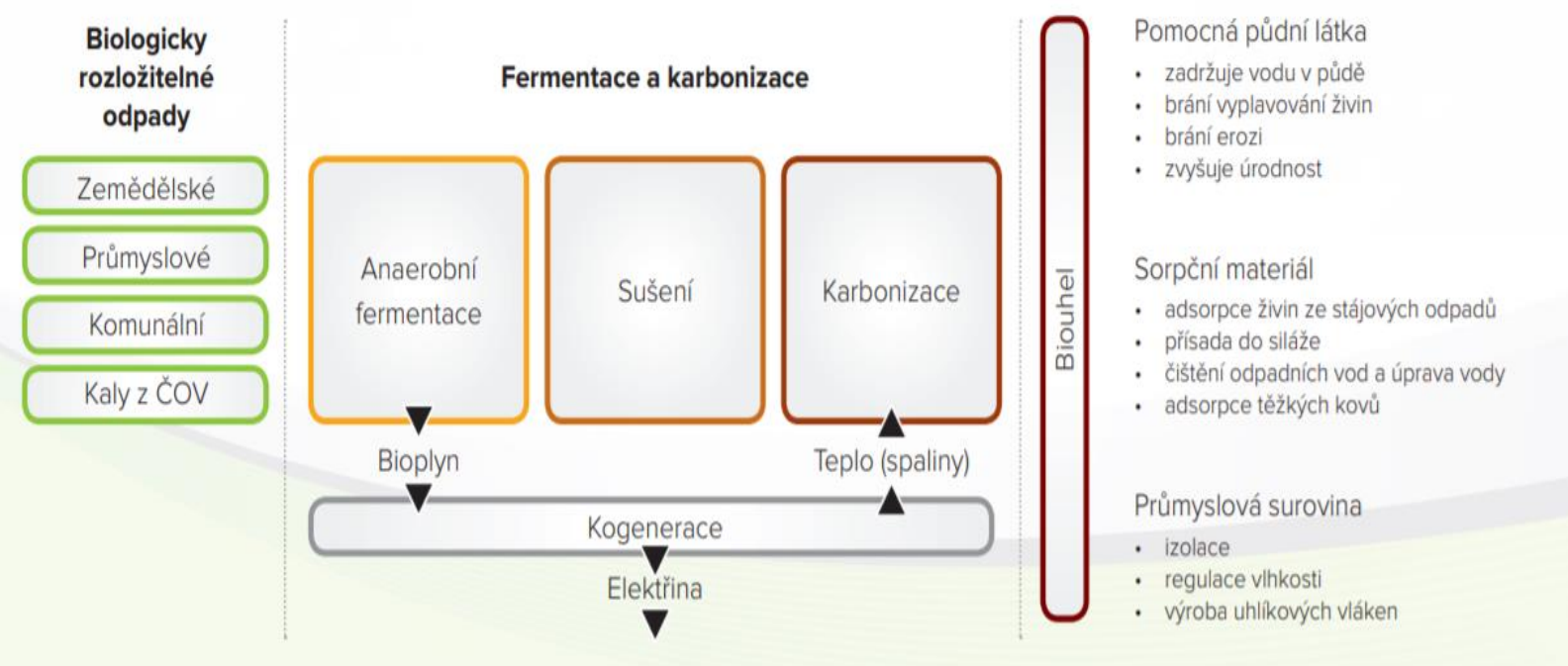
bychom chtěli rozšířit vznik a rozšíření průmyslových aplikací v zemědělském průmyslu, je nutné zvýšit poptávku na využití biouhlu. Zvýšení poptávky na používání biouhlu je zpomalováno z důvodu používání umělých hnojiv, která zemědělci využívají v masivním počtu. Na jednu stranu umělá hnojiva udržují docela uspokojující výnosy plodin, na druhou stranu devastace půdy a zvyšování emisí skleníkových efektů je alarmující.

Existuje celá řada technologií, které lze využít pro produkci biouhlu. Mezi tyto technologie se řadí pyrolýza, torefakce (torrefaction), zplyňování (gasification) a hydrotermální karbonizace.

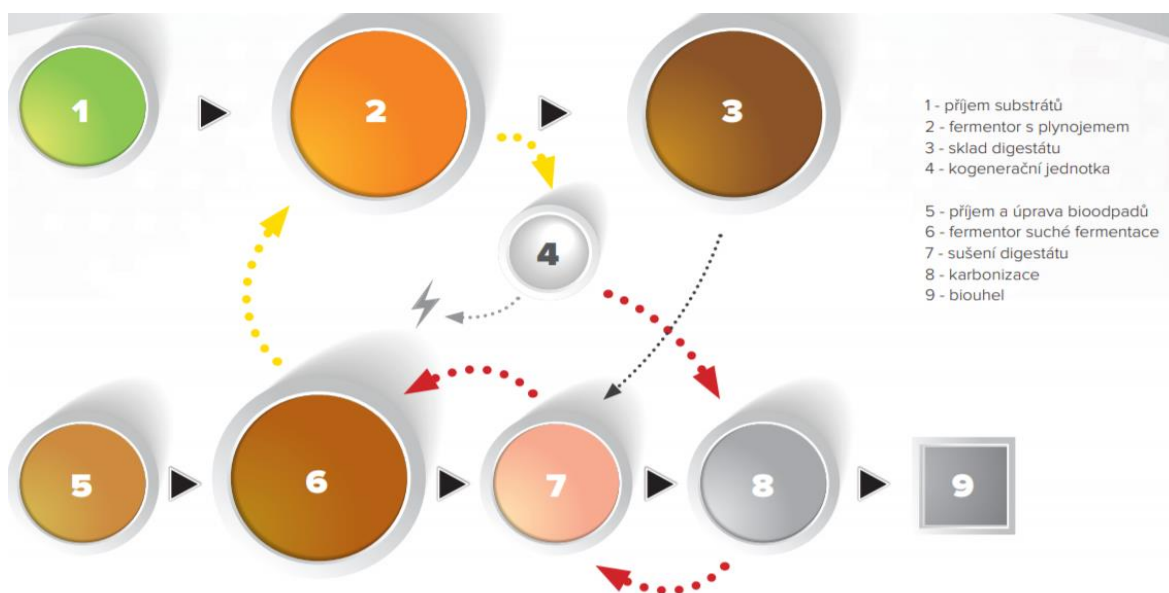
Při zpracování biomasy vzniká hlavní produkt – biouhel a vedlejší produkty jako tekavé sloučeniny, vodík, oxid uhličitý, plynné sloučeniny – bioolej apod.

Biouhel obsahuje vysoce stabilní aromatické uhlíkové formy, které zabraňují návratu oxidu uhličitého zpět do atmosféry. [29]

Jednou z firem, která se zabývá výrobou biouhlu v České republice je firma BIOUHEL.CZ. Tato firma vyrábí biouhel pod obchodním názvem agrouhel®1, který je zapsán pod ochrannou známkou. Vstupní biomasa se ohřívá bez přístupu vzduchu. Při ohřevu se vyvíjí karpoglynn (obdoba dřevoplynu) a stabilní části se zuhelnňují. Vyrábět biouhel lze z jakékoli biomasy, například dřevní hmoty, slámy, stébel ze zbytků z čištění obilovin, digestátů, kompostů nebo čistírenských kalů. [1]



Obrázek 9: Proces výroby biouhlu [1]



Obrázek 10: Řešení problémů nakládání s odpady [1]

2.1.6.1 Torefikace

Proces torefikace umožňuje zhuštění energie a homogenizaci biomasy. Proces zahrnuje zahřívání biomasy pod atmosférickým tlakem, teplotní rozsah je 200-300 °C bez přístupu kyslíku nebo s přístupem jiných pomocných materiálů limitovaných v obsahu kyslíku.

Po torefikaci je získán materiál s nižší vlhkostí, nižší hmotností, nižším poměrem mezi prvky H/C a O/C, resistencí proti degradaci biologickými procesy. Navíc díky podmínkám této technologie dochází k rozbití vazeb mezi polymery v lignocelulózovém materiálu, poněvadž dojde k depolymerizaci celulózy a hemicelulózy. [29]

2.1.6.2 Gasification

Proces gasification nebo-li zplyňování prováděný přeměnou biomasy na plyny přes zplyňovací komoru za atmosférického tlaku nebo za zvýšeného tlaku a vyšší teploty. Zplyňovacími prostředky, které jsou při tomto technologickém procesu používány pro vznik syngas, jsou vzduch, pára nebo vzduch-pára. Syngas je směs oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a vodíku. Gasification je při získávání biouhlu z biomasy pomalejší, protože se během procesu 80 % biomasy zredukuje (ztráta plynů a těkavých látek). Parametry kontrolovanými během této technologie jsou teplota, tlak a zplyňovací prostředky. Teplota je jeden z nejdůležitějších parametrů, jelikož je na ní proces přímo závislý. Zvýšená teplota stojí za vyšším množstvím vzniklého vodíku, oxidu uhelnatého a uhlíku, kdežto obsah dehtu, uhlovodíků, oxidu uhličitého a methanu je redukován. Výtěžek pevného biouhlu a jeho obsahu uhlíku touto technologií je výrazně nižší. [29]

2.1.6.3 Hydrotermální karbonizace

Princip hydrotermální karbonizace je založen na tom, že se vstupní surovina biomasy ponoří do vodního systému a zahřívá se v teplotním rozmezí 175-300 °C po dobu až 16 hodin pod nasyceným tlakem. Kvůli ponoření do vodního systému je nazývána tato technologie jako „mokrý pyrolýza“. Hydrotermální karbonizace spotřebovává hodně energie, která je závislá na obsahu vlhkosti v biomase a poměr mezi vodním prostředím, kde probíhá hydrotermální karbonizace a biomasou.

Jestliže hydrotermální karbonizace probíhá za mírných podmínek, vzniká biouhel s vysokým množstvím funkčních skupin. Hydrotermální proces založený na rozsahu teplot zahrnuje hydrotermální zkapalnění a hydrotermální zplynování.

Hydrotermální karbonizace produkuje hydrouhel bez dehtu, což umožňuje snadnější separaci z reakčního roztoku. Jedná se o proces spontánní a exotermický. Formace hydrouhlu probíhá skrz sérii souběžných reakcí, jako jsou hydrolýza, dehydratace, aromatizace, kondenzace a dekarboxylace.

Alifatické sloučeniny jsou hlavní složky v hydrouhlu více než aromatické sloučeniny v biohlu. Hydrouhel obsahuje více kyslíkových funkčních skupin a má vyšší kationtovou výměnnou kapacitu. [29]

2.1.6.4 Pyrolýza

Výroba biouhlu se neliší od výroby dřevěného uhlí téměř v ničem. Pálení dřevěného uhlí se provádělo z důvodu získávání energie v koncentrované formě. Jinak tomu není ani v případě získávání biouhlu.

Slovo pyrolýza má původ v řeckých slovech *pyr* (*pyros*) neboli oheň a *lýsis* neboli uvolňovat. Během pyrolýzy je materiál tepelně zpracován bez přístupu kyslíku, vzduchu či jiných zplyňovacích látek. Jinými slovy se pyrolýzou rozumí rozklad látek při vyšší teplotě bez přístupu kyslíku, to znamená v atmosféře, ve které nedochází ke spalování.

Podle dosahovaných teplot rozdělujeme pyrolýzy do tří skupin:

1. Nízkoteplotní – teploty do 500 °C
2. Středněteplotní – rozmezí teplot mezi 500-800 °C
3. Vysokoteplotní – teploty nad 800 °C

Jakmile je dosaženo požadované rozkladové teploty, klesá stabilita vysokomolekulárních látek, při kterých dochází ke štěpení a uvolňování nízkomolekulárních látek. Během procesu pyrolýzy vznikají především 4 hlavní produkty, kterými jsou:

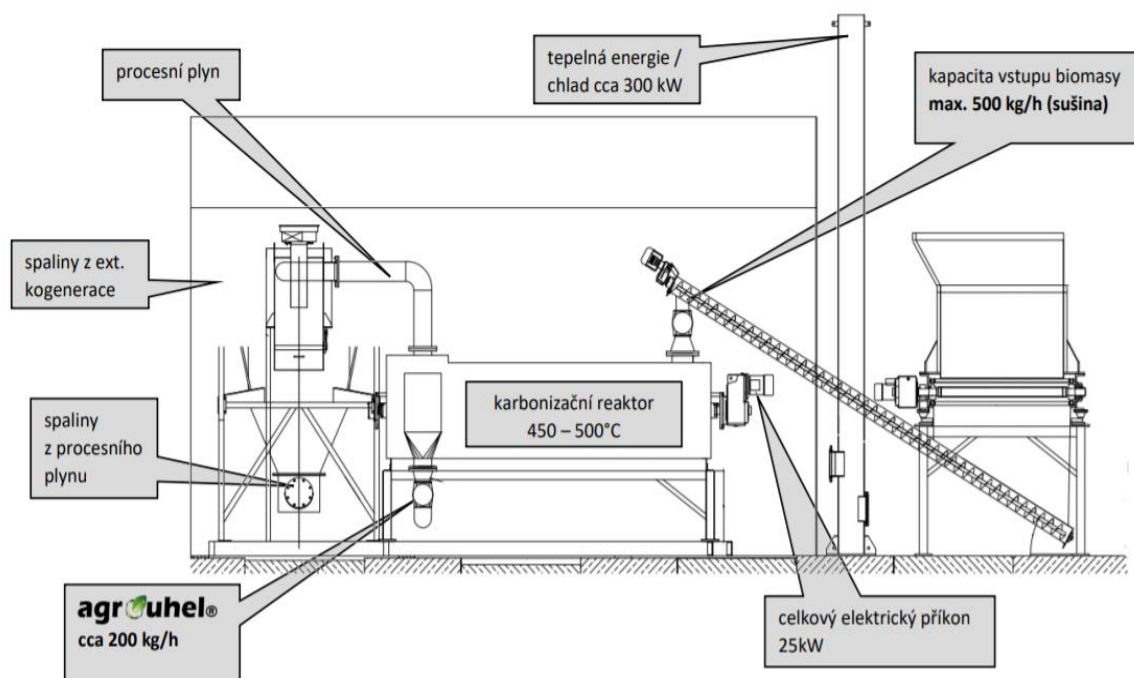
1. tuhý zbytek
2. pyrolýzní plyn (lze využívat jako palivo, které je možné zušlechťovat rafinací)
3. organický kapalný produkt – pyrolýzní olej (lze využívat jako palivo, které je možné zušlechťovat rafinací)
4. pyrolýzní voda, která vznikla z vlhkosti obsažené ve vstupním materiálu

Pyrolýzu rozdělujeme na pyrolýzu rychlou a bleskovou nebo pomalou.

- Rychlá a blesková pyrolýza se používá pro maximální produkci plynné a kapalné fáze. Poskytuje především tepelný účinek. Při těchto pyrolýzách je dosahováno teplot mezi 450-900 °C za tlaku 0,1 MPa.
- Pomalé pyrolýzy jsou známé jako karbonizace. Při pyrolýze se dosahuje teplot v rozmezí 400-600 °C za tlaku mezi 0,001-0,1 MPa. Tento druh pyrolýzy se používá k produkci dřevěného uhlí. Dřevné uhlí nachází v dnešní době využití při výrobě aktivního uhlí (aktivace vodní parou) a k výrobě peletovaného paliva. [1,12,13,29]

Pro přeměnu biomasy na biouhel pomocí termochemické přeměny se používá suchá destilace, popřípadě karbonizace. Jedná se o nízkoteplotní pyrolýzu. Je to chemická reakce, při které dochází v rozmezí teplotních hodnot mezi 300 až 500 °C bez přístupu vzduchu ke vzniku pyrolýzních plynů, dehtů, pyrolýzní vody a tuhého zbytku. Tímto zbytkem je uhel. Výtěžky jednotlivých produktů pyrolýzy se mohou lišit. Výtěžky se mění podle druhu pyrolyzované biomasy, teploty, rychlosti ohřevu či reakční době. [1, 29]

Schéma výroby biouhlu je zobrazena na obrázku 11. Jedná se přímo o přístroj KARBOTECH® 500, jehož charakteristika je uvedena na obrázku 12. [1]



Obrázek 11: Schéma technologie výroby biouhlu pomocí KARBOTECH® 500 [1]

2.1.6.5 Srovnání výrobních technologií biouhlu

Jestliže srovnáme výtěžnosti biouhlu pomocí výše popsaných technologií, dojdeme k závěru, že mezi termálními technologiemi je nejvíce prozkoumanou technologií a jednou z nejlepších technik pro produkci biouhlu pyrolýza.

Výtěžnost pevného biouhlu z technologického procesu gasification je nižší, jestliže ji srovnáme s dalšími technologiemi, jakými jsou torrefaction, gasification a hydrotermální karbonizace. [29]

Velmi využívaným zařízením pro komplexní zpracování biologicky rozložitelných materiálů (biomasy včetně bioodpadu) jsou biorafinérie, které nahrazují doted' využívané neobnovitelné fosilní zdroje [6]. Koncepce biorafinérií přispívá k rozvoji výroby motorových biopaliv 2. generace. Tyto zařízení jsou zařízení, která udržují konverzi biomasy na komerčně využitelné produkty (chemikálie, aditiva pro chemický průmysl, biomateriály atd.) a bioenergii (biopaliva, elektřinu, teplo atd.), jak po ekonomické, tak ekologické stránce. Pojmy „odpad“ a „odpadové hospodářství“ jsou v biorafinériích nahrazeny pojmy „užitečný výrobek“ a „oběhové hospodářství“. V biorafinériích jsou k pokrytí energetických potřeb využívány „zbytky“ z výroby (tuhé a kapalné odpady a vedlejší produkty). [4]

Biorafinérie se rozdělují na:

- Tzv. zelené biorafinérie GBR (Green BioRefinery), které zpracovávají trávu a pícniny
- LCF (Lignocellulose Feedstock Biorafinery), které zpracovávají biomasu a odpady celulózní a lignocelulózní
- Biorafinérie obilná CCB (Cereale corn biorfinery), která zpracovává škrobnaté části rostlin [6]

Lignocellulose Feedstock Biorafinery

Lignocellulose feedstock biorafinery nebo-li biorafinérie pro lignocelulózové materiály (LCF) využívají pro tvorbu „užitečných výrobků“ fyzikálně chemické procesy a to např. tepelně tlakovou hydrolýzu v kyselém prostředí, neenzymatickou hydrolýzu, popřípadě fermentační procesy rozkládající celulózu na glukózu, hemicelulózy na pentózy. Konečnými produkty jsou např. bioethanol, fural nebo čistý lignin. V průmyslu existují i provozy zpracovávající biomasu pomocí pomalé nebo rychlé pyrolýzy na tzv. biokapaliny (bio-liquid). Tyto biokapaliny obsahují chemické látky, které jsou potřebné pro výrobu bioplastů a biopaliv. [6].

Cereale corn biorafinery

Cereale corn biorafinery nebo-li biorafinérie obilnin jsou rafinérie, ve kterých jsou konečnými produkty bioethanol, kyselina mléčná, atd. Zpracováním vlhkého kukuřičného zrna vzniká fruktózový sirup, který se používá k výrobě cukrovinek nebo bioethanolu. [6]

2.1.7 Využití biouhlu

Půdní degradace, která je charakteristická poklesem jejich nutričních hodnot a akumulací zbytků pesticidů, je hlavní problém v zemědělském průmyslu. Navíc vyluhování živin ze zemědělských půd zvyšuje náklady na zemědělství, zvyšuje kyselost půdy a snižuje výnosy plodin. Pesticidy mají schopnost bioakumulace v potravinovém řetězci a mohou ohrozit lidské zdraví a zdraví jiných organismů přítomných v životním prostředí. Použití biouhlu zvyšuje úrodnost a zvyšuje degradaci pesticidů v půdě.

Vzhledem k používání velkého množství pesticidů v půdě, dochází ke zhoršení úrodnosti půdy a ke znečištění životního prostředí. Tyto problémy jsou odstraněny použitím biouhlu, který zlepšuje jak chemické, tak biologické procesy půdy. Díky velké povrchové ploše biouhlu, vysokému zastoupení funkčních skupin a dobré stabilitě, biouhel může zlepšit účinnost hnojiv a úrodnost půdy. Aplikací biouhlu do znečištěné půdy může být zvýšena mikrobiální aktivita. Aplikace biouhlu do půdy zvyšuje pH půdy, množství kyslíkových funkčních skupin a hladinu fosforu způsobené tvorbou ligandů, která přispívá k imobilizaci toxických těžkých kovů v půdě.

Vyrobený biouhel snižuje emise plynného dusíku, mění půdní zastoupení živin a redukuje vyluhování živin. Biouhel je zodpovědný i za redukci používaných pesticidů v půdě. [23, 24]

Kromě zemědělského průmyslu se dá biouhel využít pro zmírnění globálního oteplování. Využitím biouhlu se dají také stanovit organické (agrochemikálie, antibiotika, polycyklické aromatické uhlovodíky, polychlorované bifenylly, barviva) a anorganické (těžké kovy, nitráty, fosfáty, sulfidy, amoniak) kontaminanty v životním prostředí. Díky svým dobrým adsorpčním vlastnostem se využívá i pro adsorbování znečišťujících látek v různých sektorech průmyslu nebo také jako filtrační medium pro nakládání s odpady v odpadních vodách (ČOV). [24, 25]

Biouhel je široce využíváný i pro výrobu tepla a energie. Biouhel představuje levný, udržitelný a snadno vyrobitelný proces umožňující výrobu materiálu s rozsáhlými aplikacemi při nižších nákladech ve srovnání s materiály z petrochemických a jiných chemických procesů. Biouhel je využíván jako katalyzátor v produkci bio-dieselu a modernizaci výroby bio-oleje. [25, 30]

Další možnou aplikací biouhlu je jeho využití jako krmivo pro zvířata. Použití biouhlu jako krmivo zvířat má následující benefit – zlepšení zažívání, zvýšení obranyschopnosti, redukování produkce methanu, redukování chronického botulismu a další. [25]

2.2 Způsoby fyzikální a chemické charakterizace biouhlu

Pro charakterizaci chemických a fyzikálních vlastností biohlu získaného z otrub pomocí pyrolýzy mohou být použity běžné analytické postupy.

Pro stanovení prvkového složení lze použít metody FTIR spektroskopie a ICP-OES. Stanovení obsahu polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) lze provést separační metodou, a to plynovou chromatografií.

2.2.1 Termogravimetrie (TGA)

Termogravimetrie je metoda, která studuje změny hmotnosti probíhající v analyzovaném vzorku v závislosti na teplotě. Výsledkem termogravimetrie je termogravimetrická křivka, nebo-li TG-křivka. Křivka znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě, popřípadně na čase.

Termogravimetrická analýza probíhá na termovahách. Sledovaný vzorek je po celou dobu experimentu v peci na stejném místě.

Termogravimetrická křivka udává na ose x teplotu nebo čas. Na ose y jsou znázorněny hmotnosti vzorku nebo % hmotnost vzorku.

Na TG-křivce pozorujeme:

- a) oblasti změny hmotnosti (úbytek nebo nárůst vzorku)
- b) oblast beze změny hmotnosti
- c) dílčí hmotnostní úbytek
- d) celkový hmotnostní úbytek.

Díky termogravimetrické analýze lze popsat děje, při kterých dochází ke změně hmotnosti. Metodou lze určit dílčí a celkové hmotnostní úbytky termických rozkladů, procentový obsah anorganických látek nebo určení molekulové hmotnosti studovaných látek. [37]

2.2.2 Elementární analýza

Do oblasti prvkové analýzy patří celá řada chemických a instrumentálních technik. Tímto druhem analýzy se může dokazovat přítomnost jednotlivých prvků pomocí univerzálních prvkových analyzátorů CHNSO a ICP-OES. [28]

2.2.2.1 Prvkové analyzátory CHNSO

Množství vzorku se spálí, aby se rozložil na plyny. Vzniklé rozložené vzorky jsou porovnávány se standardy známého složení a výsledky bývají uváděny v hmotnostních procentech původního vzorku. V pozdních fázích 20. století došlo k modernizaci elementárních analyzátorů, které byly schopny měřit velice přesně a to C (jako CO_2), H (jako H_2 nebo H_2O), N (jako N_2), O (jako CO) a S (jako SO_2).

Elementární analýza zahrnuje zvažení vzorku a zavedení vzorku do pece o vysoké teplotě (obvykle 1 000 °C), kterou prochází konstantní proud plynu o inertně vysoké čistoty (helium). Vzorek se spaluje v cínové tobolce při zvyšující se teplotě až do 1 800 °C. [35]

2.2.2.2 ICP-OES

Metoda ICP-OES je metodou optické emisní spektrofotometrie. Jedná se o nejvšestrannější metodu používanou v anorganické chemii. Jeho vlastnosti a možné využití jsou porovnatelné s atomovými absorpčními spektrofotometry. Ve srovnání s atomovými absorpčními spektrofotometry, ve kterých je excitační teplota plamene vzduch-acetylen 2 000 a 3 000 K, je excitační teplota inertního plynu argonu mezi 5 000 až 7 000 K, což účinně excituje mnoho prvků. Použití inertního plynu argonu omezuje tvorbu oxidů a nitridů.

ICP je zkratka pro indukčně vázanou plazmu. Jakmile je plazmatická energie dodána analytickému vzorku z vnějšku, jsou prvky (atomy) excitovány. Když se excitované atomy vrátí do polohy s nízkou energií, uvolní se emisní paprsky (paprsky spektra) a změní se emisní paprsky, které odpovídají fotonové vlnové délce. Typ prvku je určen na základě polohy fotonových paprsků a obsah každého prvku je určen na základě intenzity paprsků. Ke generování plazmy je nejprve nutné přivést argonový plyn do cívky hořáku a na pracovní cívku na špičce trubice hořáku se přivádí vysokofrekvenční elektrický proud. Použitím elektromagnetického pole vytvořeného v hořákové trubici vysokofrekvenčním proudem je argonový plyn ionizován a je generována plazma. Tato plazma má vysokou hustotu elektronů a teplotu okolo 10 000 K. Tato energie je používána při excitační emisi vzorků. Vzorky roztoku se zavádějí do plazmy v atomizovaném stavu úzkou trubicí ve středu trubice hořáku.

Následující vlastnosti odlišují ICP-OES od atomových absorpčních spektrofotometrů:

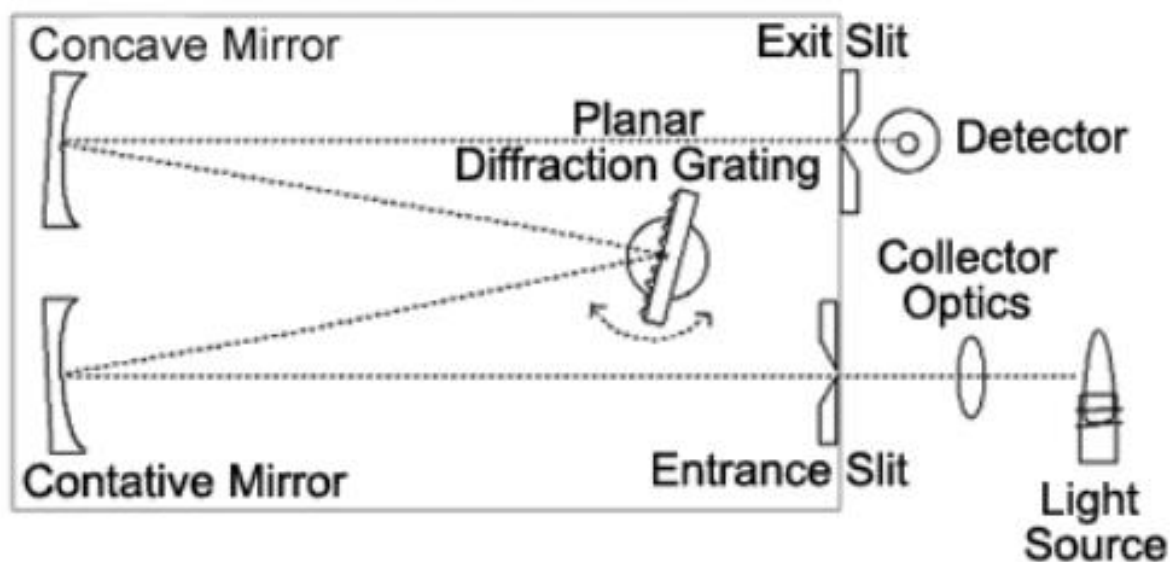
1. Možnost simultánní a sekvenční analýzy více prvků
2. Široká lineární oblast analytické křivky
3. Nedochází k velkým chemickým interferencím nebo ionizačním interferencím
4. Analýza vzorku s vysokou maticí
5. Vysoká citlivost (nízký limit detekce pro většinu prvků je 10 ppb nebo nižší)
6. Vysoký počet měřitelných prvků – prvky, které je obtížné analyzovat atomovou absorpční spektrometrií (Zr, Ta, prvky vzácných zemin, P, B)
7. Stabilní metoda [27]

2.2.2.3 Optická část ICP-OES

Zařízení pro optickou emisní spektrometrii ICP se skládá ze zdroje světla, spektrofotometru, detektoru a jednotky pro zpracování dat. Existuje několik typů zařízení založených na rozdílech ve spektrofotometru a detektoru, a to sekvenční a simultánní typ. [27]

Sekvenční typ

Pro tento typ je nejběžnější spektrofotometr s Czerny-Turnerovým monochrometrem a detektor s fotonásobičem. [27]

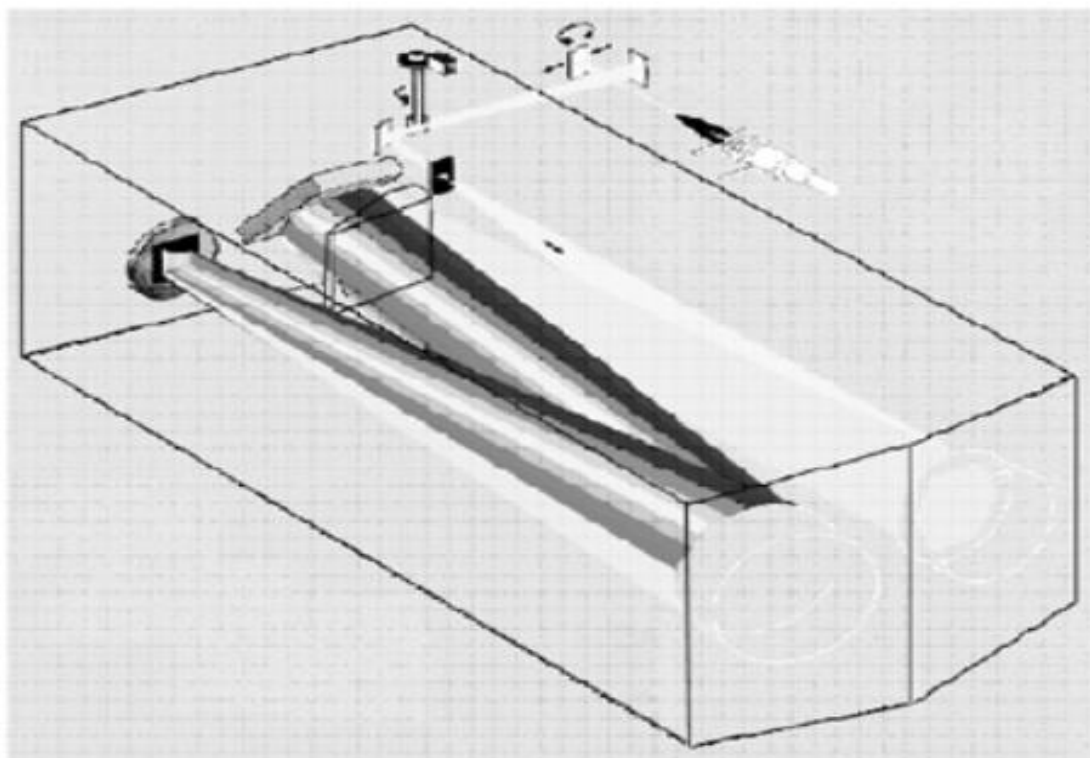


Obrázek 12: Sekvenční typ ICP-OES [27]

Simultánní typ

Tento typ ICP-OES používá echelle cross dispergátor ve spektrofotometru a polovodičový detektor, jako je CCD. Echelle cross dispergátor rozptyluje světlo měřitelného rozsahu vlnových délek dvourozměrně kombinací hranolu a echelle difrakční mřížky. Kombinace echellového křížového dispergátoru a CCD detektoru umožňuje víceprvkové měření na jakékoliv vlnové délce.

Nejvýznamnější vlastností tohoto zařízení je vysokorychlostní měření, které poskytuje informace o všech 72 měřitelných prvcích do 1 až 2 minut. [27]



Obrázek 13: Simultánní typ ICP-OES [27]

2.2.3 FTIR spektrometrie

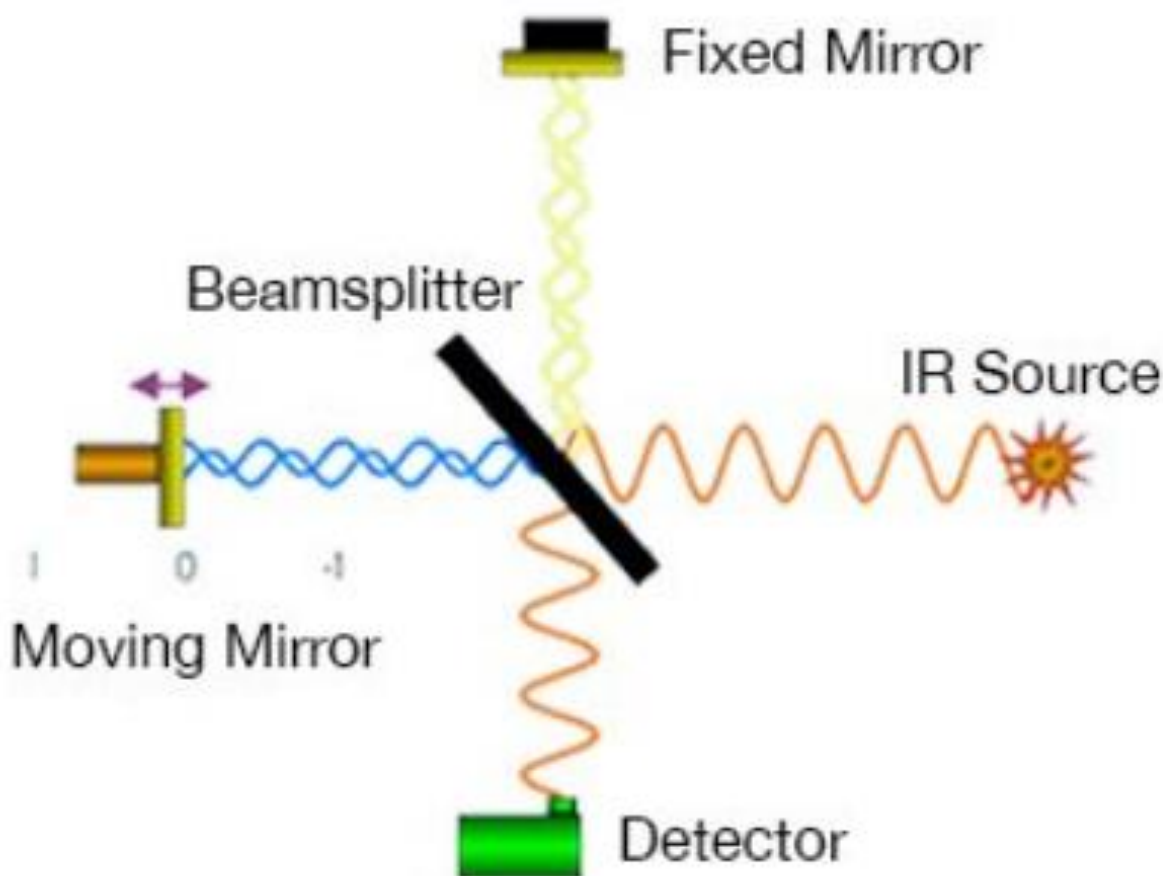
Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací neboli FTIR je analytickou metodou používanou v průmyslových a akademických laboratořích. Infračervená spektrometrie se používá k pochopení struktury jednotlivých molekul a složení molekulárních směsí. FTIR spektrometrie využívá modulovanou střední infračervenou energii k analýze vzorků. Infračervené světlo prochází vzorkem, část záření je absorbována vzorkem a část prochází, je přenášena. Záření je absorbováno při specifických frekvencích, které souvisejí s energií vibračních vazeb funkčních skupin přítomných v molekule. Při měření vzorku se vytváří charakteristický vzor pásů, což je vibrační spektrum molekuly. Poloha a intenzita těchto spektrálních pásů poskytuje tzv. otisky prstů molekulární struktury, tzv. „finger print“. Tyto otisky činí FTIR spektrometrii vysoce přizpůsobivou a užitečnou techniku v různých oblastech vědy a průmyslu. FTIR spektrometrie shromažďuje spektrum vzorku za zlomek sekundy a společným přidáváním je zlepšen signál/šum. Díky tomu je FTIR spektrometrie velkým pokrokem vzhledem k tradičnímu disperzivnímu infračervenému přístupu.

Klasický infračervený spektrometr Fourierovy transformace se skládá z několika částí, kterými jsou světelný zdroj (obvykle infračervený zářič), interferometr (Michelson s fixním i pohyblivým zrcadlem), komory pro vzorky a tepelný nebo fotonický detektor (viz Obrázek 14).

Širokopásmová infračervená energie ze zdroje je směřována na paprsek, který prochází energií podél dvou různých cest. Jedna cesta má na konci pevné zrcadlo, druhé zrcadlo je pohyblivé. Infračervená energie z těchto dvou drah se vrací a kombinuje se, což způsobuje konstruktivní

a destruktivní interferenční obrazec, tzv. interferogram. Tento modulovaný infračervený paprsek je veden do vzorku, kde je absorbován jako funkce molekulární struktury vzorku. Výsledný interferogram je zpracován Fourierovou transformací, která převádí signál intenzity proti času na spektrum intenzity versus frekvence. Spektrum vzorku single paprsku je porovnáváno s referenčním spektrem, aby se odstranily příspěvky na pozadí, což má za následek typické spektrum absorpance/přenosu infračerveného záření.

FTIR spektrometrie má pro reakční analýzu několik výhod. První je použití oblasti otisku prstu středního infračerveného záření, které umožňuje individuální sledování chemických látek, čímž lze zjistit mechanismus reakce. Za druhé, Beerův zákon dává souvislost mezi měřenou absorpancí reakčního druhu a jeho koncentrací. [14, 15]



Obrázek 14: Schéma FTIR spektrometru [15] – IR source (zdroj záření), detector (detektor), beamsplitter (rozdělovač paprsků), moving mirror (pohyblivé zrcadlo), fixed mirror (pevné zrcadlo)

2.2.3.1 Měření vzorku v různém skupenství pomocí FTIR

Infračervená spektra vzorků se dají měřit v plynném, kapalném nebo pevném stavu. K měření se používají většinou kyvety, které jsou zhotoveny z vhodného optického materiálu, který je propustný pro infračervené záření. Nejčastěji jsou používány materiály z NaCl nebo KBr, poněvadž jsou propustné v poměrně široké oblasti infračerveného záření. Mají však nevýhodu, že jsou rozpustné ve vodě, alkoholech, kyselinách a dalších polárních látkách. Z tohoto důvodu lze využívat např. ZnSe nebo KRS-5 (směsný krystal jodidu a bromidu thallného), které jsou v těchto prostředích odolné.

Plynné vzorky jsou vzhledem ke své malé hustotě molekul měřeny v poměrně velkých vrstvách. Nejčastěji jsou pro to využívány kyvety o tloušťce 10 cm. Kyveta je tvořena skleněným válečkem, na

jehož obou koncích jsou upevněna okénka z materiálu propouštějící záření. Váleček je opatřen plnicími otvory s kohouty.

Kapalné vzorky jsou měřeny tak, že jsou rozpuštěny ve vhodném rozpouštědle a nality do měrné kyvety. Základ kyvety tvoří dvě okénka z propustného materiálu. Jedno okénko je provrtáno dvěma otvory, které slouží k plnění. Okénka jsou pevně zasazena do kovového držáku, který je rovněž opatřen plnicími otvory. U roztoků se většinou používají kyvety tloušťky asi 0,1 až 1 mm, u kapalin v rozmezí 0,02 až 0,04 mm. Kyvety jsou plněny pomocí injekční stříkačky.

Pevné vzorky jsou buď měřeny pomocí ATR krystalu, nebo technikou lisování tablet. Jestliže se používá ATR krystal, je sytký vzorek rovnou nanesen na ATR krystal a probíhá měření spektra. Jestliže se k měření používají tablety, jsou vzorky homogenně promíseny s vhodným optickým materiálem, kterým bývá nejčastěji KBr ve vibračním mlýnku nebo achátové misce. Ve speciální formě se pomocí lisu tablety lisují pod vysokým tlakem a vznikají samonosné tablety, které jsou poté měřeny. [16]

2.2.4 Chromatografické techniky

Do separačních technik je řazena chromatografie, při které je vzorek nadávkován do chromatografického systému. Chromatografický systém je složen ze dvou navzájem nemísitelných fází, a to stacionární a mobilní. Vzorek je pomocí mobilní fáze unášen chromatografickým systémem, nejčastěji v kolonovém uspořádání. Analyty obsažené ve vzorku se váží pomocí rozdílné afinity ke stacionární fázi. Složky vázající se ke stacionární fázi se pohybují pomaleji než složky, které mají větší afinitu k mobilní fázi. Znamená to, že nejdříve vycházejí z kolony do detektoru ty analyty, které mají větší afinitu k mobilní fázi, teprve potom ty, které mají větší afinitu ke stacionární fázi. Tímto způsobem se analyty obsažené ve vzorku od sebe separují.

Chromatografii rozdělujeme podle povahy mobilní fáze na kapalinovou (mobilní fází je kapalina) nebo plynovou (mobilní fází je plyn). Další způsob je podle uspořádání stacionární fáze dělení na chromatografii kolonovou, papírovou a tenkovrstvou. Poslední způsob dělení je podle povahy děje, který převládá při separaci. Patří sem chromatografie rozdělovací, adsorpční, iontově-výměnná, gelová a afinitní. [5]

2.2.4.1 Plynová chromatografie (GC)

Plynová chromatografie je analytická metoda, která se používá pro široký rozsah koncentrací analytů. Může sloužit k detekci hlavních složky směsi (>10 %), avšak spíše se aplikuje ve stopové analýze, a to až na koncentrační hladině ppb. Hlavní oblastí aplikací je koncentrační rozsah v rozmezí od 0,1 až po 10 ppm. [7]

Analyzovaný vzorek je nadávkován pomocí dávkovače (injektoru) na kolonu; odtud je prostřednictvím mobilní fáze, která se nazývá nosný plyn, transportován přes kolonu. Aby mohl být tento vzorek transportován dále, musí se ihned přeměnit z kapaliny na plyn. Pro tyto účely musí být injektor vyhříván na přesně definovanou teplotu, která způsobuje okamžité zplynění. V koloně se složky separují na základě různé schopnosti vázat se na stacionární fázi (různá afinita ke stacionární fázi). Z kolony jsou analyty vedeny do detektoru. Signál z detektoru je následně vyhodnocen; na základě tzv. retenčního času se identifikuje analyt, ke kvantifikaci slouží potom výpočet plochy piku.

Zařízení, na kterém se provádí plynová chromatografie, se nazývá plynový chromatograf. Plynový chromatograf se skládá ze zdroje nosného plynu, čistícího zařízení, dávkovače, kolony, detektoru, vyhodnocovacího zařízení a termostatu. Zdrojem nosného plynu je tlaková láhev, která je naplněna inertním plynem, např. vodíkem, dusíkem, heliem nebo argonem.

Čisticím zařízením je zachycována vlhkost a případné nečistoty obsažené v nosném plynu. Průtok nosného plynu (mobilní fáze) je zajišťován regulačním systémem. Vzorek je do proudu nosného plynu zaveden pomocí dávkovače. Dávkování musí být rychlé, aby se vzorek přítomný v roztoku v dávkovači rychle odpařil. Plyny se dávkuje pomocí plynotěsných injekčních stříkaček nebo obtokových dávkovacích kohoutů. Kapaliny se dávkuje injekčními stříkačkami o objemu 1-20 µl, ve stopové analýze pomocí automatického dávkovače. Stacionární fáze je umístěna v koloně.

Kolony dělíme na několik typů. Náplňové kolony jsou trubice vyrobeny z oceli, skla nebo polyethylenu, jejichž vnitřní průměr je 2 až 4 mm a délka je do 4 m. Jsou plněny sorbenty nebo nosiči pokrytými kapalnou fází. V porovnání s kapilárními kolonami mají vyšší kapacitu. Kapilární kolony jsou vyrobeny z taveného křemene. Jako nosiče stacionární fáze využívají své vnitřní stěny; jejich vnitřní průměr bývá 0,2 až 0,75 mm.

Detektorem je signalizována přítomnost látek v nosném plynu. Signál z detektoru je zpracováván, vyjádřen prostřednictvím chromatografické křivky a vyhodnocován pomocí vyhodnocovacího zařízení (PC). Přesně specifikovaná teplota dávkovače, kolony a detektoru je zajišťována pomocí termostatu, ve kterém je umístěna kolona.

V případě plynové chromatografie se může jednat o chromatografii eluční, frontální, případně vytěšňovací. Eluční metoda je založena na vymývání jednorázově dávkovaného vzorku nosným plynem. Vzorek je najednou nadávkován do mobilní fáze, a to před vstupem do kolony. Z kolony vychází nejdříve ta složka, která se nejméně zachycuje na stacionární fázi. Pro každou složku je charakteristický čas, tzv. retenční čas, za který vyjde analyt z kolony za daných experimentálních podmínek.

Frontální metoda je založena na kontinuálním dávkování vzorku do kolony. Z kolony nejdříve vychází nejméně sorbovaná látka a až nakonec látka nejvíce sorbovaná. Na závěr z kolony vychází směs původního složení.

Vytěšňovací metoda je založena na jednorázovém dávkování vzorku do mobilní fáze, a to ještě předtím, než vstoupí do kolony. Nosný plyn je syčen vytěšňujícím činidlem. Vytěšňujícím činidlem jsou páry látky, která se sorbuje nejsilněji v porovnání s dalšími látkami obsaženými ve vzorku. Vytěšňující činidlo konkuruje složkám vzorku a posouvá tyto složky před sebou. V koloně jsou uspořádány od nejméně sorbované složky po nejvíce sorbovanou složku, kterou je vytěšňovací činidlo. [5]

2.2.4.2 Kapalinová chromatografie

Mobilní fázi v kapalinové chromatografii je kapalina. O separaci složek ve vzorku nerozhoduje jenom jejich interakce se stacionární fází, jako tomu bylo u plynové chromatografie, ale důležitou roli hrají i interakce složek s mobilní fází.

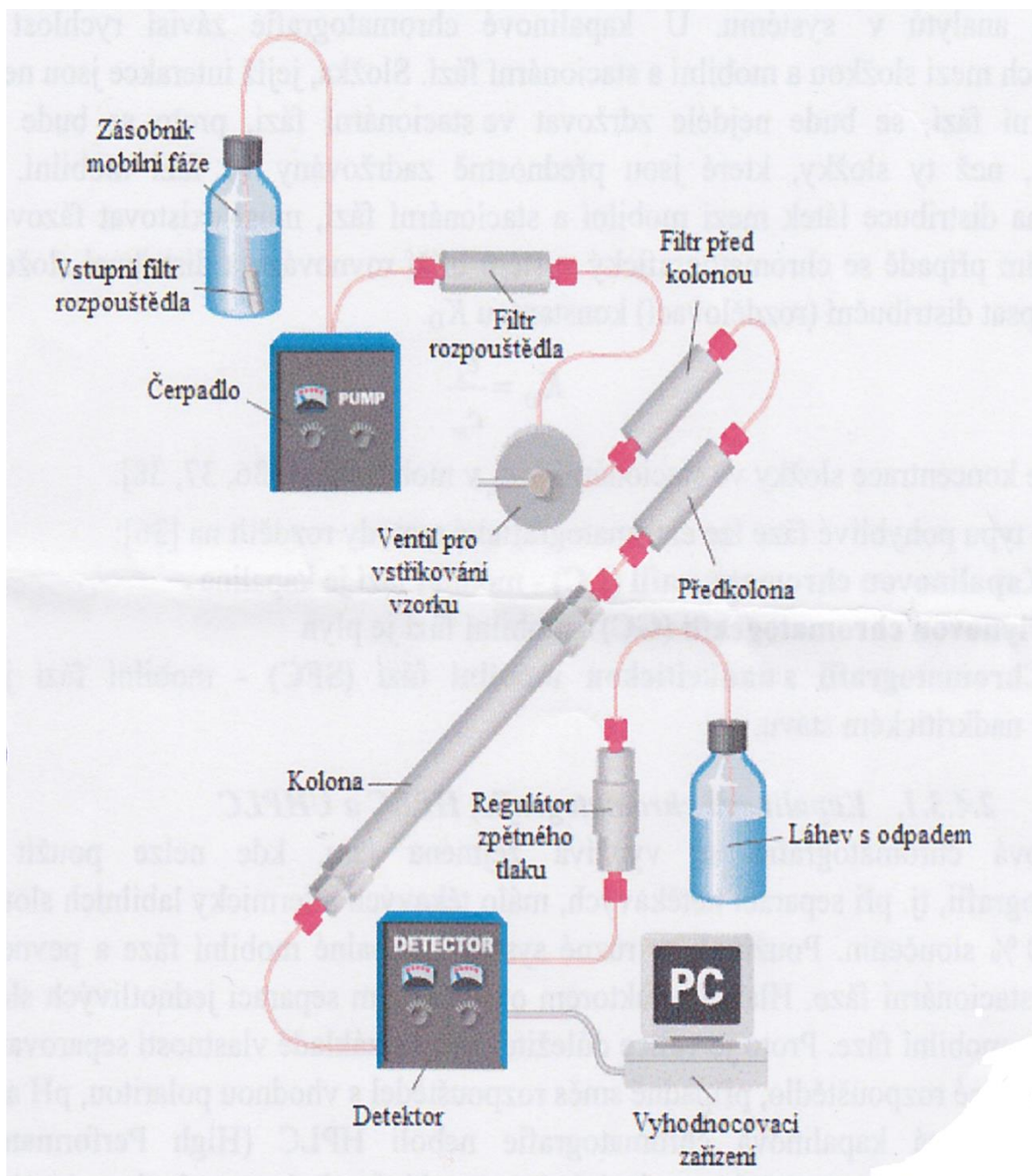
Pro kapalinovou chromatografii jsou použitelné různé mechanismy separace, a to především adsorpce, rozdělování na základě různé rozpustnosti, iontová výměna, molekulově síťový efekt nebo specifické interakce v afinitní chromatografii. Podle uspořádání stacionární fáze se u kapalinové chromatografie rozlišují techniky tenkovrstvé (papírová; tenkovrstvá prováděná na tenké vrstvě sorbentu naneseného na hliníkovou fólii) a kolonové. [5]

2.2.4.3 Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC)

Ke stanovení analytů metodou HPLC se používá kapalinový chromatograf, který se skládá z těchto základních součástí: čerpadlo mobilní fáze, směšovací zařízení, dávkovač, kolona, detektor a vyhodnocovací techniky (PC). Kapalinový chromatograf může obsahovat zásobníky více kapalin pro vytvoření mobilní fáze, protože zde lze naprogramovat výsledný poměr složení mobilní fáze, např. methanol:voda v poměru 80:20. Pokud zůstává složení mobilní fáze stálé, jedná se o izokratickou eluci,

v případě kontinuální změny složení mobilní fáze v průběhu analýzy hovoříme o gradientové eluci. Kapalina je do kolony čerpána pomocí pístových nebo membránových čerpadel. Dávkování injekční stříkačkou přes pryžové centrum proti vysokému tlaku je možné z hlediska těsnosti maximálně do tlaků 10 MPa.

Pro klasickou kapalinovou chromatografii, která je aplikována převážně pro čistící postupy a pro screeningová stanovení, se používají skleněné trubice o délce maximálně 0,5 m a vnitřním průměru 2-3 cm. Dole je trubice zakončena fritou a kohoutem. Kolona se plní zrnitým sorbentem, který klade postupující kapalině odpor (např. oxid hlinitý, oxid křemičitý, porézní grafit, pryskyřice nebo polymery, aj.). Na horní vrstvu náplně je nadávkováno malé množství zkoncentrovaného vzorku a následně je přidávána kapalná mobilní fáze. Složky vzorku se při postupu kolonou separují. Toto klasické kolonové uspořádání je základem HPLC. Při HPLC je však důležité pracovat při vysokém tlaku. Kolony pro HPLC jsou převážně vyrobené z tlustého borosilikátového skla pro nižší tlaky, případně z nerezové oceli pro vysoké tlaky, které mohou být až 30-40 MPa. Kolony jsou vesměs krátké, jejich délka je v rozmezí od 5 do 30 cm. Částice, které se nacházejí v kolonách, mají velikost 3-10 μm [5,8].



Obrázek 15: Zařízení pro HPLC [9]

2.2.4.4 Ultra-vysokoúčinná kapalinová chromatografie (UHPLC)

UHPLC je velmi účinná chromatografická technika s širokým rozsahem průtoku a významně se zkracuje doba analýzy. Tento druh chromatografie využívá v chromatografických kolonách částice o velikosti menší jak 2 μm . Tyto částice jsou přizpůsobeny k používání v analytických přístrojích, kde se pracuje s vysokými tlaky. S klesající velikostí částic dochází k vyšší účinnosti separace, neboť s malým průměrem v koloně vzrůstá tlak. Díky tomu je značně urychlena doba separace a separace má rovněž vysokou účinnost. Délka kolony se pohybuje od 5 do 15 cm a tlak může dosahovat hodnot až kolem 100 MPa. Uspořádání UHPLC přístroje se moc neliší od HPLC přístroje.

UHPLC přístroj pro své správné fungování potřebuje rozpouštědla a chemikálie o velmi vysoké čistotě. Vzhledem k tomu se všechny mobilní fáze a vzorky musí filtrovat přes speciální mikrofiltry o malých průměrech (0,1 μm -0,2 μm). [10, 11]

2.2.5 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektrometrie je separační, fyzikálně-chemická metoda, která je používána k určování hmotnosti atomů, molekul a jejich částí, a to převedením na kladné nebo záporné ionty. Hmotnostní spektrum představuje potom záznam iontů vzniklých ze zkoumaného vzorku. Vzniklý ion nebo ionty se separují podle hodnoty podílu jejich hmotnosti a náboje m/z . Vzorek se z kapalně fáze převede odpařením na fázi plynnou, ionizuje se, je akcelerován do hmotnostního analyzátoru, kde se separuje podle hmotnosti.

Hmotnostní spektrometr pracuje pod vysokým vakuem až 10^{-5} Pa. Přístroj se skládá ze dvou částí. První část tvoří iontový zdroj, kam je přiváděn vzorek v plynné fázi. V iontovém zdroji je vzorek bombardován elektronovým svazkem a dochází ke vzniku kationtů, které přicházejí do druhé části, tzv. akcelerační komory. Kationty jsou zde urychleny (potenciál 5 až 10 kV) a vstupují do magnetického pole, kde opisují dráhu o poloměru r .

Závislost relativní intenzity iontového proudu na podílu m/z se označuje jako hmotnostní spektrum. Relativní intenzita nejintenzivnějšího iontového proudu je 100 %.

Hmotnostní spektrometrie se používá k identifikaci chemických látek, k určení struktury organických sloučenin, případně ke stanovení její relativní molekulové hmotnosti.

Pokud se spojí více hmotnostních spektrometrů, hovoří se o tzv. tandemové hmotnostní spektrometrii (MS/MS).

Hmotnostní spektrometr se může propojit také s odlišnými přístrojovými zařízeními; propojením s plynovým chromatografem vzniká tandemové uspořádání GC/MS, propojením s vysokoúčinným kapalinovým chromatogramem tandemové uspořádání HPLC/MS. Taková propojení jsou velmi výhodná, protože nám umožňují analyzovat směs (díky chromatografii) a identifikovat individuální složky ve směsi (díky hmotnostní spektrometrii). [5]

2.2.6 Metody charakterizace biouhlu z hlediska adsorpčních vlastností

Adsorpce je proces, při kterém dochází k hromadění částic (atomů, molekul) plynu, kapaliny či pevné látky na povrchu (fázovém rozhraní) účinkem mezipovrchových přitažlivých sil. Může se jednat např. o hromadění plynné látky ze směsi plynů nebo rozpuštěné látky v kapalině (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu), nebo o hromadění jedné složky binární směsi na rozhraní kapalina-pára. Adsorpce se skládá ze dvou mezních variant, a to z fyzikální sorpce a chemisorpce. Fyzikální sorpce je popsána tak, že adsorbované molekuly plynu nebo kapaliny k povrchu pevné látky drží mezimolekulové (van der Waalsovy) síly, které působí mezi všemi druhy částic. Fyzikální adsorpce není specifická a probíhá na celém povrchu pevné látky. Adsorpční tepla jsou poměrně nízká a mohou se řádově rovnat teplotě kondenzační. Na první naadsorbované vrstvě může vznikat další vrstva (vícevrstvá adsorpce). U chemisorpce drží molekuly u sebe chemické vazby a je pevnější než fyzikální adsorpce.

U adsorpce na povrchu pevné fáze je popisována závislost adsorbovaného množství na koncentraci empirickou rovnicí. Jednoduchým modelem je model Langmuirův. Tento model předpokládá, že na tuhém povrchu jsou adsorpční místa, která mohou být prázdná nebo obsazená. Frakce obsazených míst se nazývají stupeň pokrytí θ . Jednoduše řečeno se jedná o poměr počtu obsazených míst versus počet všech adsorpčních míst. Adsorpce je proces dynamický a probíhá současně s desorpcí. [17, 18]

2.2.6.1 Adsorpční rovnováhy

Látka se adsorbuje na pevnou látku z plynné fáze a vytváří na povrchu pevné látky zpravidla tenkou povrchovou vrstvu. Pevná fáze je nazvána adsorbent a adsorbuje plyn, kdežto adsorbovaný plyn je adsorbát. [19]

2.2.6.2 Kvalitativní popis adsorpce

Pro kvalitativní popis procesu adsorpce se používají různé závislosti. Řadíme mezi ně adsorpční izotermu, izobaru a izosteru. Adsorpční izoterma vyjadřuje závislost adsorbovaného množství složky plynu na jejím parciálním tlaku za konstantní teploty. Adsorbované množství se se zvyšujícím tlakem zvětšuje. Adsorpční izobara vyjadřuje závislost adsorbovaného množství látky na teplotě za konstantního parciálního tlaku tohoto plynu. S rostoucí teplotou se snižuje adsorbované množství plynu. Adsorpční izostera udává závislost parciálního tlaku na teplotě při konstantním adsorbovaném množství. [19]

2.2.6.3 Freundlichova adsorpční izoterma

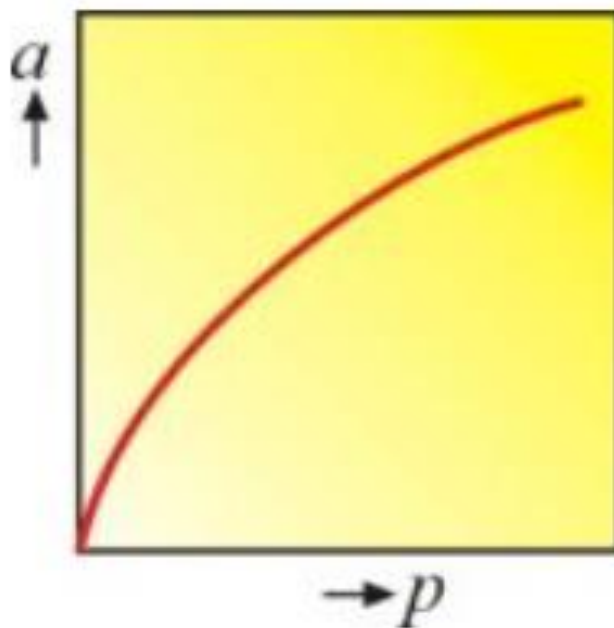
Vyjádření závislosti adsorbovaného množství plynu na tuhém adsorbentu na jeho rovnovážném tlaku za konstantní teploty má tvar:

$$a = k \cdot p^{\frac{1}{n}}, \quad (1)$$

kde p je rovnovážný tlak, a adsorbované množství, k a n jsou konstanty. Hodnota k klesá s rostoucí teplotou, konstantní n je vždy větší než jedna a s rostoucí teplotou se blíží jedné. Pro zpracování experimentálních dat je vhodný lineární tvar:

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \cdot \ln p \quad (2)$$

Freundlichova izoterma není lineární na rozdíl od izoterm Langmuirovy ani při nízkých tlacích a při vysokých tlacích nevykazuje limitní hodnotu adsorbovaného množství. [20]



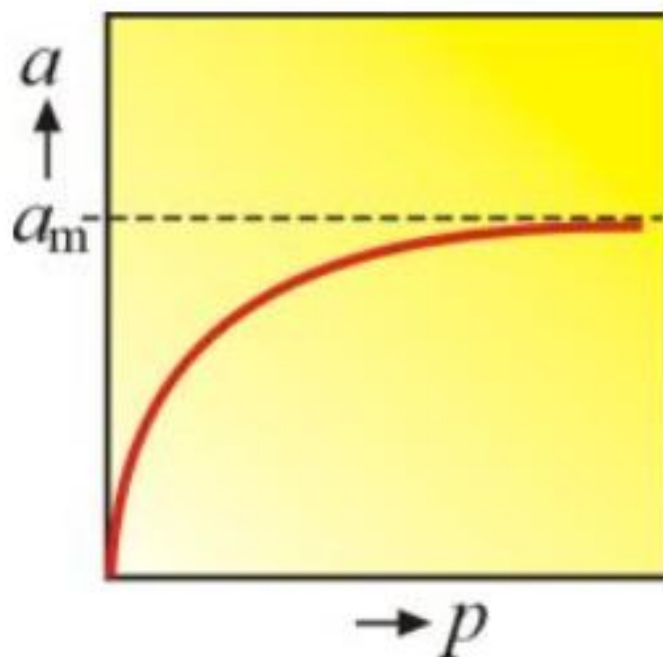
Obrázek 16: Tvar Freundlichovy izotermy [20]

2.2.6.4 Langmuirova izoterma

Závislost adsorbovaného množství plynu na povrchu tuhého adsorbentu na jeho rovnovážném tlaku za konstantní teploty vytváří jednu vrstvu molekul. Díky tomu, že Langmuirova izoterma popisuje monovrstvou adsorpci hodí se pro chemisorpci. Pravděpodobnost adsorpce při tomto izotermy je stejná na všech místech povrchu. Adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují. Nejčastěji se používá ve tvaru:

$$a = a_m \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \text{ nebo } \frac{p}{a} = \frac{1}{b \cdot a_m} + \frac{p}{a_m}, \quad (3)$$

kde a je množství adsorbovaného plynu za rovnovážného tlaku p , b a a_m jsou konstanty. Konstanta b je pouze funkcí teploty, a_m má význam adsorbovaného množství potřebného k úplnému pokrytí povrchu monovrstvou. [21]



Obrázek 17: Tvar Langmuirovy izotermy [21]

V oblastech velmi nízkých tlaků, kdy $b \cdot p \ll 1$ je závislost $a = a(p)$ lineární:

$$a = a_m \cdot b \cdot p \quad (4)$$

Při vysokých tlacích $b \cdot p \gg 1$ se adsorbované množství blíží limitní hodnotě:

$$a = a_m \quad (5)$$

2.2.6.5 BET izoterma

Rozšířením Langmuirovy izotermy pro monovrstvou adsorpci plynů na tuhých adsorbentech získali vědci Brunauer, Emmet a Teller (BET) rovnici, která se využívá pro fyzikální vícevrstvou adsorpci. Tato rovnice bere v úvahu, že na první naadsorbované vrstvě molekul se vytvářejí vrstvy působením mezimolekulárních sil mezi již adsorbovanými molekulami a molekulami plynné fáze. Izoterma BET je vhodná pro vyjádření vícevrstvé fyzikální adsorpce. Stanovení plochy povrchu tuhých adsorbentů pomocí izotermy BET z hodnoty konstanty a_m je považováno za standardní metodu. [22]

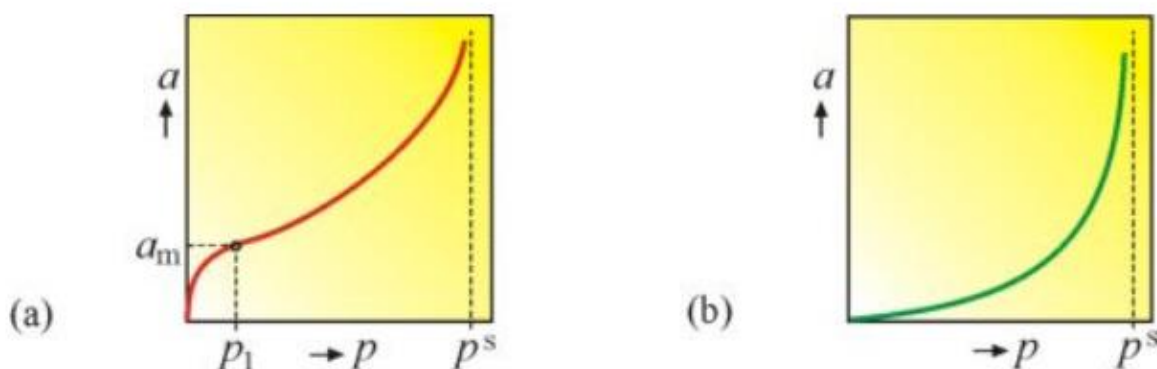
- Pro neomezený počet adsorpčních vrstev platí vzorec:

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel}) \cdot [1 + (C - 1) \cdot (p_{rel})]} \quad (6)$$

kde a je adsorbované množství, p_{rel} je relativní tlak, tj. p/p^s je poměr rovnovážného tlaku k tenzi nasycené páry adsorbátu při dané teplotě, a_m je množství plynu naadsorbovaného na jednotkové hmotnosti adsorbentu v případě, že by povrch byl pokryt úplnou monomolekulární vrstvou (na rozdíl od Langmuirovy izotermy zde nemá význam maximální mezní hodnoty adsorpce). Konstanta C je dána vztahem:

$$C = \exp\left(-\frac{q_a - q_k}{RT}\right), \quad (7)$$

kde q_a je adsorpční teplo a q_k je kondenzační teplo. Jestliže $C > 1$ ($|q_a| > |q_k|$), nejprve proběhne adsorpce na první vrstvě a pak teprve dochází k adsorpci v druhé a dalších vrstvách. Izoterma má průběh viz Obrázek 18 a) - Jestliže je $C < 1$ ($|q_a| < |q_k|$), nevytváří se monomolekulární film, ale vytváří se vícevrstvé ostrůvky. Tento průběh adsorpční izotermy ukazuje Obrázek 18 b) a vyskytuje se zřídka. [22]



Obrázek 18: Adsorpční izotermy pro vícevrstvou adsorpci [22]

Pro korelaci dat se používá linearizovaný tvar:

$$\frac{p_{rel}}{a \cdot (1 - p_{rel})} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot p_{rel}, \quad (8)$$

- Pro omezený počet adsorpčních vrstev má rovnice BET tvar dle vzorce:

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel})} \cdot \left(\frac{1 - (n + 1) \cdot p_{rel}^n + n \cdot p_{rel}^{n+1}}{1 + (C - 1) \cdot p_{rel} - C \cdot p_{rel}^{n+1}} \right), \quad (9)$$

kde n počet vrstev, které se mohou adsorbovat na jedné straně póru mikroporézního adsorbentu, než dojde k setkání s vrstvou adsorbovanou na protilehlé stěně. [22]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie

3.1.1 Technické plyny

N₂ – 4.7

3.1.2 Chemikálie

67 % HNO₃ – Analpure, Analytica, spol. s r.o. UN 2031

30 % H₂O₂ – Lachner, CAS: 7722-84-1

CaCl₂ bezvodý – Lachner 31713 1206

Toluen – VWR Chemicals, Lot: 16G184008

Destilované voda – Elga purelab classic

3.1.3 Standardy

CRM vodný kalibrační roztok 1 000 mg/l Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn (Český metrologický institut)

Astasol-mix AN 9091 (MN) Ca, K, Mg, Na 1 000 mg/l

Vodný kalibrační roztok C2 9040 (1S) Fosfor 1 000 mg/l (Český metrologický institut)

4-Aminobenzenesulfoamid (sulfanilamid)

3.2 Přístroje

3.2.1 Přístroje pro získání vzorků biouhlu z otrub

Pec – laboratorní pec s řízenou atmosférou

Předvážky – Mettler Toledo NewClassic MS

Běžné laboratorní vybavení pro získání vzorků

3.2.2 Přístroje pro charakterizaci vzorků biouhlu z otrub

FTIR – Nicolet is50 Thermo

Mikrovlnný rozkladný systém – High performance microwave digestion unit MLS 1200 Mega, Milestone

ICP-OES – Ultima 2, Horiba Jobin Yvonne Scientific

Zařízení pro síťovou analýzu AS 200 digit Retsch

Zařízení na mletí HK - Laboratory equipment 40

SEM mikroskop

Analytické váhy Sartorius

Analytické váhy Pioneer Ohaus

Předvážky – Mettler Toledo NewClassic MS

Třepačka – Naturtech 3006 GFC

pH metr – Mettler Toledo, Seven easy

Konduktometr – Mettler Toledo, Seven easy

TGA analyzátor - High-performance modular simultaneous TGA & DTA / DSC thermal analyzer (ambient / 2400°C)

Zařízení pro BET sorpční analýzu – NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) s programem NovaWin

Zařízení pro elementární analýzu - Elementární analyzátor Euro-Vector EA 3000

Zařízení pro extrakci - Soxtherm Gerhardt

GC/MS

Běžné laboratorní vybavení

3.3 Vzorek otrub k pyrolýze

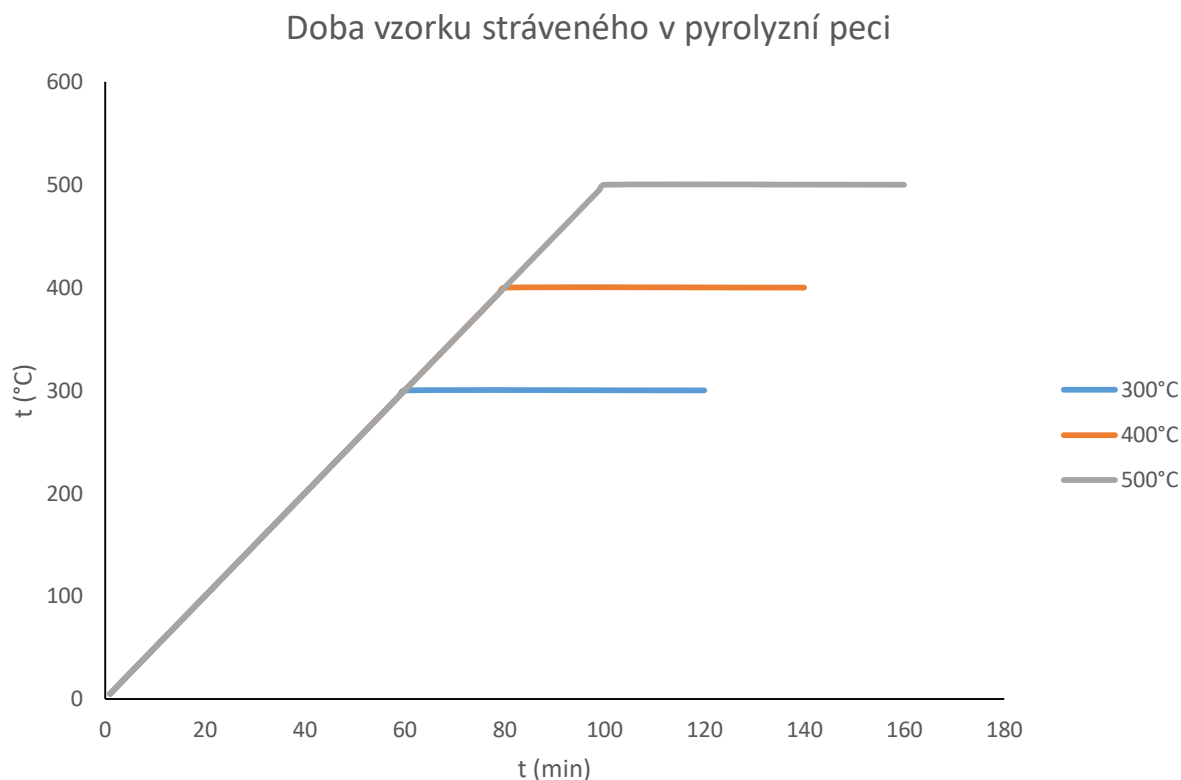
Vzorky otrub, které byly použity v experimentální části diplomové práce pro přípravu biouhlu, byly otruby z Mlýny J. Voženílek, spol. s r.o., Předměřice nad Labem.

3.4 Výroba biohlu z otrub pyrolyzním způsobem

Otruby se navážily na předvážkách do keramických misek. Tyto misky byly umístěny do pece, ve které probíhala pyrolýza za určitých podmínek. Pro výrobu biouhlu byly testovány tři pyrolyzní teploty - 300 °C, 400 °C a 500 °C. Nárůst teploty na danou teplotu byl 5 °C/min, pak probíhala samotná pyrolýza po dobu 1 hodiny. Pyrolyzní schéma je prezentováno na obrázku 20. Pyrolýza probíhala za vakua a s přívodem plynu N_2 v laboratorní peci s řízenou atmosférou (viz Obrázek 19).



Obrázek 19: Laboratorní pec pro pyrolýzu



Obrázek 20: Graf ukazující dobu vzorku stráveného v pyrolyzní peci

3.5 Vlivu vrstvení vzorku na výtěžnost biouhlu

Při optimalizaci pyrolýzy bylo testováno 5 způsobů vrstvení vzorku v keramické misce nebo kelímku. Byly testovány různé navážky otrub, které ve stejném typu misky či kelímku tvořily různé mocné vrstvy. Mezi způsoby rozložení vzorku otrub se řadila vrstva, popřípadě kopeček vzorku na keramických miskách nebo vrstva v keramickém kelímku. Pyrolýza probíhala za pyrolytické teploty 300 °C. Nárůst teploty byl 5 °C/min. Po nárůstu teploty na 300 °C proběhla samotná pyrolýza po dobu 1 hodiny. Následně probíhalo postupné chlazení, které nešlo nijak automatizovat a bylo omezené. Proces jedné pyrolýzy trval tedy 2 dny. První den samotná pyrolýza, další den vypálení pece a příprava na další pyrolýzu. Takto připravené vzorky biouhlu byly zváženy a analyzovány pomocí FTIR spektrometru, metodou popsanou v kapitole 3.6.7.

3.6 Charakterizace vyrobených vzorků biouhlu

3.6.1 Distribuce velikosti částic vzorku biouhlu po pyrolýze

Připravený biouhel při teplotě 300 °C, 400 °C a 500 °C byl zvážen a podroben sítové analýze na zařízení AS 200 digit Retsch (viz Obrázek 21). Pro síťovou analýzu byla použita síta o velikosti > 4 mm, 2-4 mm, 0,5-2 mm a < 0,5 mm. Síťová analýza probíhala po dobu 7 minut. Po distribuci částic byly jednotlivé frakce zváženy a vyhodnoceny.



Obrázek 21: Zařízení pro síťovou analýzu

3.6.2 Úprava biouhlu mletím

Vzorky biouhlu připravené pyrolýzou při teplotě 300 °C, 400 °C a 500 °C byly upraveny mletím. Mletí probíhalo na zařízení HK - Laboratory equipment 40 po dobu 30 s. Takto přichystané vzorky byly použity pro stanovení pH, stanovení vodivosti, FTIR, TGA analýzu, BET analýzu, elementární analýzu a stanovení PAHs.



Obrázek 22: Zařízení pro mletí vzoru biouhlu

3.6.3 Fotografie vzorků biouhlu ze SEM mikroskopu

Vzorky biouhlu získané po distribuci částic ze 3. a 4. frakce byly podrobeny SEM mikroskopii. Vzorky ze 3. frakce měly velikost částic 0,5-2 mm. Vzorky ze 4. frakce měly velikost částic $< 0,5$ mm. Zvětšení na mikroskopu bylo 100x, 500x a 1 000x.

3.6.4 Stanovení měrného povrchu a porozity Brunauer-Emmett-Tellerovou (BET) sorpční analýzou

Pro stanovení měrného povrchu a porozity BET sorpční analýzou byl použit namletý vzorek biouhlu a analýza proběhla na zařízení NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) s programem NovaWin. Nejprve byl do cely navážen vzorek. Cella byla umístěna do odplyňovací komory, kde po vytvoření vakua byl vzorek zahříván na teplotu 150 °C. Pokud by byly použity vyšší teploty, docházelo by ke změnám vlastností vzorků biouhlu. Po odplynnění vzorku byl vzorek zvážen a umístěn do měřicí cely. Měřicí ceta byla ponořena do tekutého dusíku. Jako sorpční plyn byl použit plynný dusík. Čas odplynění byl u vzorků biouhlu 300 °C a 500 °C 24 hodin, u vzorku biouhlu 400 °C byl čas odplynění 70 hodin. Čas odplynění byl u tohoto vzorku prodloužen, protože docházelo k problémům u času odplynění 24 hodin a nešel změřit měrný povrch u vzorku.

3.6.5 Měření pH vzorků biouhlu

Hodnota pH u vzorků biouhlu byla stanovena v suspenzi vzorku biouhlu. Pomletý vzorek byl rozpuštěn v 0,01 M CaCl₂ v hmotnostním poměru 1:5. Vzniklá suspenze byla třepaná po dobu 1 hodiny a poté byla přefiltrována přes stříkačkový filtr 0,45 µm. [33, 34]

3.6.6 Měření vodivosti vzorků biouhlu

Elektrická vodivost byla stanovena ve výluhu pomletého vzorku biouhlu v destilované vodě v hmotnostním poměru 1:10. Výluh byl třepán po dobu 1 hodiny a poté byl přefiltrován přes stříkačkové filtry 0,45 µm. [33, 34]



Obrázek 23: Třepačka pro přípravu vzorků pro analýzu pH a vodivosti

3.6.7 Studium složení biouhlu pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

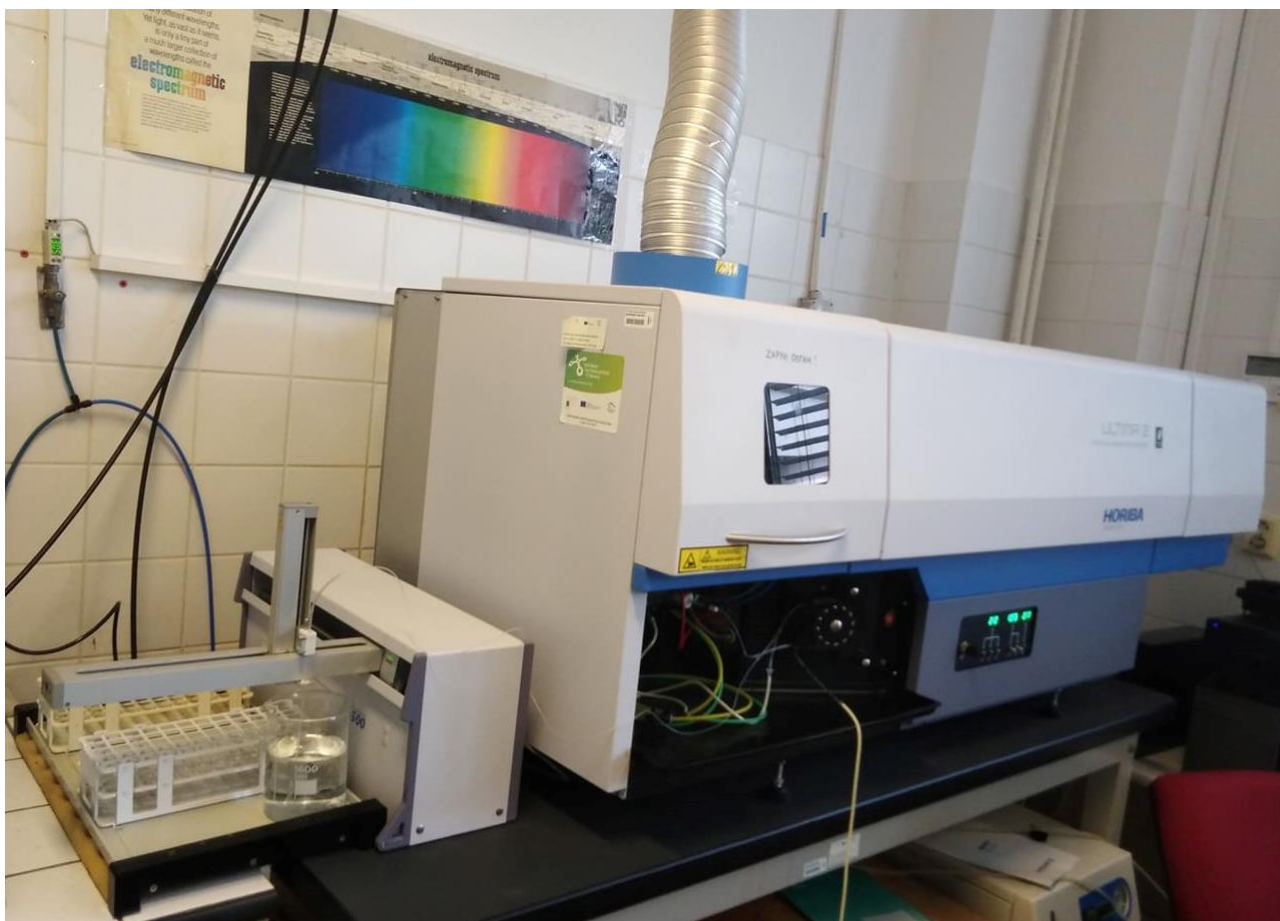
FTIR spektrometrie byla použita pro měření vzorků dvakrát a bylo použito zařízení Nicolet is50 Thermo.

Prvními vzorky, které byly analyzovány, byly vzorky, kdy se optimalizovala mocnost vrstvy. Spektra se měřily z dolní a horní vrstvy připraveného biouhlu při teplotě 300 °C na diamantovém ATR s počtem skenů 32 a rozlišením 2 cm⁻¹.

Podruhé byla tato metoda použita pro charakterizaci připraveného vzorku biouhlu za teplot 300 °C, 400 °C a 500 °C. Namletý vzorek biouhlu byl nanesen na ATR krystal a bylo proměřeno spektrum vzorku na FTIR spektrometru Nicolet is50 Thermo. Měření probíhalo v nastavení Smart drift modul s rozlišení 2 cm⁻¹ a s počtem skenů 126.

3.6.8 Prvková analýza vzorků biouhlu

Analýza anorganických prvků byla provedena pomocí metody ICP-OES, na přístroji Horiba Jobin Yvonne Ultima 2. Kalibrace byla provedena metodou standardního přidavku do blanku.



Obrázek 24: Zařízení ICP-OES

Kalibrace pro mikroprvky byla zkonstruována ze 4 bodů o koncentracích 0 mg/l; 0,5 mg/l; 1 mg/l a 5 mg/l pro prvky Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, Co, Mn, Fe, Cu a Al. Kalibrace pro makroprvky byla čtyřbodová - 0 mg/l; 1 mg/l; 5 mg/l a 10 mg/l prvků P, Mg, Ca, Na a K.

Příprava vzorku byla realizována rozkladem na mokré cestě. 100 mg pomletého vzorku biouhlu bylo naváženo a byl proveden rozklad ve směsi 67 % kyseliny dusičné a peroxidu vodíku v poměru 5:1. Rozklad byl proveden v mikrovlnném rozkladném systému High performance microwave digestion unit MLS 1200 Mega, Milestone (obrázek 25). Program mikrovlnného rozkladu je uveden v tabulce 1. Po ukončení rozkladu byly vzorky kvantitativně převedeny do odměrných baněk 25 ml a doplněny destilovanou vodou po rysku. Vzorky biouhlu byly pro každou teplotu pyrolýzy připraveny paralelně. [33]

Tabulka 1: Program mikrovlnného rozkladu vzorků

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

Podmínky měření ICP-OES jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Podmínky měření ICP-OES

		Analýza mikroprvků	Analýza makroprvků
Otáčky (ot/min)		16	15
Zmlžovač		Koncentrický typ Meinhard	Koncentrický typ Meinhard
Průtok (ml/min)		0,84	0,83
Tlak (bar)		2,98	2,97
Plazmová hlavice		Radiální uspořádání	Radiální uspořádání
Příkon (W)		1 300	1 200
Pracovní plyn (l/min): Argon	Stínící	0,215	0,623
	Plazmový	13,83	13,74
	Pomocný	0,216	0,215



Obrázek 25: Mikrovlnný rozkladný systém



Obrázek 26: Vzorky připraveny pro mikrovlnný rozklad

3.6.9 Termogravimetrická analýza vyrobených biouhlů (TGA)

Termogravimetricky byl stanoven obsah nespalitelného podílu a vlhkosti vzorku na zařízení High-performance modular simultaneous TGA & DTA / DSC thermal analyzer. Pomletý vzorek byl zahříván po dobu 30 min na teplotu 105 °C s krokem 10 °C/min, poté došlo k zahřívání na teplotu 1 200 °C s krokem 10 °C/min. Termogravimetrická analýza probíhala v atmosféře vzduchu zbaveného H₂O a většiny CO₂.

3.6.10 Elementární analýza vzorků biouhlu

Pomocí elementární analýzy byla ve vzorcích biouhlu z otrub stanovena koncentrace prvků C, H, N a S. Kalibrace elementárního analyzátoru Euro-Vector EA 3000 byla provedena pomocí standardní látky 4-Aminobenzenesulfoamid (sulfanilamidu). Pro analýzu byly použity namleté vzorky, které byly spáleny v atmosféře kyslíku při pracovní teplotě reaktoru 980 °C. Při spalování vzorku je však teplota podstatně vyšší, v důsledku silně exotermní reakce oxidace kovového cínu na SnO₂. Elementární složení vzorků bylo vypočítáno pomocí vyhodnocovacího programu CallidusTM 5.1.

3.6.11 Stanovení PAHs ve vzorcích biouhlu z otrub

Byla provedena analýza vzorku biouhlu na přítomnost polyaromatických uhlovodíků (PAHs). 2,5 g mletého vzorku biouhlu bylo naváženo do extrakční patrony. Vzorky pro dané teploty byly připraveny paralelně. Extrakční patrony se vzorky byly zality 150 ml toluenu. Extrakce byla provedena v extraktoru Soxtherm Gerhardt za podmínek uvedených v Tabulce 3 (viz Obrázek 27).

Během extrakce došlo k zakonzentrování vzorku biouhlu na objem 15 ml. Konzentrováný extrakt byl zředěn toluenem na celkový objem 25 ml. [33]

Tabulka 3: Program extrakce vzorků biouhlu do toluenu

Extrakční teplota	270 °C
Čas extrakce	1 h
Čas evaporace	84 min



Obrázek 27: Extraktor Soxtherm Gerhardt během extrakce vzorků biouhlu

Všechny vzorky byly analyzovány metodou GC/MS. Pro vyhodnocení obsahů PAHs byl použit standard se směsí 16 PAHs analytů dle certifikátu *European-biochar*. Směs PAHs obsahovala tyto analyty: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenanthren, anthracen, fluoranthren, pyren, benz[a]anthracen, chrysen, benzo[b]fluoranthren, benzo[k]fluoranthren, benzo[a]pyren, benzo[ghi]perylene, benzo[ghi]perylene, indeno[1,2,3,-cd]pyren a dibenz[ah]anthracen. [34]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Optimalizace podmínek produkce biouhlu z otrub

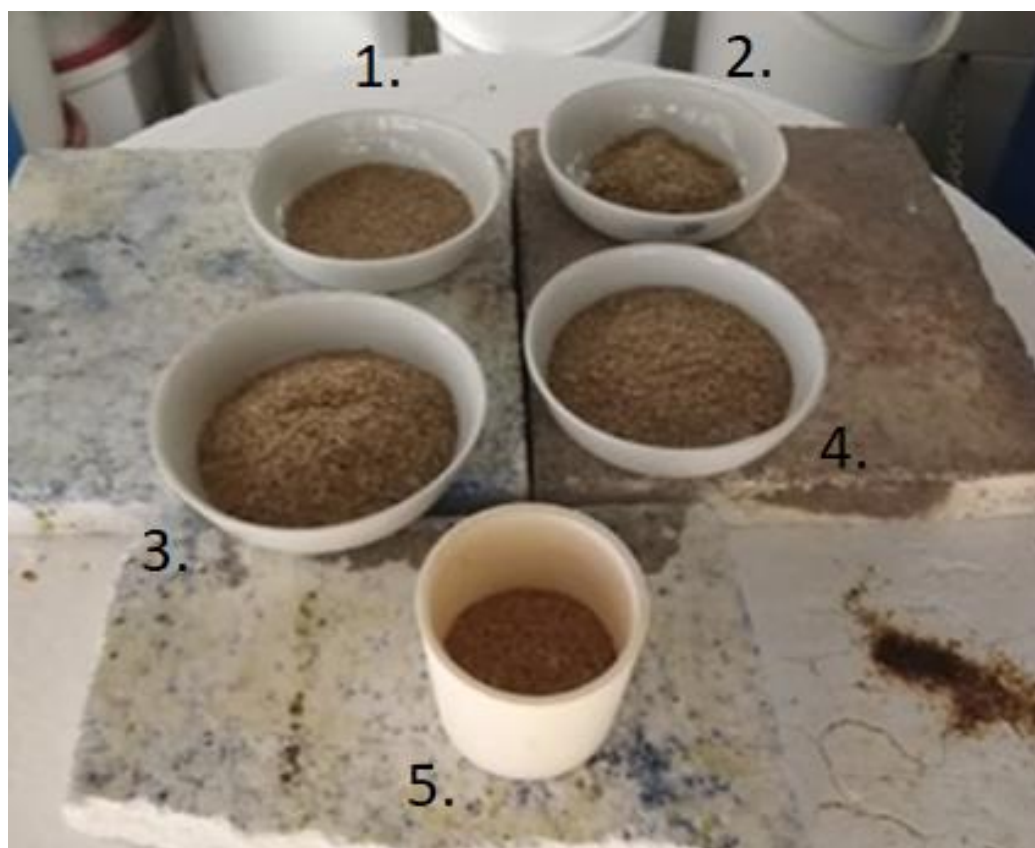
V rámci optimalizace podmínek pyrolýzy byly testovány různé navážky vzorku a teploty pyrolýzy. Výsledky optimalizace jsou shrnuty v kapitolách, viz níže.

4.1.1 Vliv vrstvení vzorku na výtěžnost biouhlu

Výsledky tohoto experimentu jsou prezentovány v tabulce 4. Z naměřených dat vyplývá, že mocnost vrstvy měla vliv na výtěžnost biouhlu. V nejtenší vrstvě (miska: 1) byl pyrolyzní výtěžek nejmenší. Ostatní vzorky vykazovaly vyšší, víceméně podobné výtěžnosti.

Tabulka 4: Výsledky optimalizace rozložení vzorku

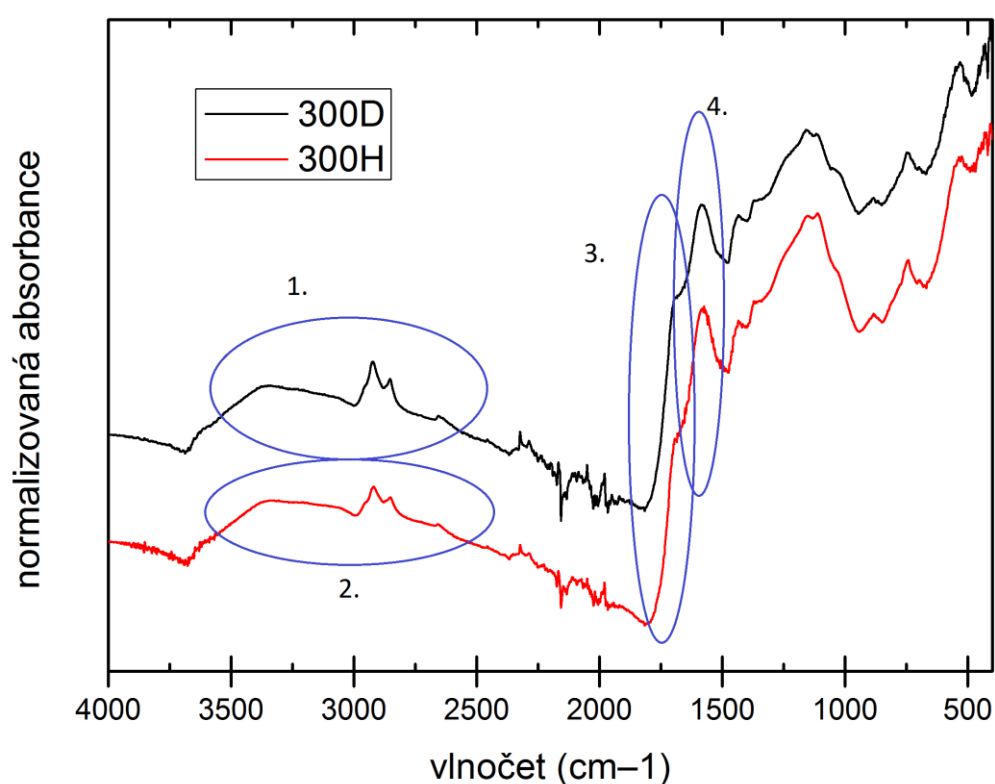
Nádoba	Navážka vzorku otrub (g)	Získaný biouhel po pyrolýze (g)	Výtěžnost (%)
Miska: 1	1,4	0,5	35,7
Miska: 2	2,2	1,0	45,5
Miska: 3	7,5	3,1	41,3
Miska: 4	7,8	3,3	42,3
Kelímek: 5	3,6	1,6	44,4



Obrázek 28: Rozložení vzorku otrub pro optimalizaci

Výtěžnost biouhlu je pouze jedním z kvantitativních ukazatelů. Podstatné bylo provést preliminární zhodnocení, zda mocnost vrstvy má vliv na chemické složení biouhlu. Pro porovnání zda pyrolýza proběhla dostatečně, byla využita metoda FTIR. Snímání spekter proběhlo dle kapitoly 3.6.7. Na

spektrech lze vidět narušení vazeb organických sloučenin a to převážně proteinů a polysacharidů v otrubách. V oblasti vlnočtu $3\,500\text{--}2\,500\text{ cm}^{-1}$ lze sledovat pás charakteristický pro hydroxyly. Čím je tato oblast více ploší, tím více byl vzorek zkarbonizovaný (viz Obrázek 29 – oblast 1 a 2). V oblasti vlnočtu $1\,700\text{--}1\,720\text{ cm}^{-1}$ lze sledovat pás karbonylových sloučenin (viz Obrázek 29 – oblast 3). Z obrázku 29 je zřejmé, že karbonizace při teplotě 300°C ještě nebyla absolutní a v materiálu je stále přítomna frakce karbonylových sloučenin. Další zásadní oblastí indikující míru karbonizace je oblast vlnočtu $1\,600\text{ cm}^{-1}$, kde lze sledovat pásy $\text{C}=\text{C}$ aromaticity, která pozitivně koreluje s mírou karbonizace. [39] Podstatnou informací extrahovanou z dat bylo, že se naměřené spektra korespondující se vzorkem z dolní a horní vrstvy v kelímku neliší. Vzhledem k získaným výsledkům bylo rozhodnuto, že k pyrolýze bude dále vzorek připravován ve vrstvě odpovídající maximální testované v tomto experimentu.



Obrázek 29: Spektrum vzorků biouhlu připravených při 300°C z dolní (D) a horní (H) vrstvy a jeho označení charakteristických skupin na vzorcích biouhlu

4.2 Vliv teploty pyrolýzy na výtěžnost biouhlu

Vzorky biouhlu se získaly pyrolýzou za vyhovujících podmínek z provedené optimalizace. Otruby byly pyrolýzovány za různých teplot v silné 2 cm vrstvě na velké keramické misce (viz Obrázek 30). Výsledky výtěžností získaných vzorků biouhlu z otrub jsou uvedeny v Tabulce 5.



Obrázek 30: Silná vrstva otrub na keramické misce před pyrolýzou

Tabulka 5: Výtěžnosti získaného biouhlu za různých pyrolyzních teplot

Teplota pyrolýzy	Navážka vzorku otrub (g)	Získaný biouhel po pyrolýze (g)	Výtěžnost (%)
300 °C	100,0	49,7	49,7
400 °C	100,0	64,9	64,9
500 °C	100,0	29,2	29,2

Výtěžnost je pouze jedním z dílčích kritérií hodnocení pyrolyzní technologie. V dalších kapitolách jsou prezentovány výsledky podrobnější fyzikální a chemické charakterizace.

4.3 Charakterizace vyrobených vzorků biouhlu

4.3.1 Distribuce velikosti částic vzorku biouhlu po pyrolýze

Vzorky biouhlu a otrub byly podrobeny sítové analýze. Postup pro tento experiment je popsán v kapitole 3.6.1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6. Z výsledků prezentovaných v tabulce je patrné, že pyrolyzní teplota má zásadní vliv na distribuci částic a jejich procentové zastoupení.

Při sítové analýze nativních otrub byla první frakcí zaznamenaná frakce o velikosti částic 2-4 mm, kdežto u vzorků biouhlu u všech teplot byly prvními frakcemi zaznamenány již frakce o velikosti částic > 4 mm. Tento jev je způsoben tím, že během pyrolýzy docházelo ke spečení otrub a ke vzniku shluků, které byly během sítové analýzy nalezeny na sítě o velikosti > 4 mm [38]. Tento stejný jev lze spatřit u frakcí o velikosti 2-4 mm, kde u vzorků biouhlu při různých teplotách pyrolýzy lze vidět vyšší procentové zastoupení takto velkých částic oproti vzorku otrub.

Při teplotě 300 °C byla dominantní frakce < 0,5 mm, mezitím co u 500 °C byla dominantní frakce v rozsahu velikosti částic 0,5-2 mm. Větší procentové zastoupení frakcí u menších velikostí částic je způsobeno karbonizací původního materiálu, který obsahuje větší částice, protože dochází v průběhu pyrolýzy k drobení materiálu. [38]

Výsledná velikost částic biouhlu získaného z organických látek pomocí pyrolýzy je závislá na charakteristických vlastnostech původního materiálu. Původní materiál má většinou větší částice než jsou částice po pyrolýze. Tento jev je způsoben smršťováním a změnou struktury během pyrolýzy. Při zvyšování teploty pyrolýzy dochází ke zvyšování procentového zastoupení frakcí, což bylo tímto experimentem potvrzeno. [38]

Tabulka 6: Procentové zastoupení frakcí vzorků

Vzorek	Zastoupení frakcí (%)			
	> 4 mm	2-4 mm	0,5-2 mm	< 0,5 mm
Otruby	0	0,11	40,9	59,0
300 °C	0,261	3,09	30,8	65,9
400 °C	2,29	2,62	41,2	53,9
500 °C	0,121	1,91	67,2	30,7

4.3.2 Stanovení měrného povrchu a porozity BET sorpční analýzou

Jedním z nejzásadnějších parametrů u biouhlu je měrný povrch a porozita. Vzorky biouhlu byly podrobeny BET sorpční analýze dle postupu uvedeného v kapitole 3.6.4. Analýzou byly zjištěny hodnoty měrného povrchu, objem pórů a modus velikosti pórů (viz Tabulka 7).

Tabulka 7: Výsledky z BET sorpční analýzy

Vzorek	Měrný povrch (m ² /g)	Objem pórů (cc/g)	Modus velikosti pórů (nm)
300 °C	0,604	6,90·10 ⁻⁴	4,57
400 °C	2,61*	6,38·10 ⁻⁵	0,037
500 °C	3,40	3,65·10 ⁻³	4,30

*Hodnota je orientační, protože je získaná jen ze dvou bodů a ideálně by měla být získaná ze 3 bodů.

Z výsledků v tabulce 7 je patrné, že měrný povrch roste se zvyšující se pyrolyzní teplotou.

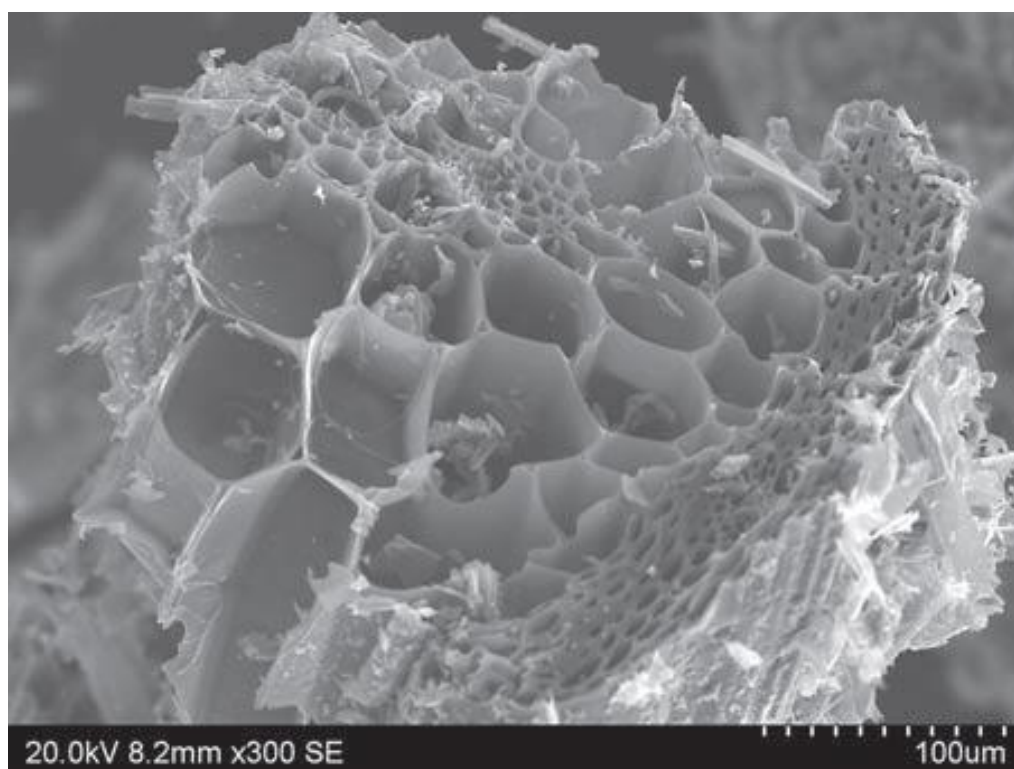
Zvyšující se měrný povrch s rostoucí teplotou pyrolýzy byl potvrzen také SEM mikroskopií. Podrobením vzorků biouhlu analýze SEM mikroskopií byla zjištěna porozita vzorků biouhlu viz obrázky 32, 33 a 34, která byla srovnána s biouhlem získaného z pšeničné slámy (Obrázek 31). Při zkoumání biouhlů karbonizovaných při různých teplotách je důležité rozeznat společné vlastnosti, které jsou jedinečné pro daný vzorek a daný způsob pyrolýzy [35]. Faktor, který se u fotografií ze SEM mikroskopu sleduje je rozrušení lignocelulózových vláken a vznik porosity.

Vzorek pyrolyzovaný při teplotě 300 °C obsahuje nedostatečně porušená lignocelulózová vlákna a porozita není takřka žádná. Vzorek pyrolyzovaný při teplotě 400 °C obsahuje někde neporušená lignocelulózová vlákna, ale u vzorku již lze sledovat nějaká narušení vláken a tím vznikající póry. Vzorky karbonizované při teplotě 300 °C a 400 °C jsou značně odlišné od vzorku biouhlu získaného z pšeničné slámy. Při teplotě 500 °C lze sledovat vyšší porozitu a větší povrch, což značí dobře probíhající pyrolýzu a rozrušení lignocelulózových vláken. Vzorek karbonizovaný při teplotě 500 °C se dá částečně srovnat se vzorkem biouhlu z pšeničné slámy.

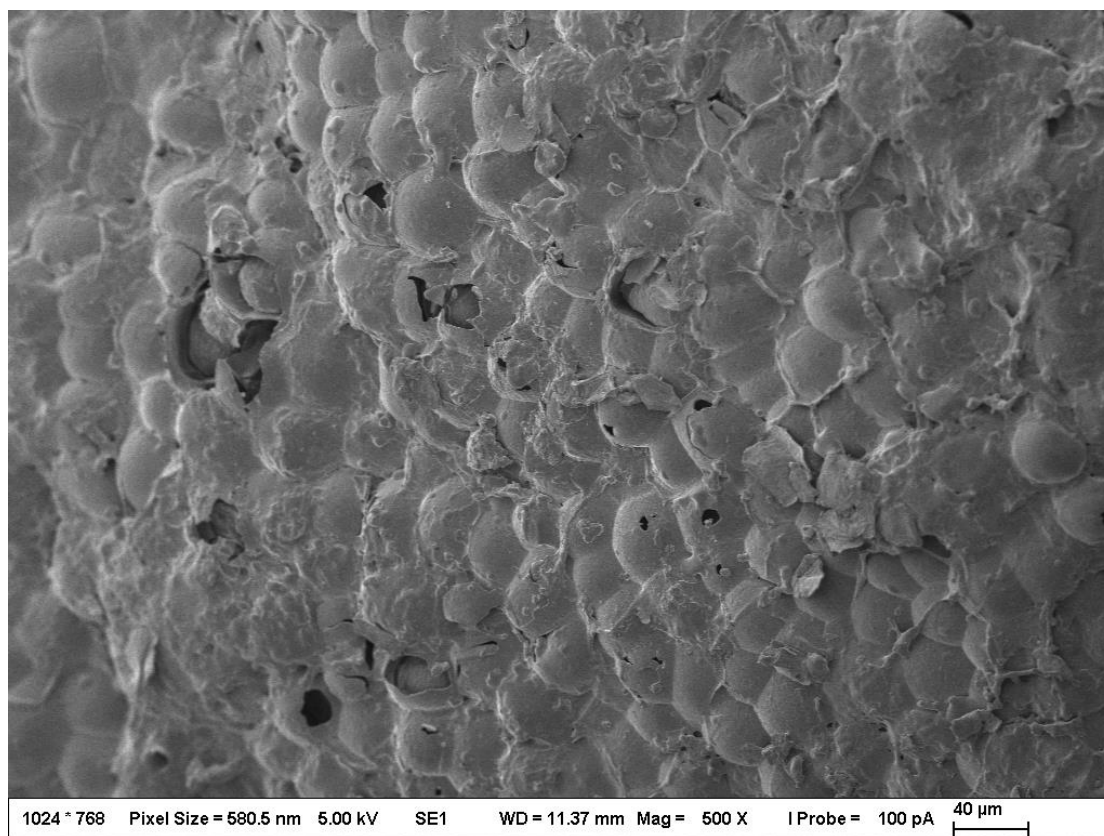
Více obrázků ze SEM mikroskopie pro vzorky biouhlu připravených karbonizací při 300 °C, 400 °C a 500 °C jsou v příloze 8.1 až 8.6.

Tabulka 8: Hodnoty měrného povrchu u vzorků z různých materiálů pro srovnání [35]

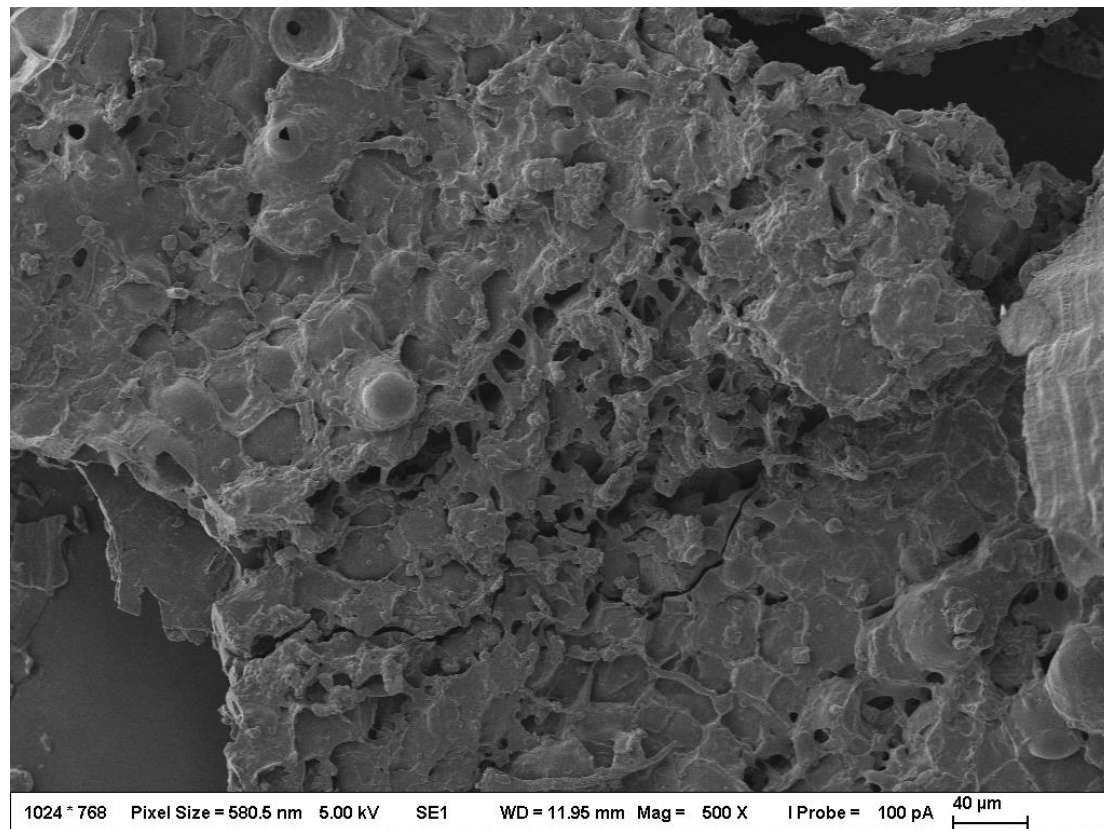
Materiál	Teplota (°C)	Měrný povrch (m²/g)
Rýžové lusky	550	74,40
Eukalyptové dřevo	450	161,0
Tráva	400	100,2
Sláma z pšenice	550	94,70



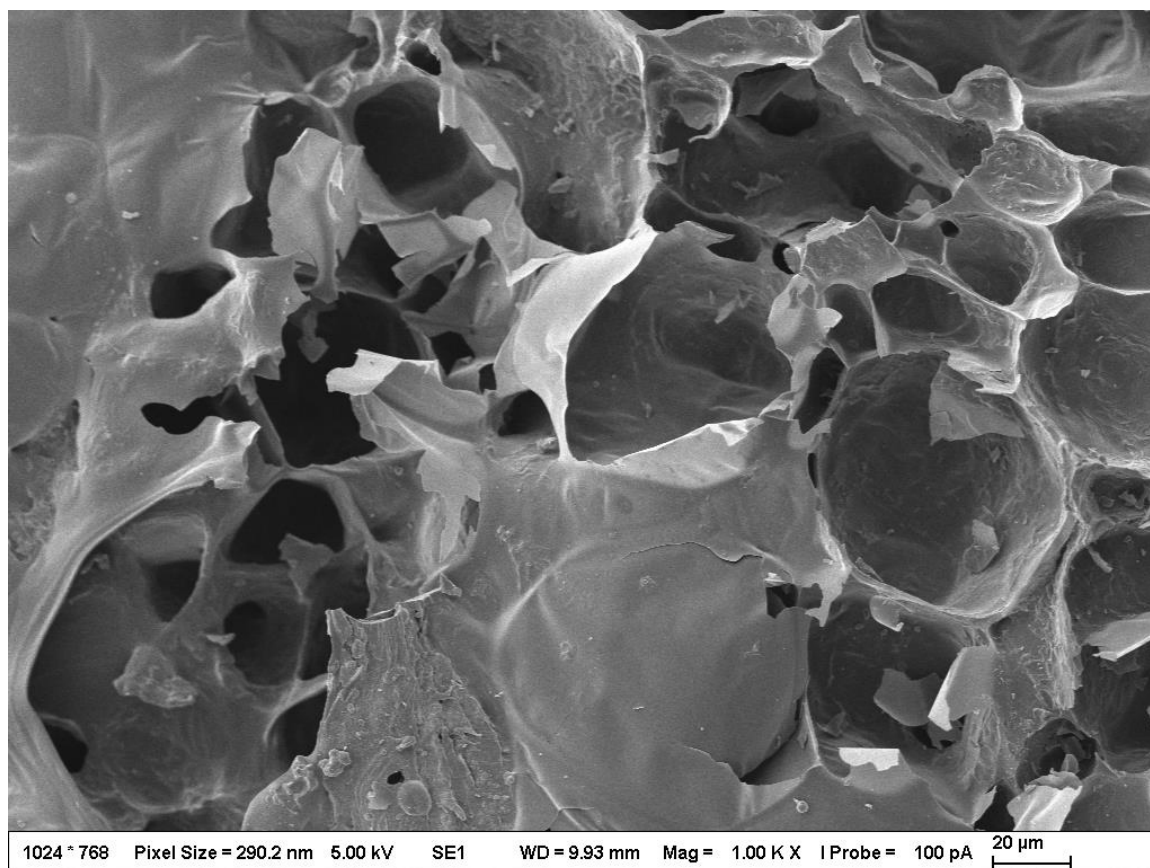
Obrázek 31: Fotografie ze SEM mikroskopu pro biouhel získaný z pšeničné slámy [35]



Obrázek 32: Fotografie struktury vzorku biouhlu karbonizovaného při 300 °C



Obrázek 33: Fotografie struktury vzorku biouhlu karbonizovaného při 400 °C



Obrázek 34: Fotografie struktury vzorku biouhlu karbonizovaného při 500 °C

Vzhledem k potvrzení rozrušování lignocelulózových vláken pomocí SEM mikroskopie lze vzorky biouhlu připravené z otrub při teplotě 500 °C teoreticky použít jako adsorbent v zemědělském průmyslu jako půdní kondicionér nebo také jako filtrační medium pro nakládání s odpady a pro úpravu odpadní vody v ČOV. Protože je ale měrný povrch vzorku biouhlu z otrub při 500 °C stále nízký, musela by se zkusit prodloužit doba pyrolýzy, zda se měrný povrch zvýší. Vzhledem k tomu by mohlo dojít k zvýšení měrného povrchu, a tím pádem by bylo použití v zemědělském průmyslu a průmyslu odpadních vod více reálné. [24, 25, 33]

Srovnáním prezentovaných výsledků s komerčními produkty a literaturou však bylo prokázáno, že, že vzorky testovaného biouhlu mají nestandardně nízký měrný povrch, což naznačuje nízkou porozitu materiálu dosaženou procesem pyrolýzy. Takto připravený vzorek biouhlu je dobrým meziproduktem pro aktivaci a další aplikaci. [35]

4.3.3 Měření pH vzorků biouhlu

pH je u vzorků biouhlu měřeno kvůli jeho možné aplikaci pro zlepšení vlastností kyselých půd. Postup experimentu je popsán v kapitole 3.6.5. Hodnoty pH jsou pro různé pyrolyzní teploty uvedeny v tabulce 9. V tabulce lze sledovat, že pH se zvyšovalo s rostoucí pyrolyzní teplotou. Vyšší teplota pyrolýzy má vliv na zvýšení pH, protože dochází k uvolňování alkalických solí a prvků alkalických zemin z organické matrice materiálu, který je podroben pyrolýze. Kromě zvýšené teploty pyrolýzy má vliv na hodnotu pH i materiál pro získání biouhlu. Žádný vzorek nepřesahuje pH > 10, proto není nutné uvádět na materiál, který by se mohl použít k různým aplikacím, upozornění

o nakládání se zásadami. Vzorky s hodnotou pH spadající do alkalických rozmezí jsou použitelné v zemědělském průmyslu pro úpravu kyselých půd. [23, 35]

Jestliže srovnáme pH u biouhlu připraveného z otrub v článku [24] ($\text{pH}=8,1$) a pH u biouhlu vyrobeného u nás na fakultě, hodnoty pH jsou srovnatelné.

pH vzorku biouhlu karbonizovaného u nás na fakultě při teplotě 500 °C je srovnatelné s biouhlem z trávy karbonizovaného při teplotě 550 °C, který má hodnotu pH 8,3. Oproti tomu biouhel z pšeničné slámy při teplotě 550 °C má hodnotu pH 10,6 a biouhel z pilin borovice při stejné teplotě hodnotu pH 6,9. Z tohoto srovnání vyplývá, že pH vzorku biouhlu z otrub a trávy je srovnatelné.

Jestliže srovnáme hodnoty pH u vzorků biouhlu z otrub připravených při teplotě 300 °C a 400 °C u nás na fakultě, pohybujeme se v rozmezí pH mezi 7,2 až 7,6. Vzorek biouhlu z trávy při teplotě 400 °C má hodnotu pH 6,5 a vzorek biouhlu z pilin borovice při teplotě 400 °C má hodnotu pH 6,2. Z tohoto vyplývá, že pro aplikaci do zemědělského průmyslu (např. odstranění kyselosti půdy) je lepší použít materiál vyrobený z otrub při teplotě 300 °C i 400 °C než biouhel z pilin borovice nebo trávy. [35]

Tabulka 9: Hodnoty pH pro vzorky biouhlu z otrub

	300 °C	400 °C	500 °C
Hodnota pH	7,2	7,6	8,2

4.3.4 Měření vodivosti vzorků biouhlu

Měření vodivosti je založeno na principu, že vyšší koncentrace solí mají schopnost vést elektrický proud [35]. Díky vyšší vodivosti, která je způsobena koncentrací solí, lze říci, že pyrolýza proběhla dostatečně. Postup přípravy vzorků pro stanovení vodivosti je uveden v kapitole 3.6.6.

Hodnoty vodivosti jsou uvedeny v tabulce 10. Na hodnoty vodivosti mají vliv jak teplota pyrolýzy, tak materiál zvolený pro přípravu biouhlu. [35]

V tabulce výsledků lze sledovat rostoucí hodnoty vodivosti s rostoucí pyrolyzní teplotou. Tento jev je způsoben tím, že během pyrolýzy při vyšší teplotě došlo k rozrušení vazeb vyšších molekul a došlo ke vzniku jednodušších anorganických sloučenin a prvků, které zvyšují vodivost ve vzorcích biouhlu [35].

Biouhel z lignocelulózových materiálů (dřevo, papír) má obecně nižší hodnoty vodivosti než biouhel z hnoje. Tento fakt lze sledovat na vodivosti biouhlu z trávy připraveného při teplotě 400 °C, jehož vodivost byla 290 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na druhou stranu vodivost biouhlu z drůbežího trusu má hodnotu 3 990 $\mu\text{S}/\text{cm}$. [35]

Námi připravené vzorky biouhlu z otrub lze nejvíce srovnat s biouhly připravenými z trávy, rýžových lusků, pilin borovice a eukalyptového dřeva. Hodnoty jejich vodivosti se pohybují v rozmezí 110 $\mu\text{S}/\text{cm}$ až 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (viz Tabulka 11). Vodivost biouhlu z otrub při teplotě 500 °C se nejvíce přibližuje biouhlům z rýžových lusků a eukalyptového dřeva při teplotě 550 °C.

U námi připravených vzorků biouhlu z otrub vodivost s rostoucí pyrolyzní teplotou rostla, kdežto u materiálů v tabulce 11 hodnota vodivosti s rostoucí teplotou klesala. Výjimka je jen u vzorků biouhlu z pšeničné slámy připravených za teploty 550 °C a 700 °C, kde hodnota vodivosti stoupla z 3 410 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 5 070 $\mu\text{S}/\text{cm}$. [35]

Tabulka 10: Hodnoty vodivosti pro vzorky biouhlu z otrub

	300 °C	400 °C	500 °C
Vodivost (μS/cm)	70,6	450,0	767,0

Tabulka 11: Hodnoty vodivosti pro srovnání

Materiál	Teplota (°C)	Vodivost (μS/cm)
Tráva	400	290
	550	230
Rýžové lusky	550	1 000
Piliny z borovice	400	230
	550	110
Eukalyptové dřevo	450	1 120
	550	930

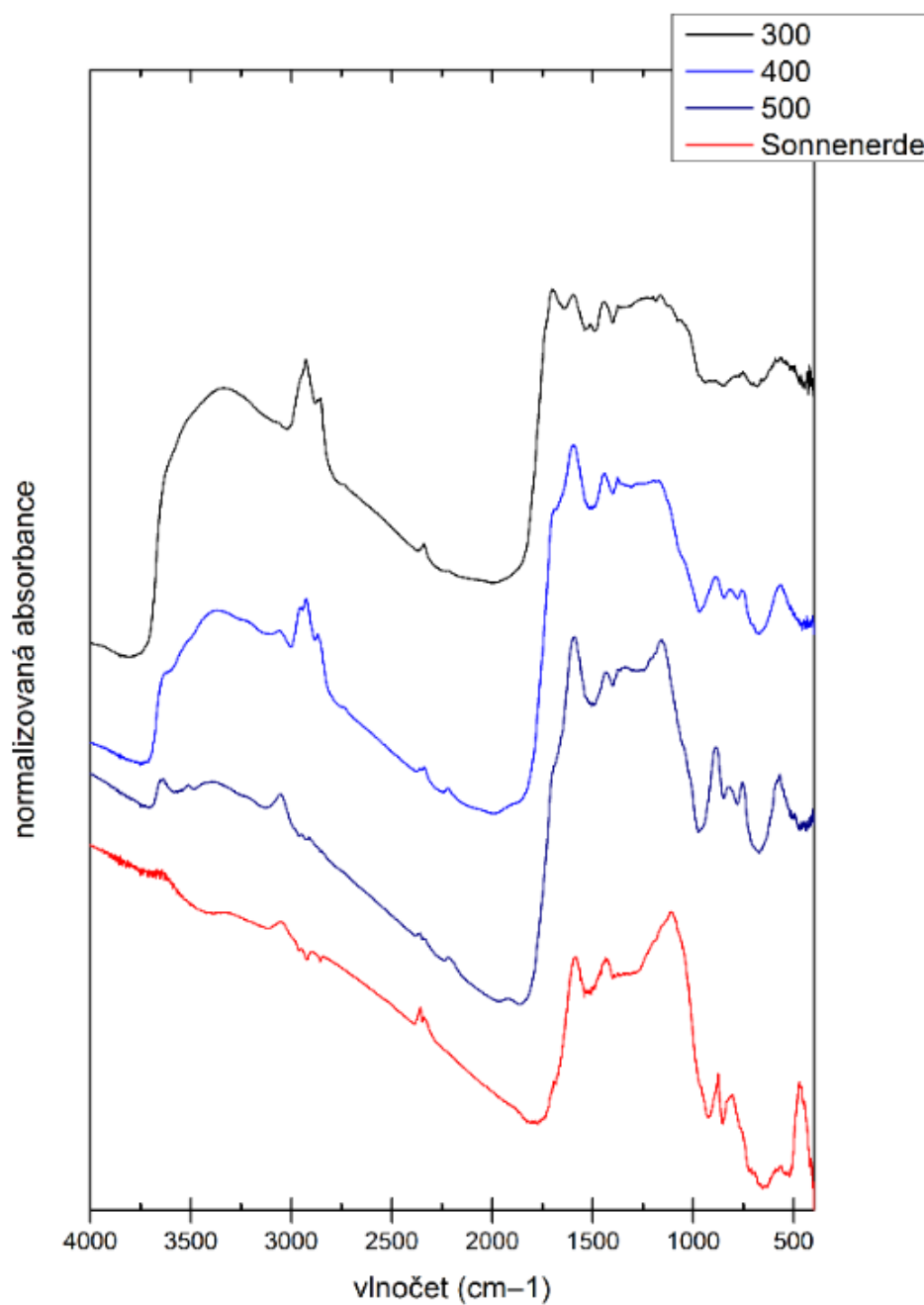
4.3.5 Charakterizace připravených vzorků biouhlu pomocí FTIR

FTIR spektroskopie byla využita pro charakterizaci chemického složení připravených biouhlů. Parametry analýzy je popsán v kapitole 3.6.7. Získaná spektra všech vzorků jsou na obrázku 35. Černá linie zobrazuje spektrum pro vzorek biouhlu 300 °C, světle modrá linie zobrazuje spektrum biouhlu při teplotě 400 °C, tmavě modrá linie zobrazuje spektrum biouhlu při teplotě 500 °C a červená linie zobrazuje spektrum komerčního biouhlu Sonnenerde [40].

Biouhel značky Sonnenerde je vyroben z obilných slupek, ovocných kalů a hoblin při teplotě pyrolýzy 600 °C v nepřítomnosti vzduchu s certifikátem EBC. Jeho vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 12. [40]

Tabulka 12: Vlastnosti komerčního biouhlu Sonnenerde [40]

Vlastnosti biouhlu Sonnenerde			
Obsah C	69,1 %	Ca	2,5 %
H/C	0,24 %	N	0,5 %
P	0,0 %	pH v roztoku CaCl ₂	8,7
K	1,4 %	Měrný povrch	247 m ² /g
Mg	0,1 %		



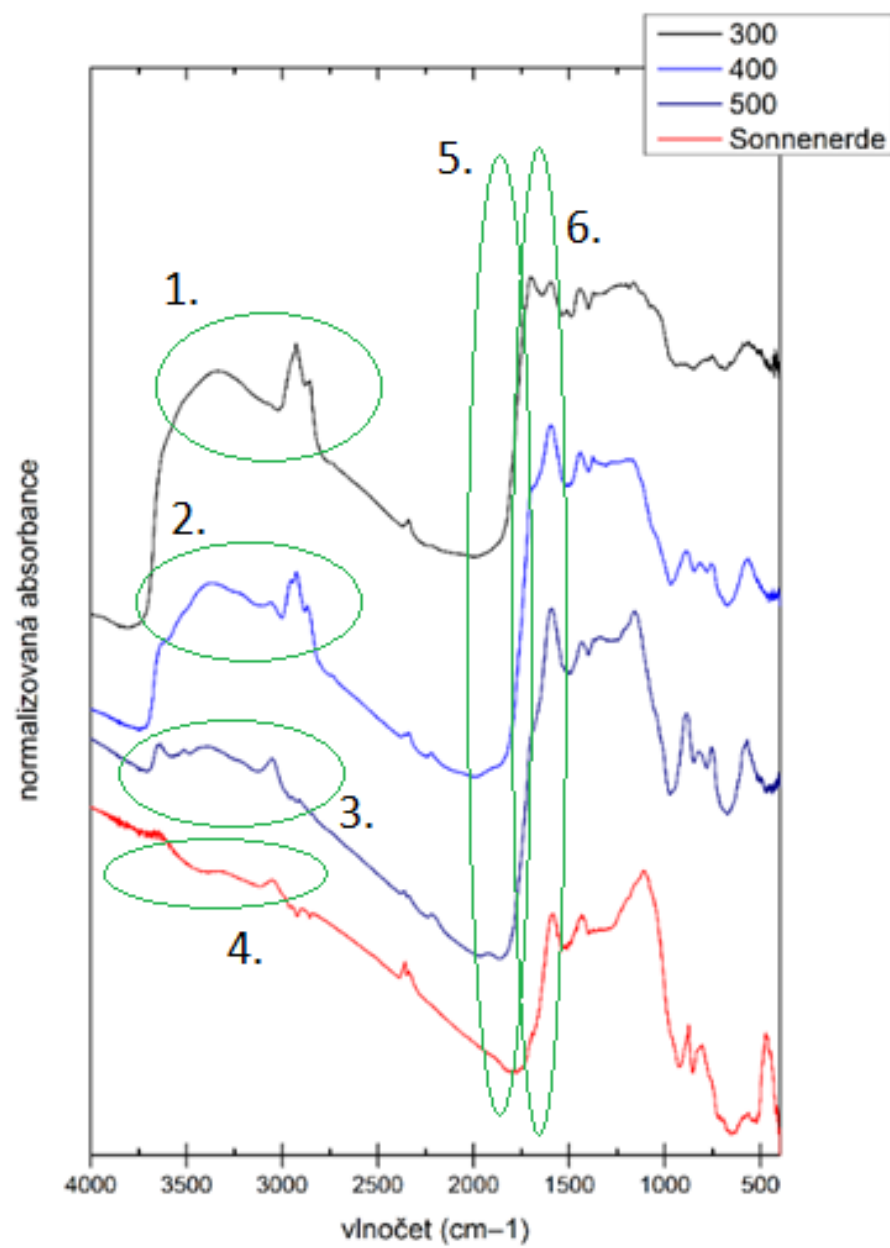
Obrázek 35: Spektra získaná pomocí FTIR spektroskopie pro vzorky biouhlů

Obecně lze říci, že mezi hlavní spektrální oblasti v FTIR, kde biouhly absorbují IR záření, patří oblast s $4\,000\text{--}2\,700\text{ cm}^{-1}$, která zahrnuje zobrazení skupin hydroxylových a CH z biouhlů a sorbované vody, $1\,800\text{--}1\,000\text{ cm}^{-1}$ oblast se zobrazením z karboxylátových, alifatických a aromatických složek, spolu s uhličitánem a Si-O z anorganických složek popela a jílu často spojených s biouhlem a spektrálními pásy $< 1\,000\text{ cm}^{-1}$ odpovídající deformačním pásmům C-H mimo rovinu a dalším příspěvkům jak organických, tak anorganických složky. [35]

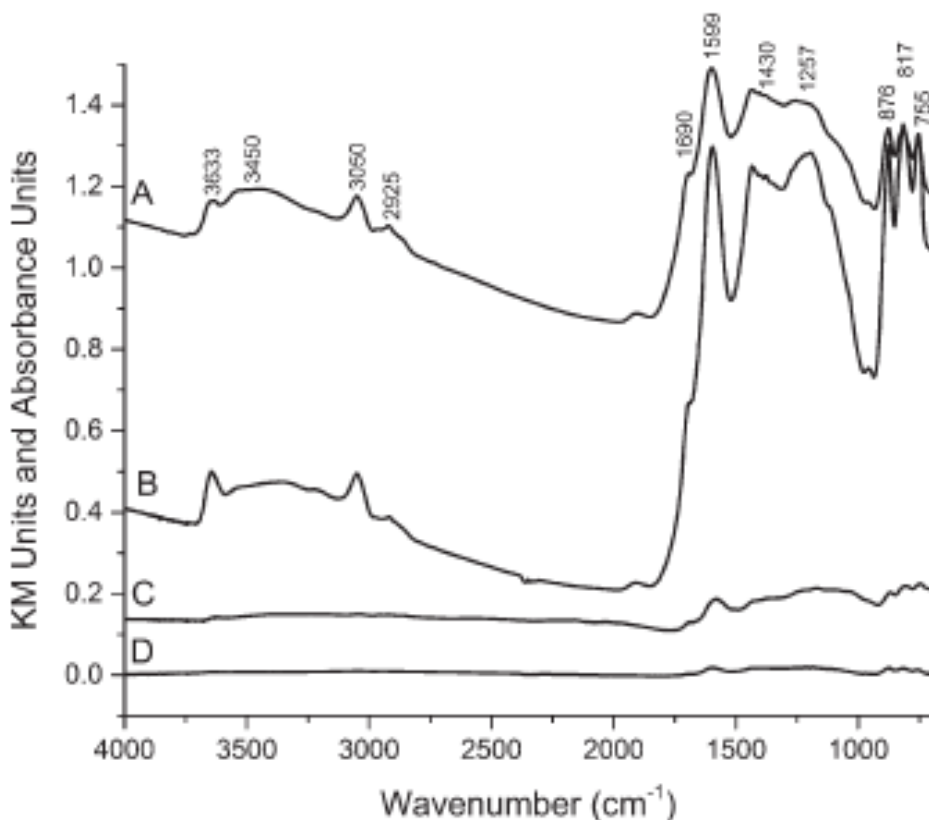
Pro určení míry karbonizace jsou kontrolovány různé oblasti vlnočtů pro charakteristické skupiny. První oblastí, která je pozitivně spojena s mírou karbonizace je oblast vlnočtů od $3\,500\text{--}2\,500\text{ cm}^{-1}$, kde se zobrazují pásy hydroxylových skupin. Tato oblast by měla být, co nejvíce zploštělá, což indikuje eliminaci OH skupin. Zplošnění je nejvíce zřetelné u nejvyšších u biouhlu vyrobeného při 500°C a u komerčního biouhlu. Vzorky biouhlu 300°C a 400°C nebyly dostatečně zpyrolyzovány (viz Obrázek 36 – oblast 1.-4.). V oblasti vlnočtu $3\,000\text{--}2\,850\text{ cm}^{-1}$ lze sledovat alifatické sloučeniny, které vykazují vyšší píky u nižších pyrolyzních teplot (viz Obrázek 36- oblast 1.-4.). Karbonylové vazby jsou zobrazeny v oblasti vlnočtu $1\,720\text{--}1\,700\text{ cm}^{-1}$, ve které jsou nejvíce podobné komerčnímu biouhlu vzorky biouhlu z otrub při teplotě 500°C (viz Obrázek 36 – oblast 5.) Se zvyšující se pyrolyzní teplotou klesá podíl karbonylových sloučenin v materiálu. Jak klesá koncentrace karbonylových sloučenin, tak narůstá koncentrace uhlíku vázaného v aromatických strukturách. Tyto struktury jsou pozorovatelné v oblasti spektra s vlnočtem přibližně $1\,600\text{ cm}^{-1}$. Tato oblast ukazuje vazby C=C v aromatických sloučeninách (Obrázek 36 – oblast 6.). S narůstající teplotou je patrný nárůst absorpce v této oblasti spektra. To indikuje míru karbonizace materiálu. [39]

Srovnáním spektra vzorku biouhlu z otrub při 500°C a vzorku biouhlu z trávy při 550°C (viz Obrázek 37) lze říci, že se spektra významně neliší.

Z těchto výsledků lze konstatovat, že se nejvíce komerčnímu biouhlu podobá biouhel z otrub pyrolyzovaných při teplotě 500°C . V potaz musíme vzít to, že kmenčí biouhel byl připraven při teplotě pyrolýzy 600°C a byl aktivován vodní parou. Přítomnost residuálního množství karbonylových sloučenin u vzorku biouhlu 500°C indikuje, že by pyrolýza měla probíhat buď za vyšších teplot, nebo déle.



Obrázek 36: Označení charakteristických skupin na vzorcích biouhlu



Obrázek 37: Spektrum vzorku biouhlu z trávy při teplotě 550 °C A [35]

4.3.6 Stanovení obsahu vybraných anorganických prvků ve vzorcích biouhlu

Vzorky biouhlu byly podrobeny prvkové analýze. Vzorky byly upraveny dle postupu uvedeného v kapitole 3.6.8. Byl studován vliv teploty pyrolýzy na koncentraci vybraných prvků a výsledky jsou prezentovány v tabulkách 13 a 14.

Dalo se očekávat, že při úbytku organické hmoty ve formě CO_2 bude docházet k zakoncentrování anorganických prvků. Tento jev byl sledován u zvyšující se pyrolyzní teploty. Tento předpoklad se potvrdil. Nejvíce zastoupeným prvkem ve všech analyzovaných vzorcích byl draslík, za kterým následoval fosfor a hořčík.

Při stanovení obsahu vybraných anorganických látek bylo dále zjištěno, že žádný z připravených vzorků biouhlu neobsahoval toxické prvky, jakými jsou Cd, Co, Cr a Pb. Všechny tyto prvky byly pod hranicí detekce (viz Tabulka 14). Jestliže by byly tyto prvky přítomny, mají neblahý vliv pro společnost i životní prostředí. [35]

Při srovnání obsahu hliníku s jinými vzorky biouhlu vyrobených z jiných materiálů bylo zjištěno, že vzorky biouhlu z otrub obsahují relativně nízkou koncentraci hliníku. Vysokou koncentraci hliníku jsou přítomny zejména v biouhlech vyráběných z kalů a sena – ty obsahují mezi 10,80 až 15,87 mg/g. [33]

Obsah železa u vzorků biouhlu z otrub je srovnatelný s obsahem železa v biouhlech připravených z pšeničné slámy při teplotě 500 °C (0,51 µg/g) nebo eukalyptového dřeva získaného při teplotě 550 °C (0,31 µg/g).

Obsah vápníku u vzorků biouhlu z otrub je srovnatelný s biouhly z trávy pyrolyzovanými při teplotě 400 °C (3,46 µg/g) nebo rýžových lusků při teplotě 700 °C (2,78 µg/g).

Obsah draslíků ve vzorcích biouhlu z otrub při teplotě 300 °C jsou srovnatelné s biouhly získanými ze slámy pšenice při teplotě 550 °C (21,2 µg/g) nebo z drůbežího hnoje (22,62 µg/g). Nicméně vzorky biouhlu při 400 °C a 500 °C obsahují 2krát více draslíku než zmíněné vzorky biouhů připravené za teploty 500 °C.

Jestliže srovnáváme obsah hořčíku s biouhly z různých surovin, je jeho obsah ve vzorcích biouhlu z otrub výrazně vysoký. Jediný vzorek biouhlu vyrobený z drůbežího hnoje se obsahem hořčíku 6,75 µg/g blíží hodnotám obsahu hořčíku ve vzorcích biouhlu z otrub při teplotě 300 °C. Biouhel z otrub při teplotách 400 °C a 500 °C vykazuje dvakrát vyšší hodnoty.

Obsah sodíku ve vzorcích biouhlu z otrub je srovnatelný se vzorky biouhlu získaných z trávy při teplotě 550 °C (0,31 µg/g) nebo z rýžových lusků při teplotě 700 °C (0,38 µg/g).

Jestliže srovnáváme obsah fosforu s biouhly z různých surovin, je jeho obsah ve vzorcích biouhlu z otrub výrazně vysoký. Jediný vzorek biouhlu vyrobený z drůbežího hnoje se obsahem fosforu 22,01 µg/g blíží hodnotám obsahu hořčíku ve vzorcích biouhlu z otrub při teplotě 300 °C. Biouhel z otrub při teplotách 400 °C a 500 °C vykazuje téměř 1,5x až dvakrát vyšší hodnoty.

Při srovnání hodnot obsahů prvků mědi, manganu a zinku ve vzorcích biouhlu z otrub je jejich obsah výrazně nižší než vzorky biouhlu získaných z různých materiálů, u kterých obsah prvků atakuje desítky až tisíce µg/g. Námi získané hodnoty jsou nesrovnatelné s hodnotami z literatury.

Vzhledem k vyššímu obsahu prvků K, P a Mg a nepřítomnosti toxických prvků lze připravený biouhel zakomponovat do hnojiv, a tím se přispěje k regeneraci a vyživování rostlin. [35]

Tabulka 13: Tabulka obsahu makroprvků ve vzorcích biouhlu (µg/g)

	300 °C				400 °C				500 °C			
	A	B	Průměr	SD	A	B	průměr	SD	A	B	Průměr	SD
Al	0,016	0,011	0,014	0,003	0,018	0,015	0,016	0,001	0,081	0,065	0,073	0,008
Fe	0,304	0,239	0,271	0,032	0,371	0,377	0,374	0,003	0,443	0,460	0,452	0,008
Ca	2,63	2,38	2,51	0,12	4,74	3,33	4,04	0,70	4,18	4,07	4,13	0,06
K	25,0	25,2	25,1	0,1	37,5	37,6	37,6	0,0	45,0	46,4	45,7	0,7
Mg	8,17	7,87	8,02	0,15	11,8	11,8	11,8	0,0	14,0	14,2	14,1	0,1
Na	0,452	0,439	0,445	0,007	0,502	0,605	0,554	0,051	0,654	0,434	0,544	0,110
P	25,9	25,0	25,5	0,5	36,7	36,0	36,4	0,3	42,2	43,4	42,8	0,6

Tabulka 14: Tabulka obsahu mikroprvků ve vzorcích biouhlu ($\mu\text{g/g}$)

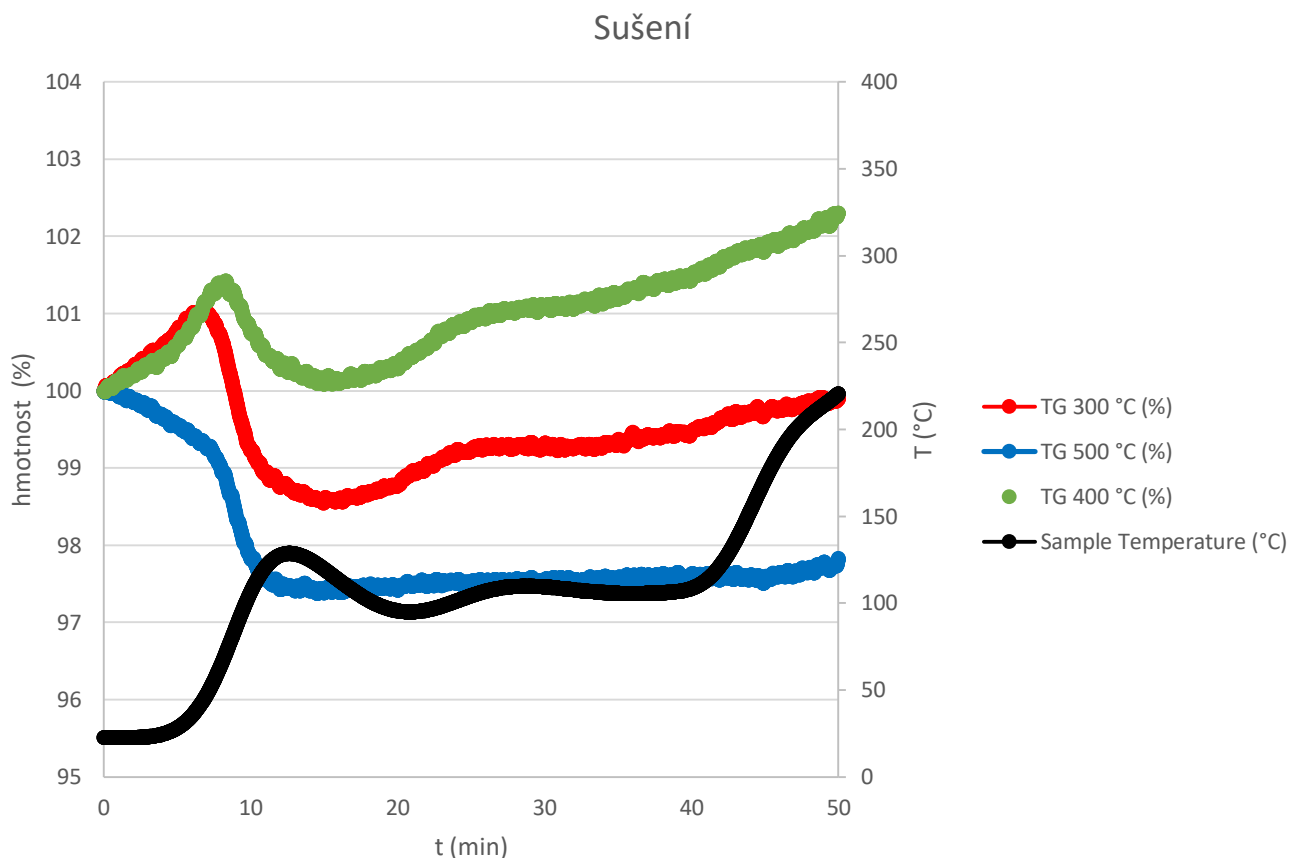
	300 °C				400 °C				500 °C			
	A	B	Průměr	SD	A	B	Průměr	SD	A	B	Průměr	SD
Cd	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-
Co	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-
Cr	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-
Cu	0,013	0,011	0,012	0,001	0,017	0,015	0,016	0,001	0,017	0,019	0,018	0,001
Mn	0,225	0,219	0,222	0,003	0,320	0,317	0,318	0,001	0,381	0,382	0,381	0,001
Ni	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-
Pb	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-	≤ DL	≤ DL	≤ DL	-
Zn	0,173	0,163	0,168	0,005	0,238	0,234	0,236	0,002	0,281	0,294	0,288	0,007

4.3.7 Termogravimetrická analýza vyrobených biouhlů (TGA)

Termogravimetrickou analýzou byly pozorovány a měřeny změny v testovaném materiálu a to úbytek hmotnosti vzorku biouhlu a obsah vlhkosti. Experiment probíhal dle kapitoly 3.6.9. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 15.

Termogravimetrická analýza byla rozdělena na sušení vzorku (viz obrázek 38) a výpal (viz obrázek 39). Úbytky hmotností se řadí do 3 oblastí. Oblast 25-200 °C odpovídá ztrátě H_2O , oblast 200-500 °C odpovídá ztrátě organických látek a oblast 500-900 °C odpovídá ztrátě anorganických uhličitánů. [35]

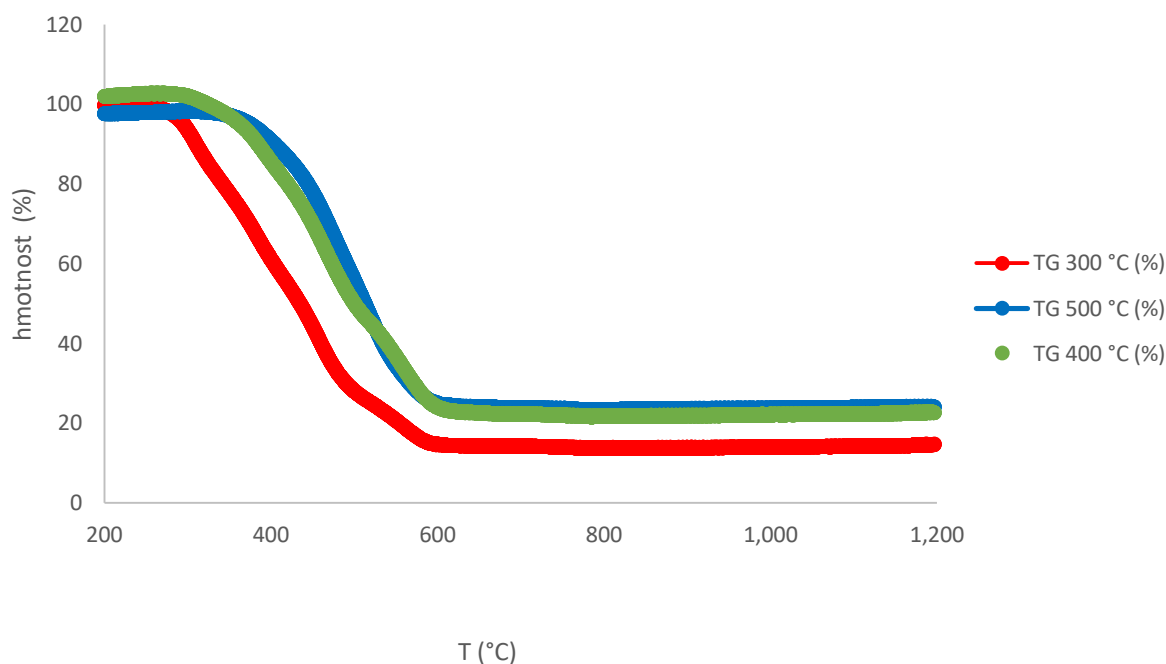
Na obrázku 38 lze pozorovat do 10 min nárůst teploty vzorku (10 °C/min). U vzorku biouhlu 300 °C byl zaznamenán nárůst hmotnosti vzorku o 1 % a u vzorku biouhlu 400 °C nárůst hmotnosti vzorku o 1,4 %. Toto bylo zřejmě způsobeno oxidací povrchu nebo zbytkových organických látek materiálu po provedené pyrolýze. U vzorku biouhlu 500 °C naopak došlo k úbytku o 2,5 %. Toto značí lepší průběh pyrolýzy než u pyrolýzy vzorků 300 °C a 400 °C a také to, že byl vzorek biouhlu bez přebytkové vody. Během izotermie na 105 °C u vzorků biouhlu 300 °C a 400 °C lze spatřit další pozvolný nárůst hmotnosti, kdežto u vzorku biouhlu 500 °C tento nárůst nebyl pozorován.



Obrázek 38: Termogravimetrická analýza ve fázi sušení

Na hmotnostních křivkách zobrazených na obrázku 39 je přibližně od 250 °C sledován hmotnostní úbytek vzorků biouhlu, který končí při 600 °C. Od 600 °C do 1 200 °C se se vzorkem již nic neděje a zůstávají tam jen popílký. Na termogravimetrické křivce vzorku biouhlu 300 °C lze spatřit prudký úbytek hmotnosti. Tento jev je způsoben tím, že pyrolýza probíhala za nízké teploty a nedošlo k dostatečnému spálení organických látek, jak tomu bylo u vzorků biouhlu 400 °C a 500 °C.

Výpal



Obrázek 39: Termogravimetrická analýza ve fázi výpalu

Tabulka 15: Výsledky z termogravimetrické analýzy

Vzorek	Vlhkost (%)	TGA 200-500 °C -ztráta organických látek (%)	TGA 500-900 °C - ztráta anorganických uhličitánů (%)	Popel (%)
300 °C	2,5	72,0	13,4	14,6
400 °C	1,3	52,0	27,5	22,6
500 °C	2,6	42,0	32,0	24,1

Při porovnání vlhkosti vzorků biouhlu z otrub se vzorky biouhlu z trávy a rýžových lusků připravených při teplotě 550 °C téměř shodují. Vlhkost u vzorku biouhlu z trávy je 1,52 % a u vzorku z rýžových lusků je 1,72 %.

Porovnání ztráty organických látek vzorků biouhlu z otrub a z ostatních materiálů je nereálné. U vzorků biouhlu z otrub došlo k vysoké % ztrátě těchto látek, protože pyrolýza byla nejspíše nedostatečná a velmi krátká. Vzorky obsahovaly vysoké procento organických látek, které byly během termogravimetrické analýzy přeměněny na látky jednodušší a to látky anorganické. Pokud bychom chtěli ztrátu organických látek srovnávat, vzorky biouhlu z různých materiálů obsahovaly mezi 5-10 % organických látek.

Jestliže vezmeme v potaz ztrátu anorganických uhličitánů, můžeme říci, že vzorky biouhlu z otrub mají srovnatelné % ztráty těchto látek společně se vzorky biouhlu z eukalyptového dřeva při 400 °C (15,3 %) nebo při 550 °C (12,62 %) a se vzorky biouhlu z odpadu z rajčat ze skleníku při 550 °C (28,75 %). [35]

4.3.8 Elementární analýza vzorků biouhlu

Elementární analýzou byl zjištěn poměr mezi prvky N, C, H, S a O. Analýza proběhla dle kapitoly 3.6.10. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 16. Ve vzorcích biouhlu nebyl u žádného vzorku analyzován obsah S a O, jelikož zařízení, které bylo použito, jejich obsah neměří. Z toho vyplývá, že ve vzorcích při elementární analýze nebyl analyzován žádný CO, pomocí kterého se získává obsah O, a žádný SO₂, pomocí kterého se získává obsah S. [35]

Tabulka 16: Výsledky vzorků biouhlů elementární analýzy

Vzorek		N (%)	C (%)	H (%)	H/C
300 °C	A	5,53	61,2	9,67	0,155
	B	5,38	61,5	9,52	
	C	5,22	60,6	9,30	
	Průměr	5,38	61,1	9,50	
	SD	0,13	0,4	0,15	
400 °C	A	5,56	66,1	4,95	0,082
	B	5,39	65,8	5,70	
	C	4,95	64,6	5,48	
	Průměr	5,30	65,5	5,38	
	SD	0,26	0,7	0,31	
500 °C	A	5,21	66,4	4,19	0,062
	B	5,32	65,9	4,07	
	C	5,72	67,5	4,17	
	Průměr	5,42	66,6	4,15	
	SD	0,22	0,7	0,05	

Při srovnání obsahu N s ostatními vzorky biouhlu z různých materiálů se došlo k výsledku, že všechny tyto biouhly mají nižší % hodnotu N než námi připravené vzorky biouhlů. Vzhledem k vyššímu % zastoupení prvku N, lze předpokládat, že vzorek biouhlu obsahoval heterocyklické sloučeniny. Hodnotou 2,15 % se našim výsledkům blíží vzorek biouhlu ze skořápky durianu připravený při teplotě 400 °C a také biouhel z odpadu z rajčat ze skleníku připravený při teplotě 550 °C s hodnotou 2,54 %. Studie uvádí, že biouhly z lignocelulóзовých materiálů obsahují nižší % zastoupení N v porovnání s biouhly z krmných směsí, které pochopitelně obsahují více N. [35]

Obsah C u všech třech vzorků biouhlu z otrub lze srovnat se vzorky biouhlu z pšeničné slámy při teplotě 550 °C (67,6 %) a při teplotě 700 °C (67,9 %), dále se vzorky biouhlu ze skořápek durianu při teplotě 400 °C (65,5 %) a se vzorky biouhlu z kaštanového dřeva při teplotě 450 °C (67,2 %).

% obsahy H u všech třech vzorků biouhlu z otrub jsou vysoké ve srovnání s ostatními vzorky biouhlů. % hodnotě H u vzorku biouhlu z otrub 300 °C a 400 °C je nejbližší vzorek z trávy při teplotě 400 °C s hodnotou 4,01 %. Vzorek biouhlu z otrub při teplotě 500 °C lze srovnat se vzorky biouhlu z trávy a také se vzorkem biouhlu z pilin borovice při teplotě 400 °C s hodnotou 3,89 %.

Pro srovnání rozdílnosti připravených vzorků biouhlu bylo provedeno statistické srovnání pomocí ANOVA a boxové grafy (viz Tabulka 17, 18 a 19, Obrázky 40, 41 a 42). Obsahem N se žádný vzorek nelišil, z toho vyplývá, že každý obsahoval stále nějaké heterocyklické sloučeniny. Jestliže srovnáme obsah C můžeme říci, že pyrolýza při teplotě 300 °C neproběhla dostatečně ve srovnání s vyšších

obsahem C u vzorků biouhlu z otrub při teplotě 400 °C a 500 °C. Jediným prvkem, jehož % obsah se lišil u každého vzorku, je prvek H. Je to z toho důvodu, že stále odcházely sloučeniny s hydroxylovými skupinami.

Tabulka 17: Srovnání obsahu N u vzorků biouhlu

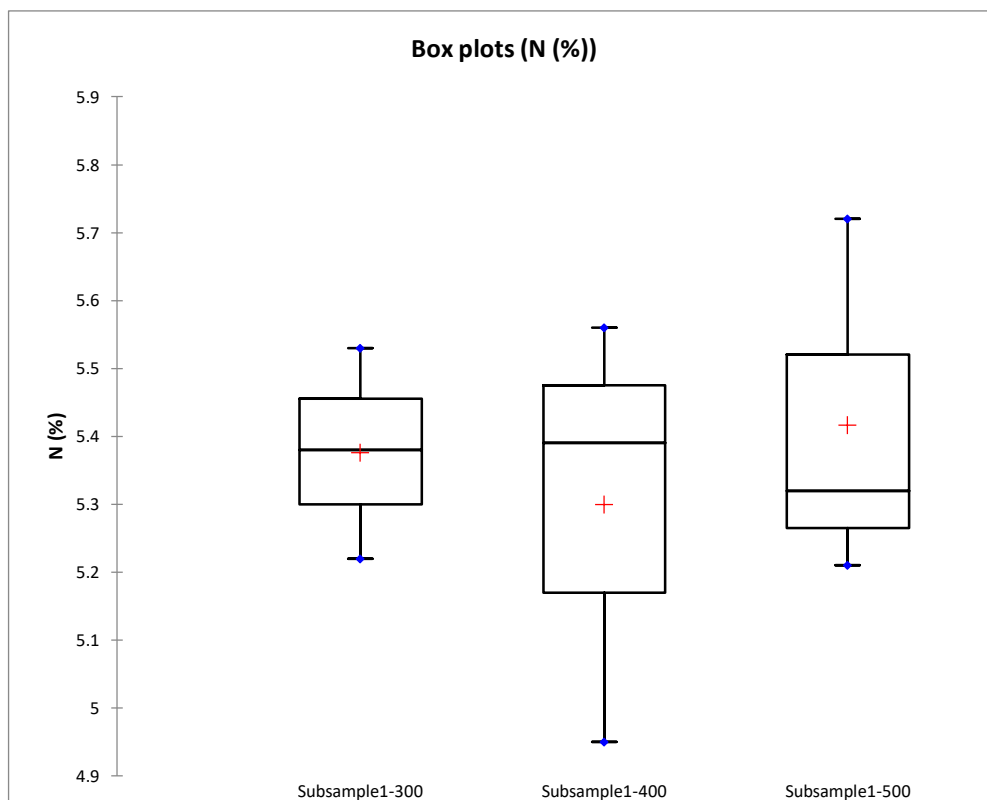
Kategorie	Obsah (%)	Skupina
500	5,4167	A
400	5,3767	A
300	5,3000	A

Tabulka 18: Srovnání obsahu C u vzorků biouhlu

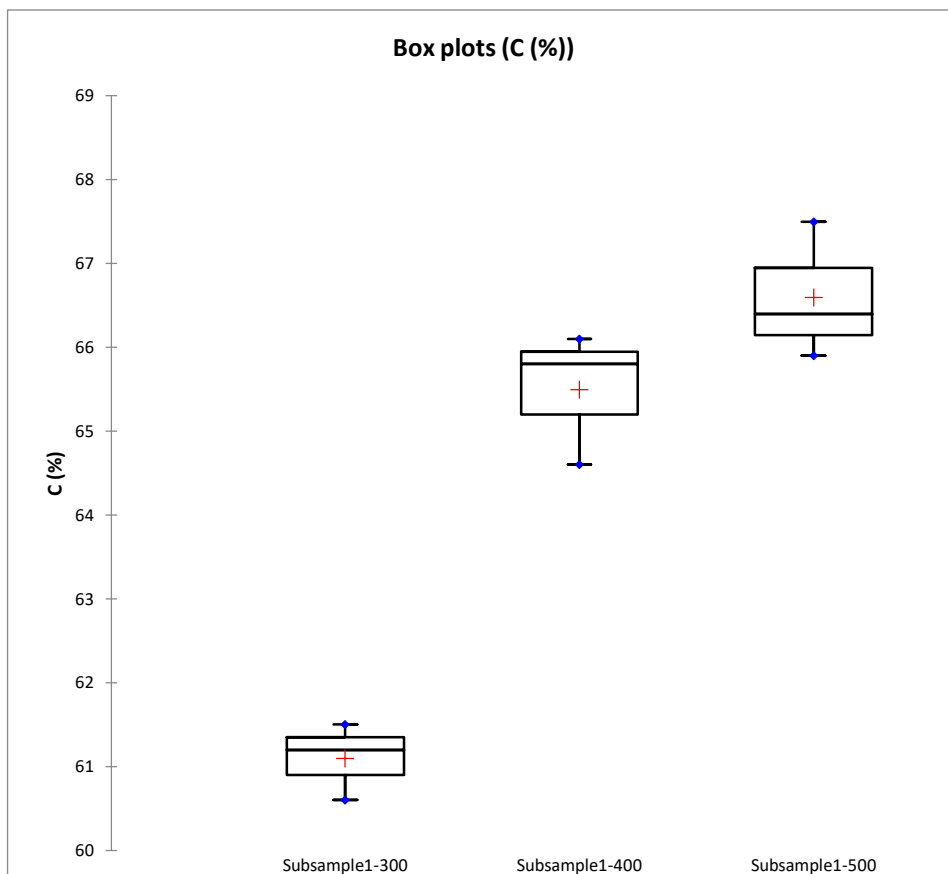
Kategorie	Obsah (%)	Skupina	
500	66,6000	A	
400	65,5000	A	
300	61,1000		B

Tabulka 19: Srovnání obsahu H u vzorků biouhlu

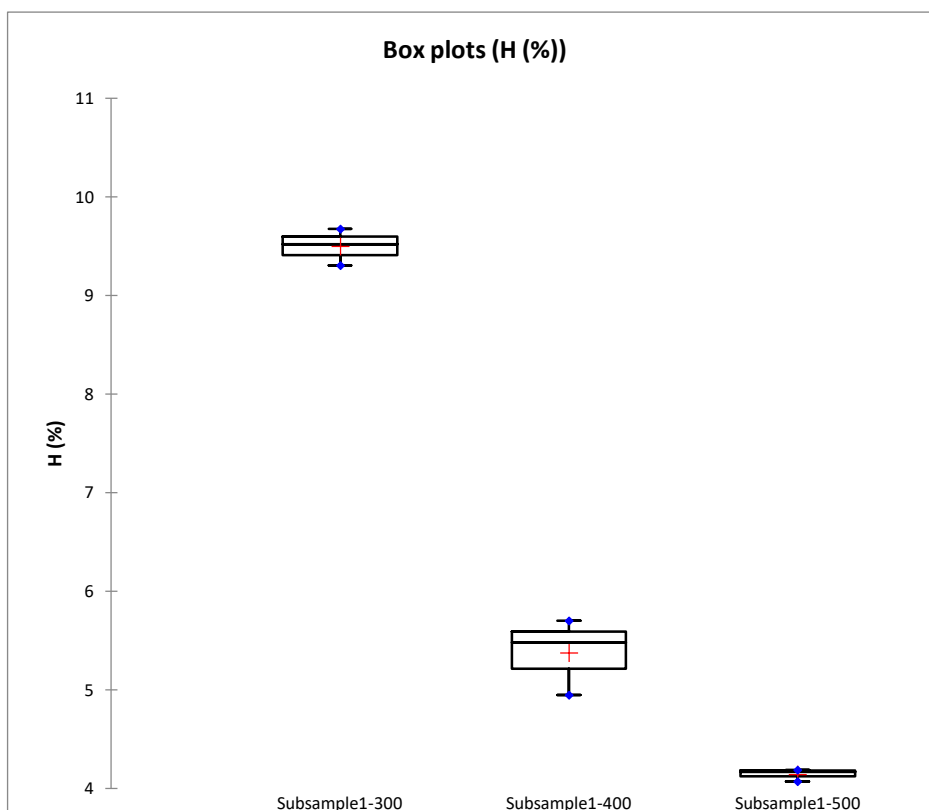
Kategorie	Obsah (%)	Skupina		
300	9,4967	A		
400	5,3767		B	
500	4,1433			C



Obrázek 40: Koncentrace dusíku ve vzorcích biouhlu



Obrázek 41: Koncentrace uhlíku ve vzorcích biouhlu



Obrázek 42: Koncentrace vodíku ve vzorcích biouhlu

Ideální rozsah elementárních proporcí je pro C rozsah 30,7- 78,5 %, pro N je to 0,39-2,54 % a pro H 0,76-4,01 %. Díky % rozsahům prvků lze dané suroviny, ze kterých je vzorek biouhlu připraven, zařadit do skupin rostlin C3 a C4, které zahrnují rozpětí uhlíkového izotopu. [35] Naše vzorky biouhlu z otrub splňují jen rozsah pro C a nelze je zařadit do žádné skupiny.

Dle certifikátu *European-biochar* [35] se udává poměr mezi H/C u biouhlu do 0,7 a poměr mezi O/C u biouhlu do 0,4. Všechny vzorky biouhlů z otrub splňují kritérium pro poměr H/C (viz Tabulka 15). Protože elementární analýzou nebylo naměřeno žádné % zastoupení O, nelze poměr O/C vypočítat.

4.3.9 Stanovení polyaromatických uhlovodíků (PAHs) ve vzorcích biouhlu z otrub

Pomocí GC/MS byl stanoven obsah PAHs ve vzorcích biouhlu. Příprava vzorků a postup analýzy je uveden v kapitole 3.6.11. Výsledky pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulce 20, 21 a 22.

Nejvíce zastoupeným PAHs ve vzorcích biouhlu z otrub je naftalen. Jeho koncentrace narůstala s pyrolyzní teplotou.

Tabulka 20: Obsahy PAHs pro vzorek biouhlu z otrub při 300 °C

Analyt	300 °C [ng/g]			
	A	B	průměr	SD
Naftalen	38,2	33,6	35,9	2,3
Acenaftylen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Acenaften	2,55	3,77	3,16	0,61
Fluoren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Fenanthren	16,7	1,66	9,16	7,50
Anthracen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Fluoranthren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Pyren	55,6	37,5	46,6	9,04
Benz[a]anthracen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Chrysen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[b]fluoranthren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[k]fluoranthren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[a]pyren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[ghi]perylene	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Indeno[1,2,3,-cd]pyren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Dibenz[ah]antracen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Celkový obsah PAHs [mg/kg]			0,095	-

Tabulka 21: Obsahy PAHs pro vzorek biouhlu z otrub při 400 °C

Analyt	400 °C [ng/g]			
	A	B	průměr	SD
Naftalen	700	615	658	42
Acenaftylen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Acenaften	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Fluoren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Fenanthren	192	113	152	40
Anthracen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Fluoranthren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Pyren	21,4	20,4	20,9	0,5
Benz[a]anthracen	4,81	13,4	9,08	4,28
Chrysen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[b]fluoranthren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[k]fluoranthren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[a]pyren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[ghi]perylene	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Indenp[1,2,3,-cd]pyren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Dibenz[ah]antracen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Celkový obsah PAHs [mg/kg]			0,840	-

Tabulka 21: Obsahy PAHs pro vzorek biouhlu z otrub při 500 °C [ng/g]

Analyt	500 °C [ng/g]			
	A	B	průměr	SD
Naftalen	1 730	2 727	2 228	249
Acenaftylen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Acenaften	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Fluoren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Fenanthren	22,5	55,4	38,9	8,2
Anthracen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Fluoranthren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Pyren	15,7	16,5	16,1	0,2
Benz[a]anthracen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Chrysen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[b]fluoranthren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[k]fluoranthren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[a]pyren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Benzo[ghi]perylene	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Indeno[1,2,3,-cd]pyren	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Dibenz[ah]antracen	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	-
Celkový obsah PAHs [mg/kg]			2,28	-

Pro stanovení PAHs je důležité si uvědomit, že dominantní složkou je naftalen, který obvykle tvoří okolo 50 % celkového obsahu PAHs v biouhlu. Tento fakt byl analýzou prokázán ve vzorcích biouhlu z otrub při teplotě 400 °C a 500 °C. [35]

Vzhledem k tomu, že limit pro celkový obsah PAHs dle limitů EBS *European-biochar* je 12 mg/kg lze říci, že všechny z našich připravených biouhlů tento limit splňují a jsou pod tímto limitem. Proto by aplikace biouhlu nepředstavovala vysoké ekotoxikologické riziko při aplikaci do životního prostředí. Vzorky biouhlu z otrub při 300 °C a 400 °C jsou srovnatelné pro celkový obsah PAHs se vzorky biouhlu z pšeničné slámy 550 °C, rýžových lusků při 550 °C a z durianových skořápek při 400 °C, jejichž celkový obsah byl přibližně 0,1 mg/kg. Vyšší obsah PAHs měly vzorky biouhlu z otrub při 500 °C. Tento obsah je hluboko pod limitem EBS. [34, 35]

5 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravit biouhel z otrub pomocí pyrolýzy za různých teplot, a to za teploty 300 °C, 400 °C a 500 °C po dobu 1 hodiny. Nejvyšší výtěžnosti bylo dosaženo při teplotě 300 °C, na druhou stranu teplotou 500 °C došlo k nejlepší karbonizaci vzorku.

Takto připravené vzorky biouhlu byly fyzikálně a chemicky charakterizovány pomocí různých analytických metod. Díky zjištění charakterizace vzorků biouhlu můžeme říci, pro jakou aplikaci by byl daný vzorek nejideálnější.

Dle certifikátu ze stránek *European-biochar* je ideálním biouhlem pro aplikaci v zemědělském průmyslu a pro životní prostředí biouhel, který má obsah uhlíku ≥ 50 %, poměr H/C je $< 0,7$ a poměr O/C je $< 0,4$. Měrný povrch se u biouhlu udává nejméně 150 m²/g. Biouhel by neměl obsahovat vyšší koncentrace prvků Pb (< 150 µg/g), Cd ($< 1,5$ µg/g), Cu (< 100 µg/g), Ni (< 50 µg/g), Hg ($\leq$ DL), Zn (< 400 µg/g) a Cr (< 90 µg/g). Nicméně biouhel by měl obsahovat alespoň prvky N, P, K, Mg a Ca. Dále se uvádí, aby byl celkový obsah PAHs do 12 mg/kg. [34]

Ze spekter FTIR pro všechny biouhly připravené z otrub za různých pyrolyzních teplot lze říci, že pyrolýzy u vzorků biouhlu proběhly dostatečně. Nejlépe pyrolyzovaných vzorkem biouhlu byl vzorek získaný při teplotě pyrolýzy 500 °C, kde byly nejméně odečteny pásy karbonylových skupin a rostly tam pásy aromaticity.

Biouhel připravený z otrub při teplotě 300 °C má obsah C 61,1 % s poměrem H/C 0,155, obě tyto hodnoty splňují limit pro *European-biochar*. Měrný povrch je hluboko pod limitem certifikátu. Nicméně splňuje limity pro prvky Pb, Cd, Cu, Ni, Hg, Zn a Cr. Vzorek biouhlu také splňuje předpoklady pro zastoupení prvků N, P, K, Mg a Ca. Jeho pH se pohybuje v oblasti lehce zásadité, proto by mohl být použit v zemědělském průmyslu pro úpravu kyselých půd a také jako součást do hnojiva vzhledem k obsahu makroprvků. Obsah PAHs je dle limitu EBS vyhovující. Jelikož pyrolýza proběhla za teploty 300 °C po dobu 1 hodiny, nedošlo k dostatečnému rozrušení lignocelulózových vláken a biouhel není vhodný pro použití jako adsorbentu pro ČOV.

Biouhel připravený z otrub při teplotě 400 °C má obsah C 65,5 % a poměr mezi prvky H/C je 0,082. Obě tyto hodnoty splňují předpisové limity. Měrný povrch je oproti vzorku biouhlu připraveného při 300 °C o něco vyšší, ale ani tento vzorek nesplňuje kritéria. Díky analýze na SEM mikroskopii lze považovat pyrolýzu za něco úspěšnější, poněvadž lze spatřit lehké rozrušování lignocelulózových vláken. I když lze rozrušování vláken spatřit, pro přijatelnější výsledky by bylo potřeba provést delší pyrolýzu. Vzorek biouhlu ale splňuje všechny předpoklady v oblasti koncentrací prvků. Obsah PAHs je vyhovující. pH je opět v zásadité oblasti, proto by se vzorek biouhlu mohl použít v zemědělském průmyslu a to jak pro úpravu kyselých půd, tak jako součást hnojiv. Pro aplikaci v ČOV je tento vzorek biouhlu opět nevyhovující.

Biouhel připravený z otrub při teplotě 500 °C má obsah C 66,6 % a poměr mezi prvky H/C je 0,062. Vzorek biouhlu při teplotě 500 °C splňuje předpisové limity. Měrný povrch je ze všech tří připravených vzorků biouhlu největší, ale stále hluboko pod vyhovujícím limitem. Na reportech ze SEM mikroskopie lze spatřit největší a nejrozsáhlejší rozrušení lignocelulózových vláken. Jestliže by byla pyrolýza při teplotě 500 °C delší, mohlo by se teoreticky uvažovat o zvýšení měrného povrchu, a tím pádem by mohl být vzorek použit jako adsorbent nebo filtrační medium v ČOV. Vzorek opět splňuje limity v oblastech koncentrací prvků a bylo by možné jej použít jako součást do hnojiv. pH je u tohoto vzorku nejvyšší, tzn. je v zásadité oblasti, proto by bylo vhodné tento vzorek použít pro úpravu kyselých půd v zemědělském průmyslu. Obsah PAHs je vyhovující.

Pro více vyhovující parametry z hlediska certifikátu by byla potřeba pro přípravu vzorků z otrub delší pyrolýza. Bylo by vhodné také zvýšení pyrolyzní teploty. Díky úpravě těchto parametrů by mohlo dojít k většímu rozrušení lignocelulózových vláken, a tím pádem by se mohl zvětšit měrný povrch. Měrný povrch by se mohl také zvětšit aktivací. Takto připravený vzorek biouhlu je vhodným meziproduktem pro tento krok. Zlepšením této charakteristiky a aktivací biouhlu by mohly být vzorky využity ne jenom v zemědělském průmyslu, ale také jako adsorbenty různých látek jako barviv, antibiotik, těžkých kovů, polutantů v odpadních vodách, apod. Vzorky biouhlu by se také daly používat pro redukci pesticidů v půdě.

6 SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Biouhel*. Biouhel [online]. [cit. 2020-01-22]. Dostupné z: <https://biouhel.cz/>
- [2] *Science direct. Bran* [online]. [cit. 2020-02-03].
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/medicine-and-dentistry/bran>
- [3] *A natural healing centre*. Bran [online].
<http://www.anaturalhealingcenter.com/documents/bran.pdf> [cit. 2020-02-15]. Dostupné z:
<http://www.anaturalhealingcenter.com/>
- [4] *Energie 21*. Biodpady [online]. <https://www.energie21.cz/> [cit. 2020-06-22]. Dostupné z:
<https://www.energie21.cz/biodpady-by-se-mely-zpracovat-v-biorafineriich/>
- [5] KLOUDA, P.: Moderní analytické metody. 1. vydání. Ostrava: Pavel Klouda, 1996, str. 13-18, 40-41, 53, 73-76, 79, 102-107. ISBN 80-86369-07-2.
- [6] *Biom*. Biorafinérie [online]. [cit. 2020-02-15]. Dostupné z: <https://biom.cz/>
- [7] ŠTULÍK, K. a. kolektiv: Analytické separační metody. 1. vyd. Praha: UK Praha, 2005, str. 69-74, 94. ISBN 80-246-0852-9.
- [8] HOLČAPEK, Michal a Pavel JANDERA. *Spojení kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie (HPLC/MS)*. *Chemické Listy*. 1998, č. 92, str. 278-286. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_04_278-286.pdf
- [9] IDEX Corporation. Unchurp: HPLC Center. *IDEX Health & Science*. [online].
© 2014 [cit. 2020-02-28].
Dostupné z: http://www.idexhs.com/support/upchurch/hplc_center.aspx
- [10] *CHROMSERVIS s.r.o.* [online]. [cit. 2020-02-28]. UHPLC. Dostupné z:
<https://www.chromservis.eu/i/uhplc?lang=CZ>
- [11] *HPLC* [online]. 1999-2013 [cit. 2020-02-28]. UV/VIS detektory.
Dostupné z: http://www.hplc.cz/Teorie/UV_VIS_detector.html
- [12] *O energetice*. Pyrolýza [online]. [cit. 2020-03-08].
Dostupné z: <https://oenergetice.cz/obnovitelne-zdroje/pyrolyza-princip-historie-a-soucasnost>
- [13] *Envi web*. Pyrolýza [online]. [cit. 2020-03-08].
Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/94618>
- [14] *METTLER TOLEDO*. FTIR spectroscopy [online]. [cit. 2020-03-09]. Dostupné z:
https://www.mt.com/int/en/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/ftir-spectroscopy.html?cmp=sea_01010123&SE=GOOGLE&Campaign=MT_AC_EN_ROW&Adgroup=In+Situ+Analysis+-+FTIR+-+Broad&bookedkeyword=ftir&matchtype=e&adtext=264382117341&placement=&network=g&clid=_k_Cj0KCQjw0pfzBRCOARIsANi0g0s8osDYnuER16RE6AODa9PmlvQW0ClXmVvXxibxWYw_oQO83NjT3o4aAo3jEALw_wcB_k_&gclid=Cj0KCQjw0pfzBRCOARIsANi

0g0s8osDYnuER16RE6AODa9PmlvQW0ClXmVvXxibxWyw_oQO83NjT3o4aAo3jEALw_wcB

- [15] *Thermo fisher*. FTIR spectroscopy [online]. [cit. 2020-03-09].
Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- [16] *Web natur*. Infračervená spektroskopie [online]. [cit. 2020-03-09].
Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- [17] *Základy fyzikální chemie*. Adsorpce [online]. [cit. 2020-03-10].
Dostupné z: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/povrchy/adsorpce.htm
- [18] *Complete*. Adsorpce [online]. [cit. 2020-03-10].
Dostupné z: <https://www.completecz.cz/co-je-to-adsorpce-vyznam-slova-adsorpce-vyklad-pojmu-adsorpce/>
- [19] *VŠCHT*. *Adsorpční rovnováhy* [online]. [cit. 2020-03-13].
Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/p.12.2.html>
- [20] *Freundlichova adsorpční izoterma* [online]. [cit. 2020-03-13].
Dostupné z:
http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/freundlichova_adsorpcni_izoterma.html
- [21] *Langmuirova adsorpční izoterma* [online]. [cit. 2020-03-13].
Dostupné z:
http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/langmuirova_adsorpcni_izoterma.html
- [22] *Adsorpční izoterma BET* [online]. [cit. 2020-03-16].
Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/adsorpcni_izoterma_bet.html
- [23] *Potential Benefits of Biochar in Agricultural Soils*. *Pedosphere*. 2017, 2017, 17. DOI: 10.1016/S1002-0160(17)60375-8. ISSN 1002-0160/CN 32-1315/P. [cit. 2020-06-27]
- [24] *Effect of Biochars from rice husk, bran and straw on heavy metal uptake by pot-grown wheat seedling in a historically contaminated soils*. In: *Biochars for metals in soil* [online]. 2013, s. 18 [cit. 2020-06-27]. Dostupné z: www.bioresources.com
- [25] *Biochar production from biomass waste-derived material*. Higher College of Technology, Abu Dhabi, United Arab Emirates, 2018, 2018(11249), 10. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11249-4. [cit. 2020-06-27]
- [26] *Nature*. *Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions* [online].
<https://www.nature.com/articles/s41598-019-46234-4>, 2020 [cit. 2020-03-24]. Dostupné z:
<https://www.nature.com/articles/s41598-019-46234-418/03/2020>
- [27] *Hitachi*. *ICP-OES* [online].
<https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/icp/descriptions/icp-oes.html> [cit. 2020-03-22]. Dostupné z:
<https://www.hitachihightech.com/global/products/science/tech/ana/icp/descriptions/icp-oes.html>

- [28] Analýza léčiv. *Prvková analýza* [online]. <https://anl.zshk.cz/vyuka/prvkova-analyza.aspx> [cit. 2020-03-24]. Dostupné z: <https://anl.zshk.cz/vyuka/prvkova-analyza.aspx>
- [29] The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application -A review. *Industrial crops and products*. 2018, 2018(128), 20. Dostupné také z: www.bioresources.com. [cit. 2020-06-08]
- [30] A review of biochar derived from pyrolysis and its application in biofuel production. *SF Journal of material and chemical engineering. Science Forecast Publications*, 2018, 2018(1), 10. Dostupné také z: www.bioresources.com. [cit. 2020-06-08]
- [31] Wheat Bran-Composition and Nutritional Quality: A Review. *Advances in Biotechnology & Microbiology*. 2018, **2018**, 7. ISSN 2474-7637. [cit. 2020-06-26].
Dostupné z: <https://juniperpublishers.com/aibm/pdf/AIBM.MS.ID.555754.pdf>
- [32] Composition and functionality of wheat bran and its application in some cereal food products. *Food science + technology* [online]. 2015, 2015, 10 [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: <https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/ijfs.12935>
- [33] *Souhrnná výzkumná zpráva*. Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2020, 2020, 20. [cit. 2020-07-11]
- [34] EBC-European biochar Certification. *EBC-European biochar Certification* [online]. Switzerland, [cit. 2020-07-11]. Dostupné z: <https://www.european-biochar.org/en%2011/07/2020>
- [35] Biochar a guide to analytical methods. SINGH, Balwant, Marta CAMPS-ARBESTAIN a Johannes LEHMANN. *Biochar a guide to analytical methods*. 2020. CSIRO publishing, 2017, s. 321. [cit. 2020-07-12]
- [36] Biochar for environmental management. LEHMANN, Johannes a Stephen JOSEPH. *Biochar for environmental management*. 2020. 22883 Quicksilver Drive, Sterling, VA 20166-2012, USA: earthscan, 2009, s. 449. ISBN 978-1-84407-658-1. [cit. 2020-07-12]
- [37] Termická analýza. ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza*. 2020. 1. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie, 2011, s. 64. [cit. 2020-07-14]. Dostupné také z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/Termicka_analyza%20-%20ucebni_text.pdf
- [38] Biochar Production and Use. DOWNIE, Adriana. *Biochar Production and Use: Environmental Risks and Rewards*. 2011. 1. Australia: School of Materials Science and Engineering The University of New South Wales, 2011, s. 309. [cit. 2020-07-21]

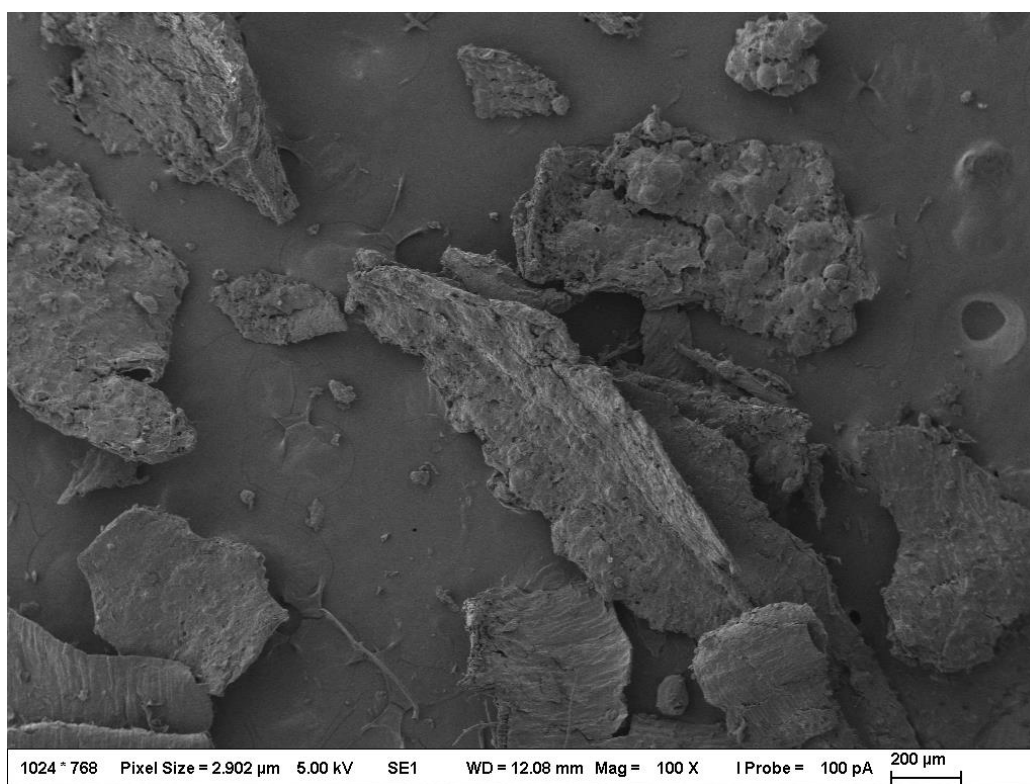
- [39] SINGH, B., Y. FANG a C.T. JOHNSTON. A Fourier-Transform Infrared Study of Biochar Aging in Soils. *HHS Public Access*. 2018, 2018, 20. DOI: 10.2136/ssa2015.11.0414. [cit. 2020-07-24]
- [40] *Blooming* [online]. Rakousko, 2020 [cit. 2020-07-24]. Dostupné z: <https://www.bloomling.at/sonnenerde/pflanzenkohle>

7 SEZNAM ZKRATEK

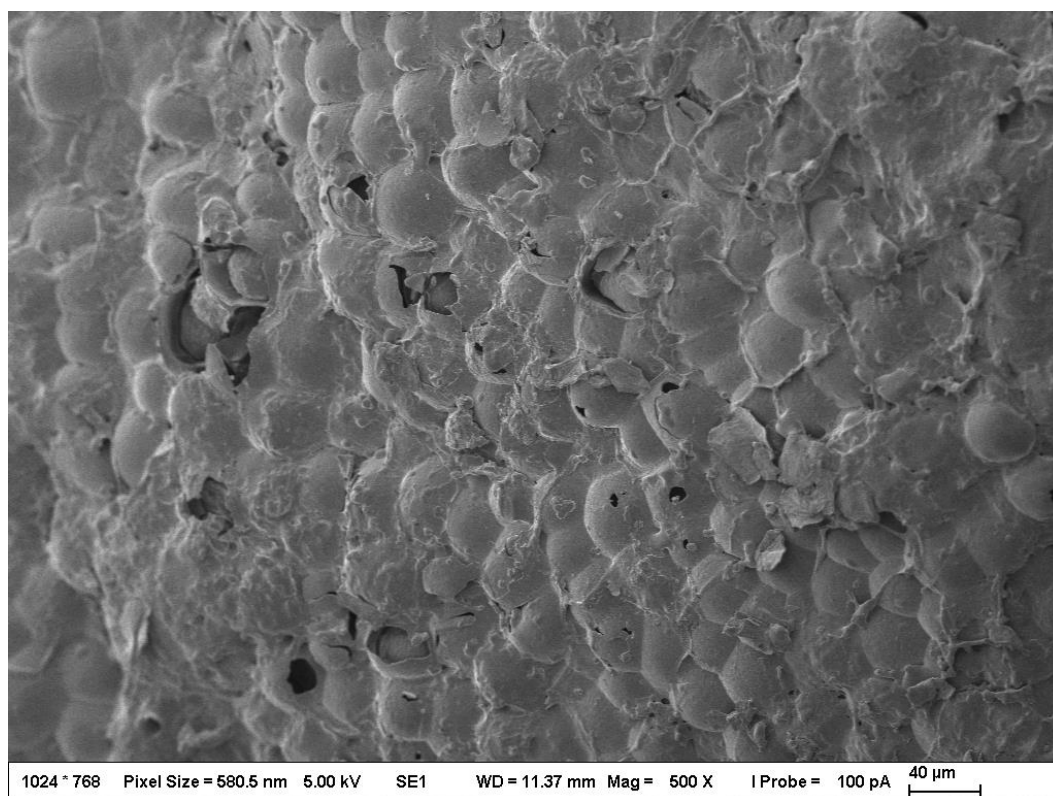
BET	Brunauer, Emmet a Teller
CCB	Cereale corn biorafinery
ČOV	čistírna odpadních vod
DL	disregard limit (limit detekce)
FTIR	infračervená spektrofotometrie s Fourierovou transformací
GBR	Green BioRafinery
GC	plynová chromatografie
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
ICP-OES	optická emisní spektrofotometrie s indukčně vázanou plazmou
KVK	kationtové výměnné kapacity
LCF	Lignocellulose Feedstock Biorafinery = biorafinérie pro lignocelulózové materiály
LOD	limit detekce
MS	hmotností spektrometrie
PAHs	polycyklické aromatické uhlovodíky
PCBs	polychlorované bifenylly
SD	směrodatná odchylka
TGA	termogravimetrie
UHPLC	Ultra vysokoúčinná kapalinová chromatografie

8 PŘÍLOHY

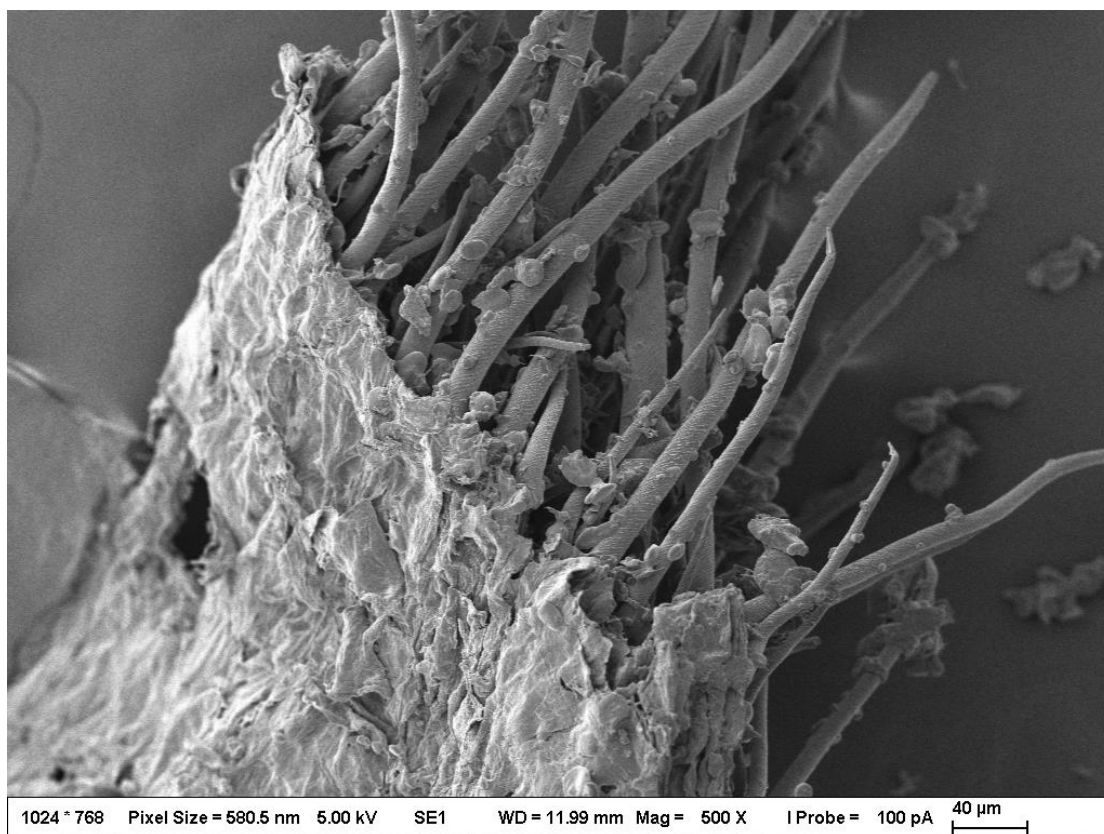
8.1 Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 300 °C – frakce o velikosti částic 0,5-2 mm



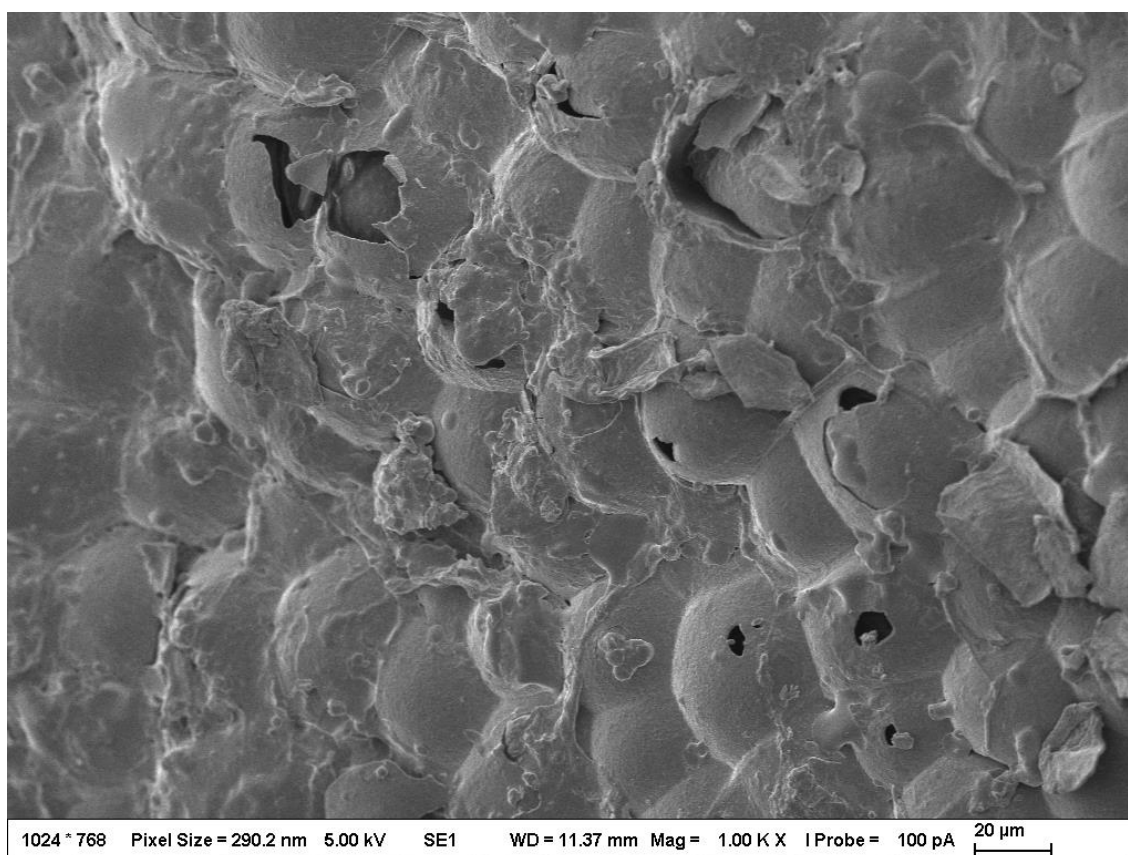
Obrázek 43: Vzorek biouhlu – zvětšení 100x



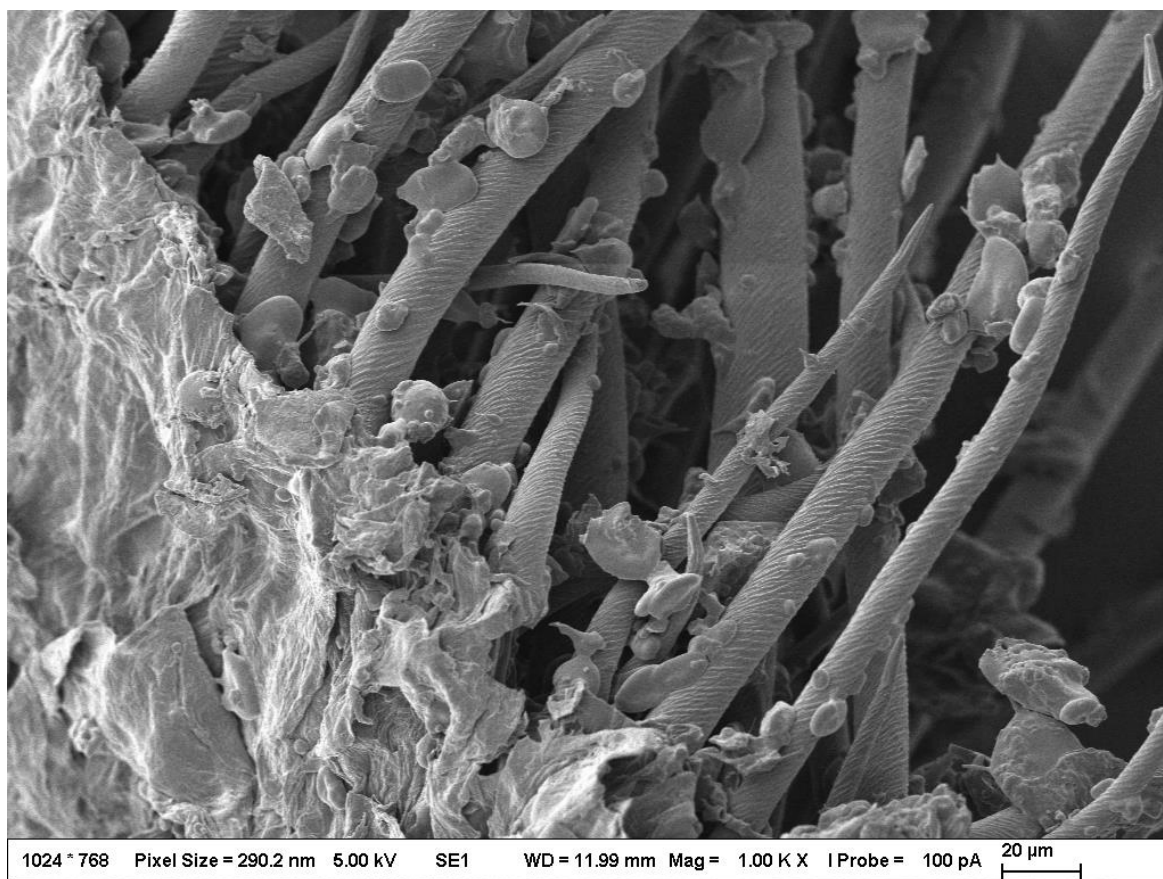
Obrázek 44: Vzorek biouhlu – zvětšení 500x



Obrázek 45: Vzorek biouhlu – zvětšení 500x

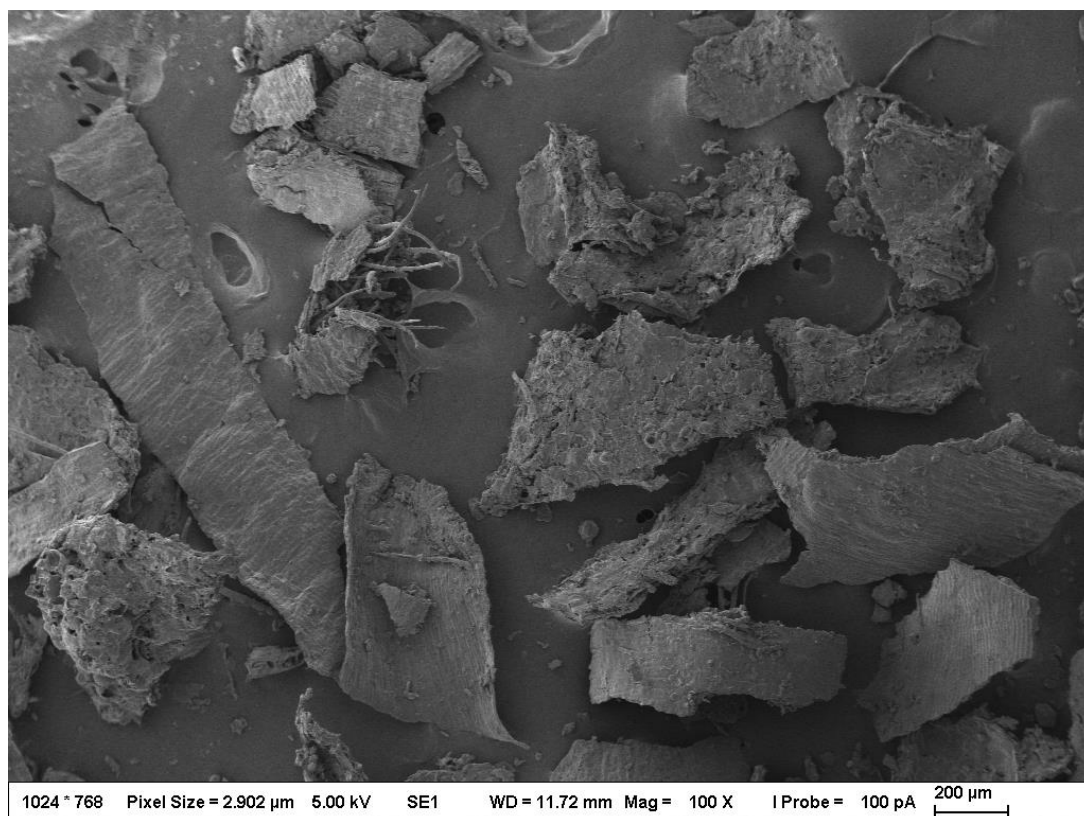


Obrázek 46: Vzorek biouhlu – zvětšení 1 000x

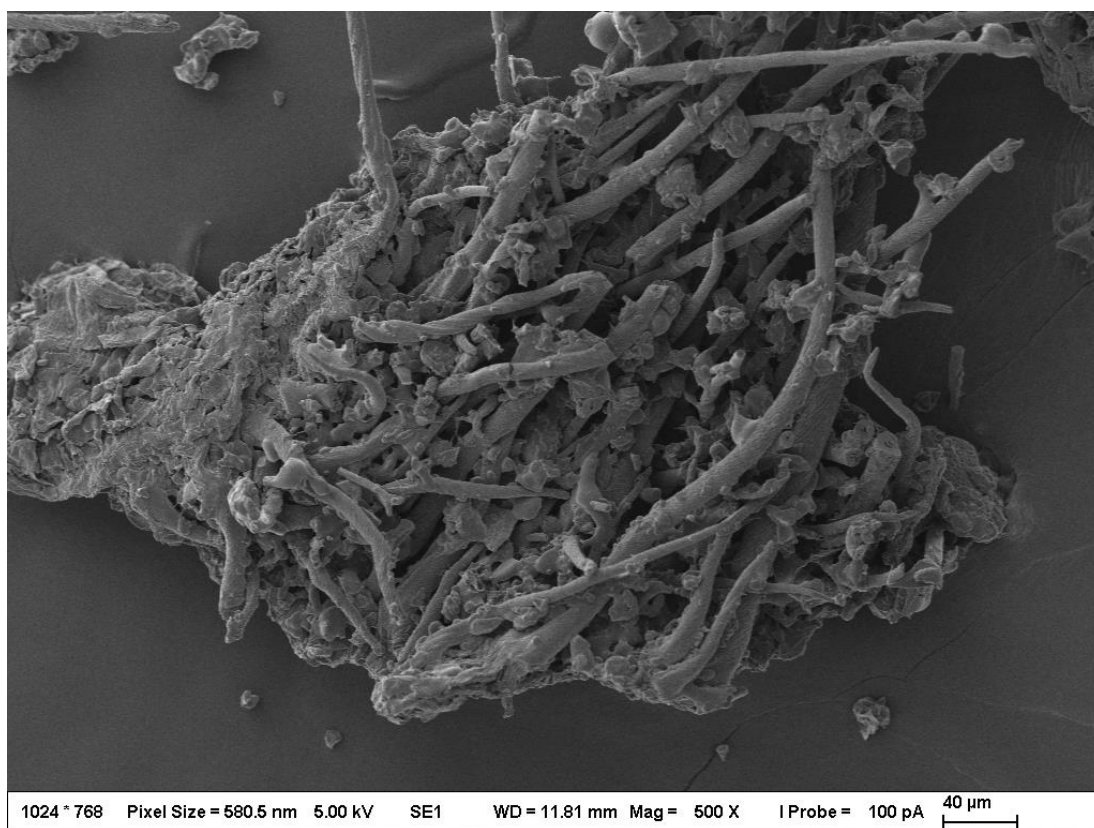


Obrázek 47: Vzorek biouhlu – zvětšení 1 000x

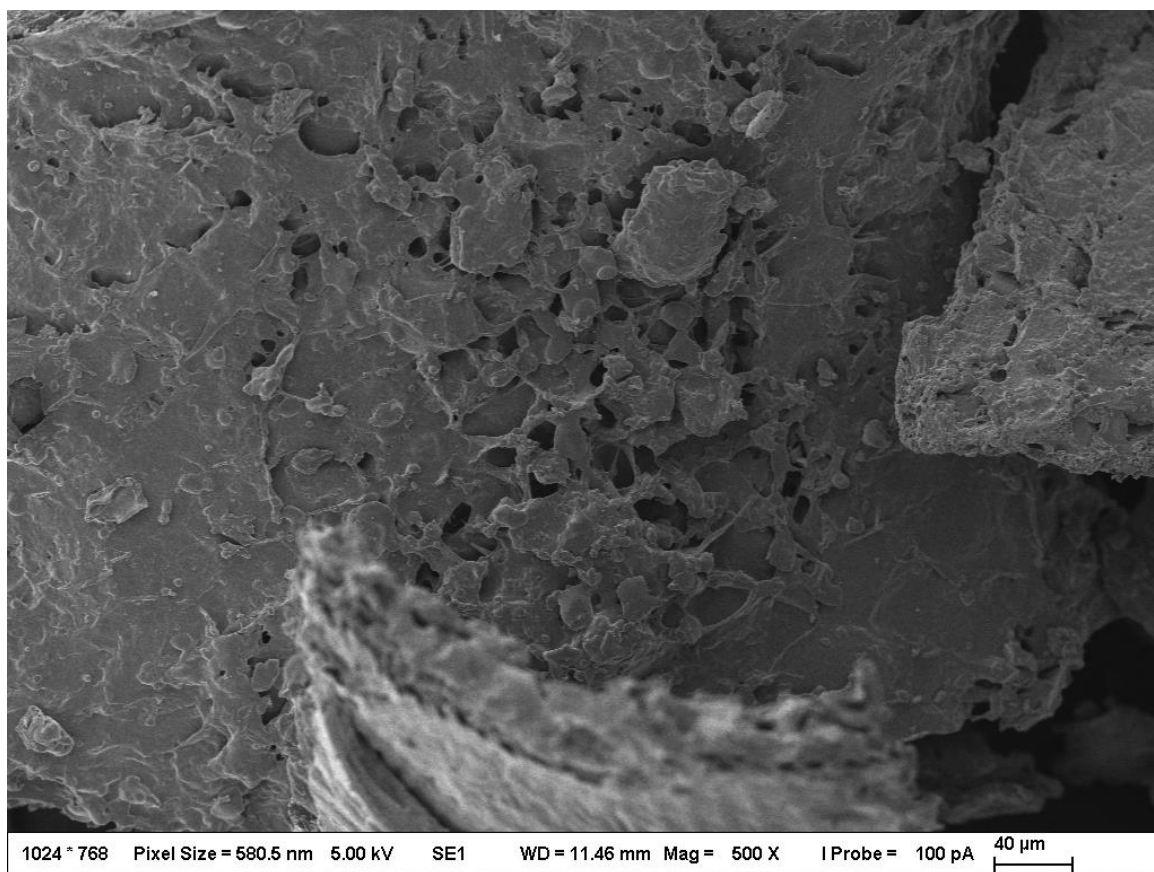
8.2 Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 300 °C – frakce o velikosti částic < 2 mm



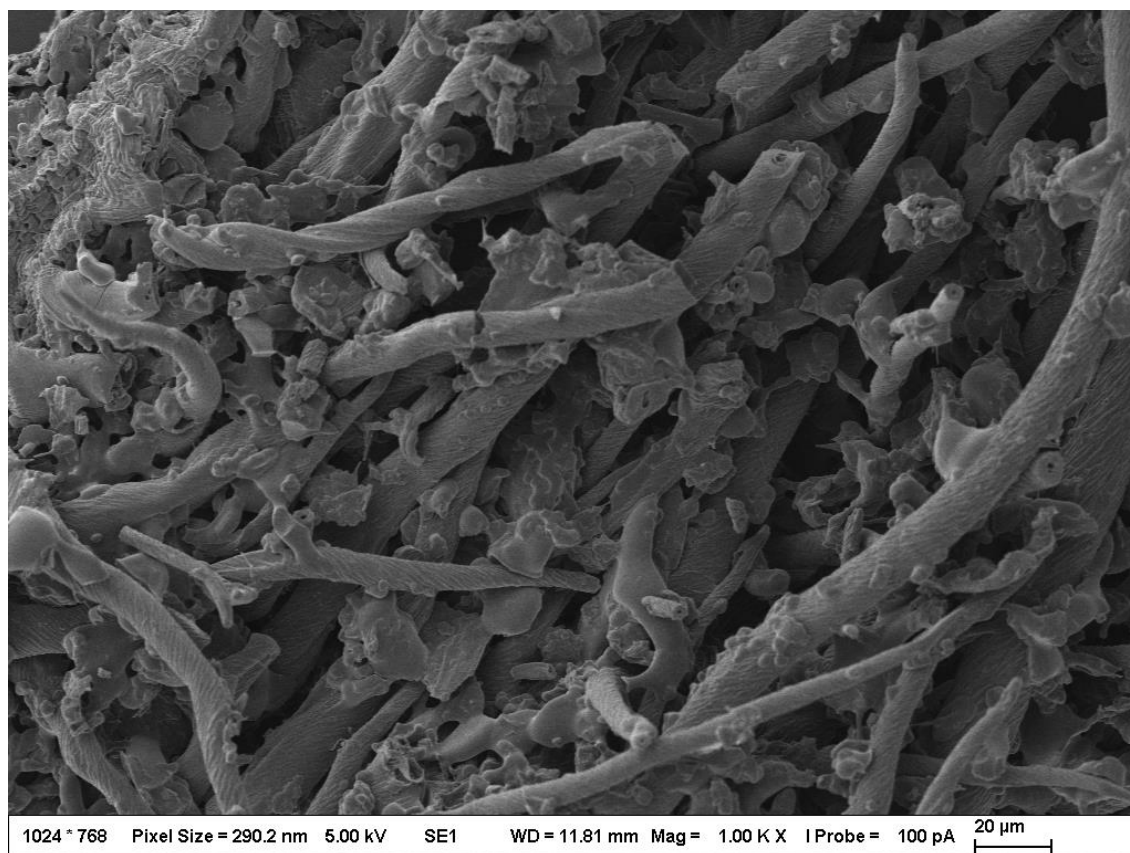
Obrázek 48: Vzorek biouhlu – zvětšení 100x



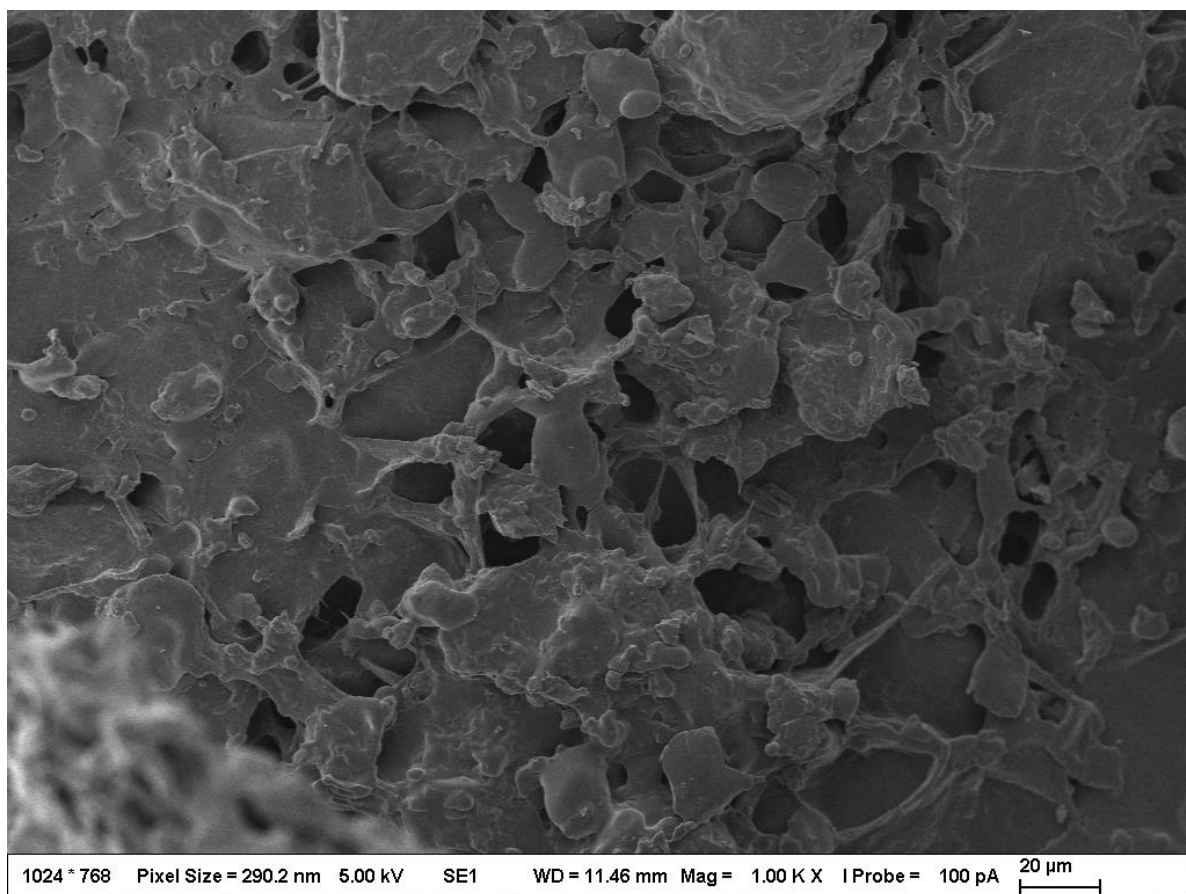
Obrázek 49: Vzorek biouhlu – zvětšení 500x



Obrázek 50: Vzorek biouhlu – zvětšení 500x

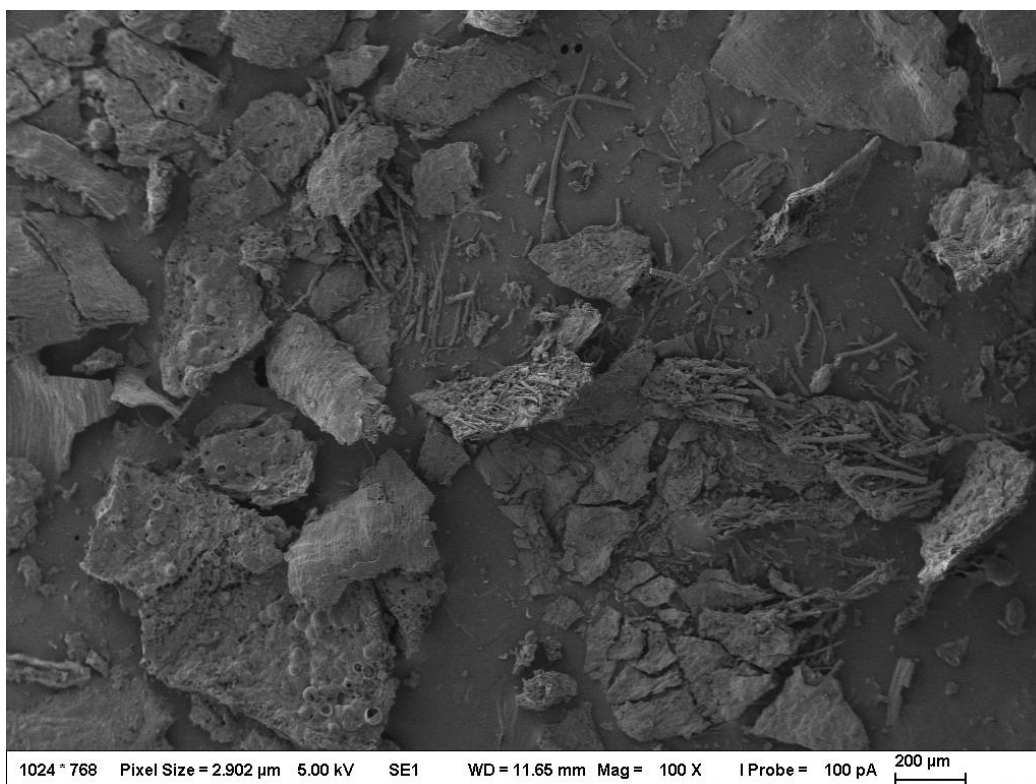


Obrázek 51: Vzorek biouhlu – zvětšení 1 000x

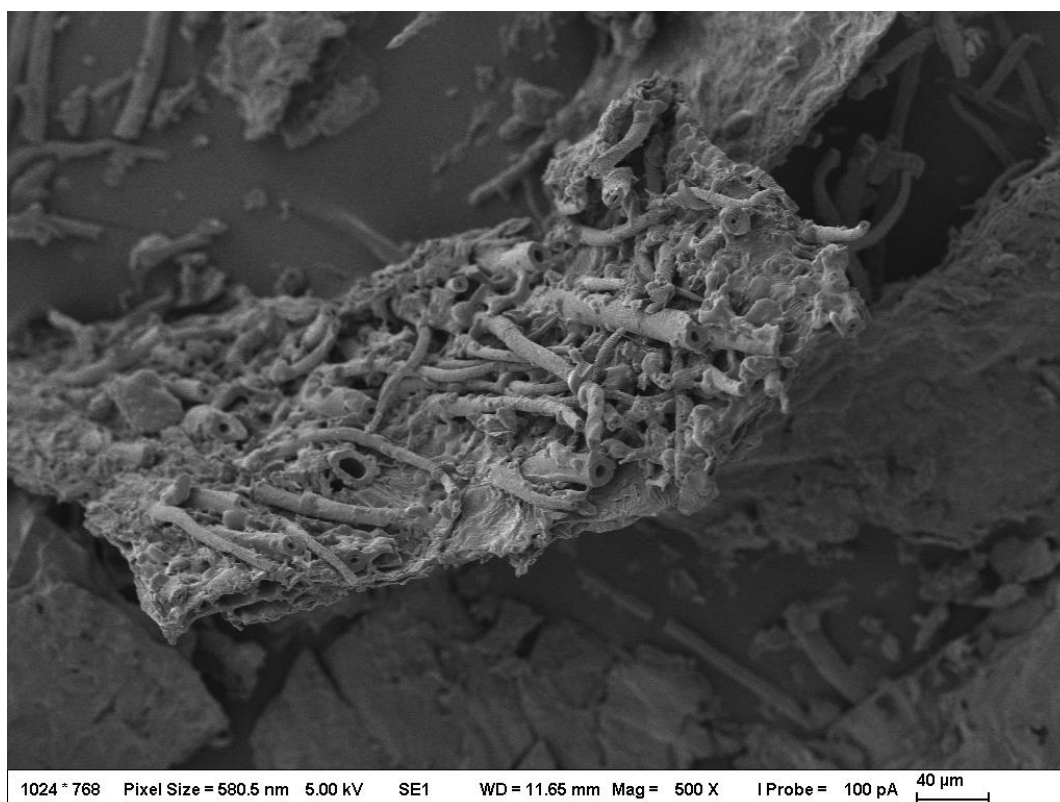


Obrázek 52: Vzorek biouhlu – zvětšení 1 000x

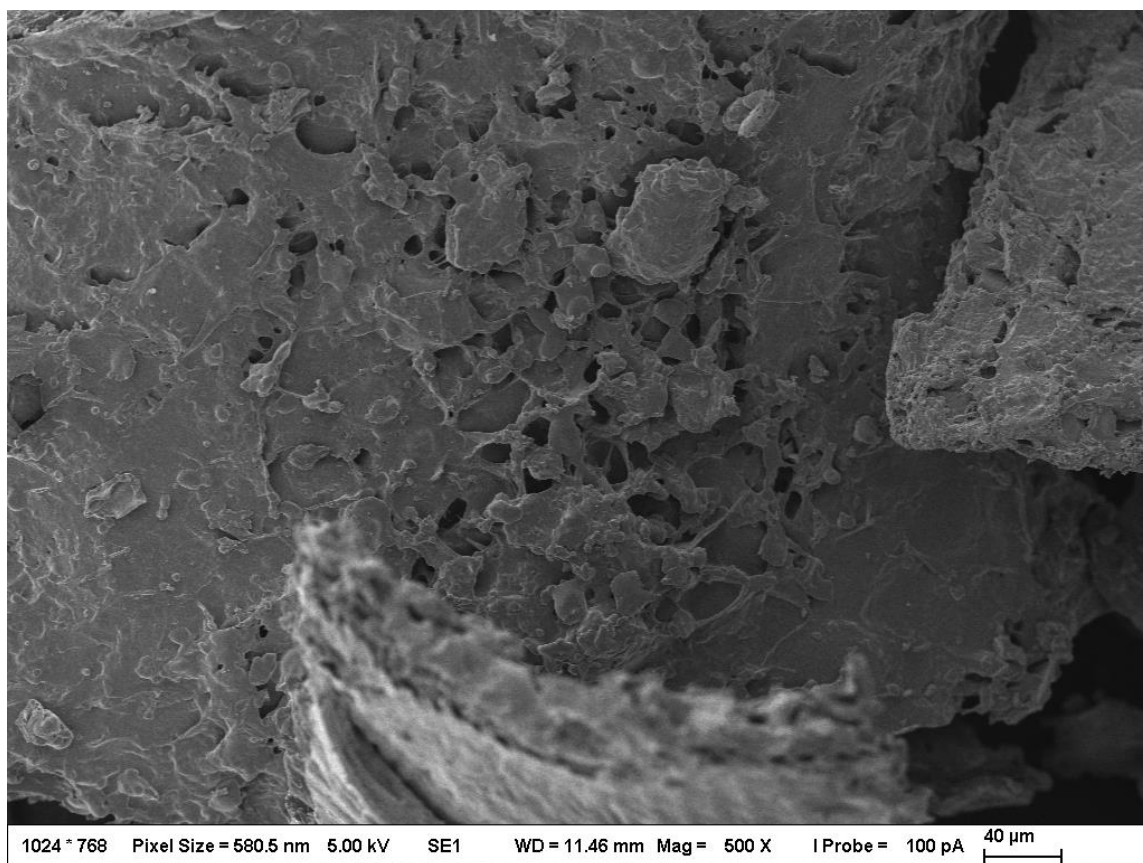
8.3 Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 400 °C – frakce o velikosti částic 0,5-2 mm



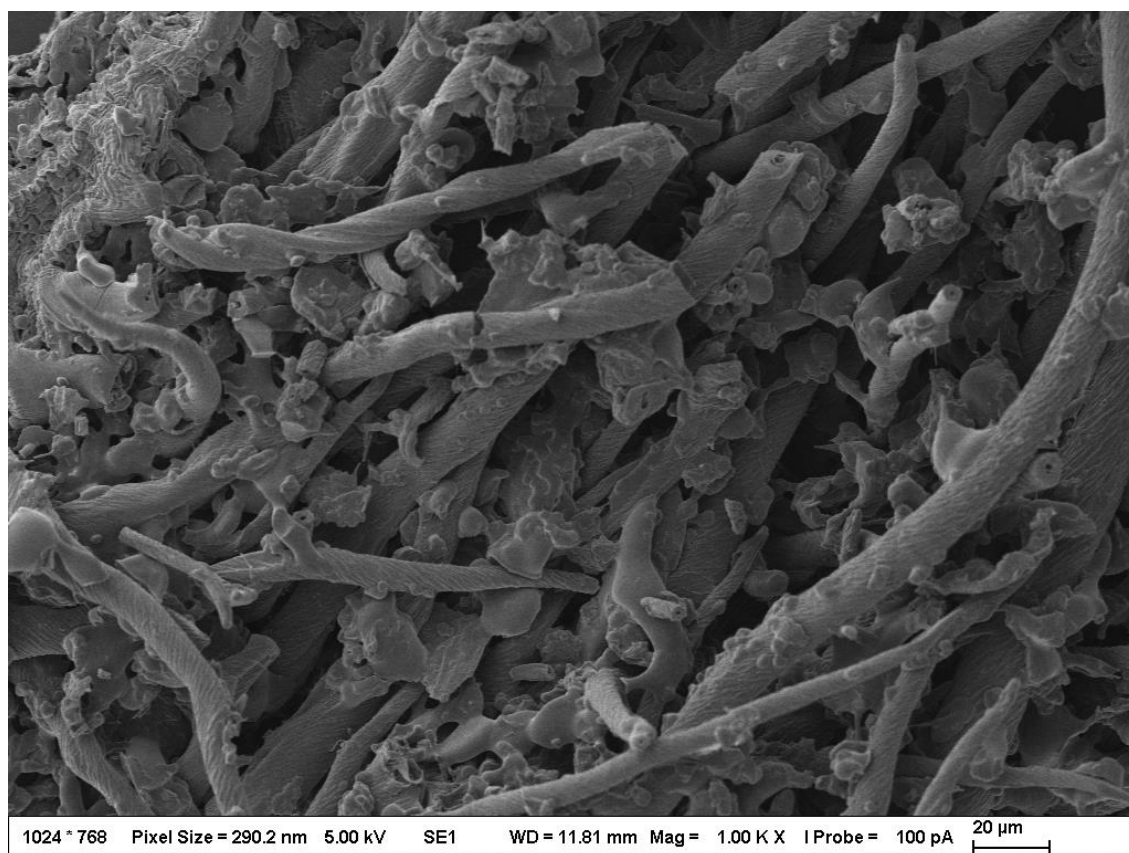
Obrázek 53: Vzorek biouhlu – zvětšení 100x



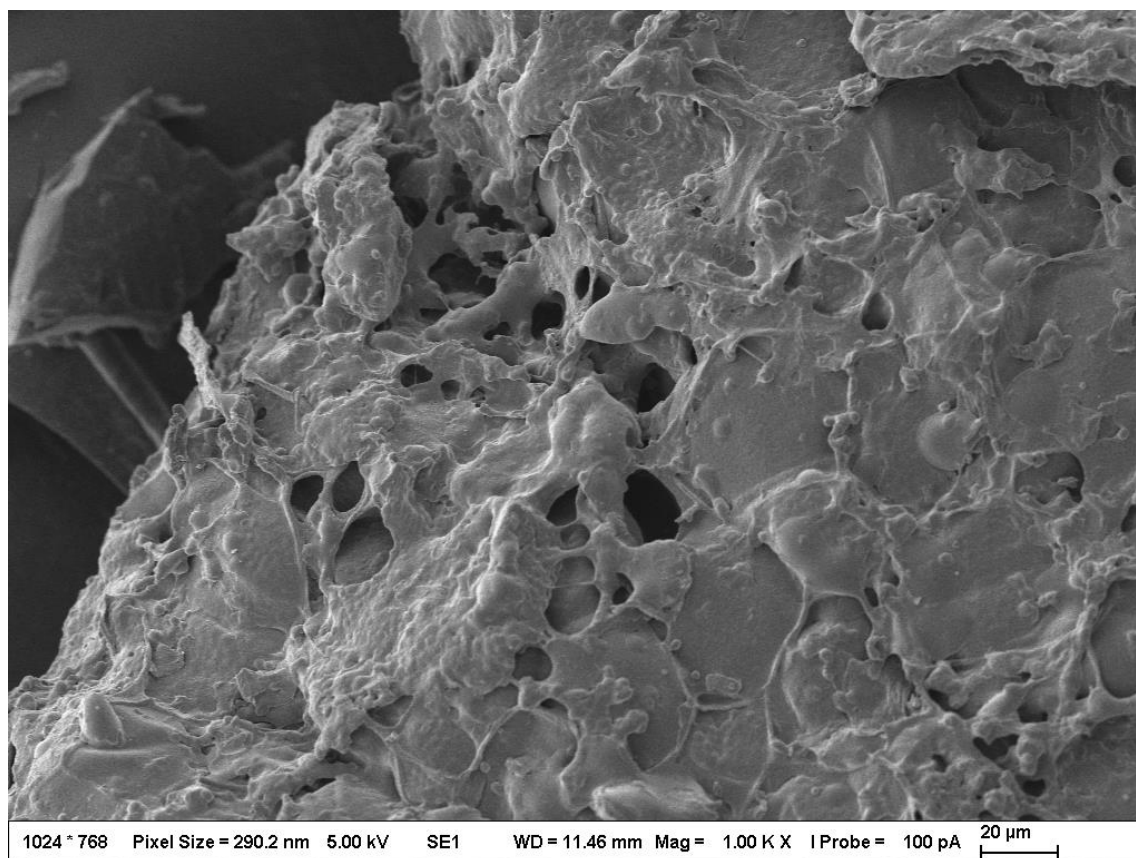
Obrázek 54: Vzorek biouhlu – zvětšení 500x



Obrázek 55: Vzorek biouhlu – zvětšení biouhlu 500x

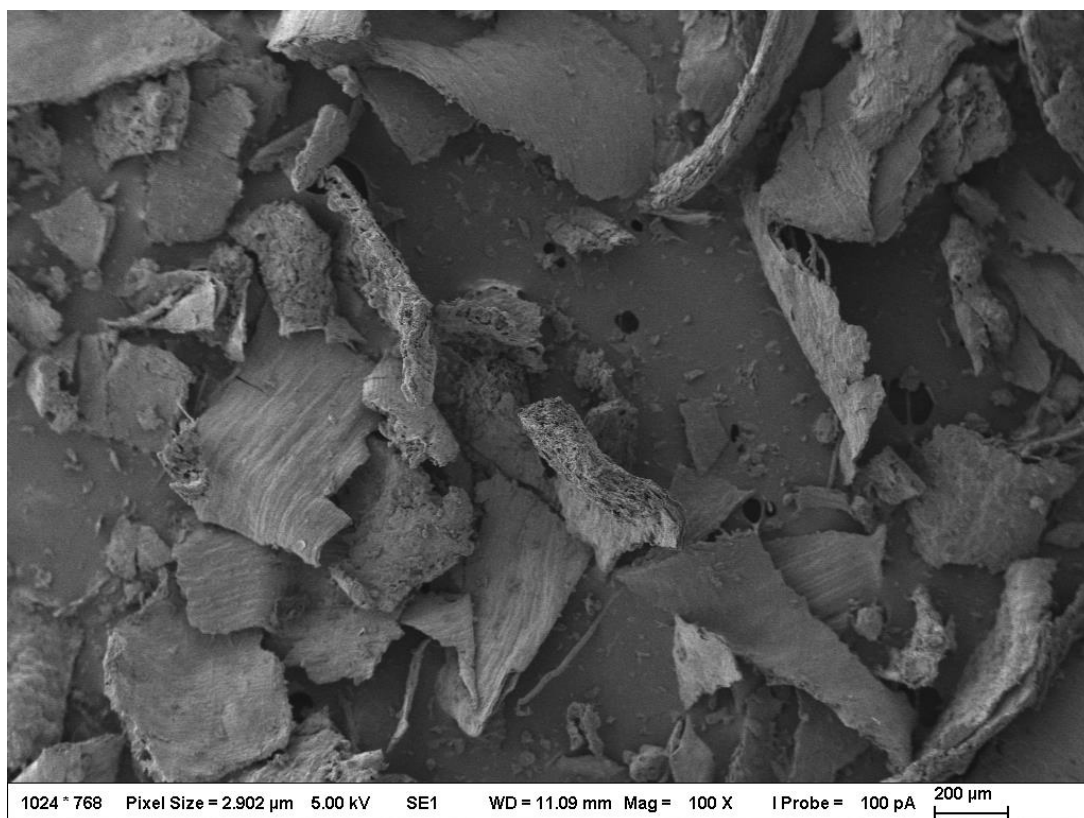


Obrázek 56: Vzorek biouhlu – zvětšení biouhlu 1 000x

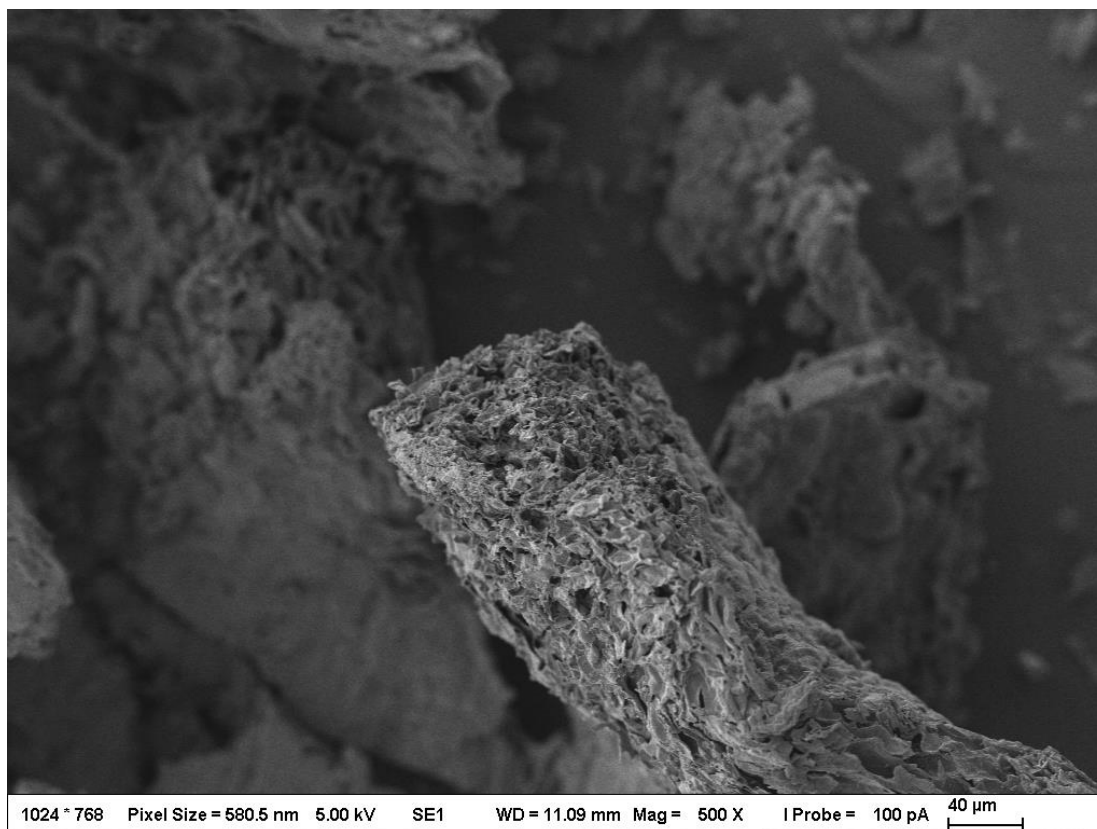


Obrázek 57: Vzorek biouhlu – zvětšení 1 000x

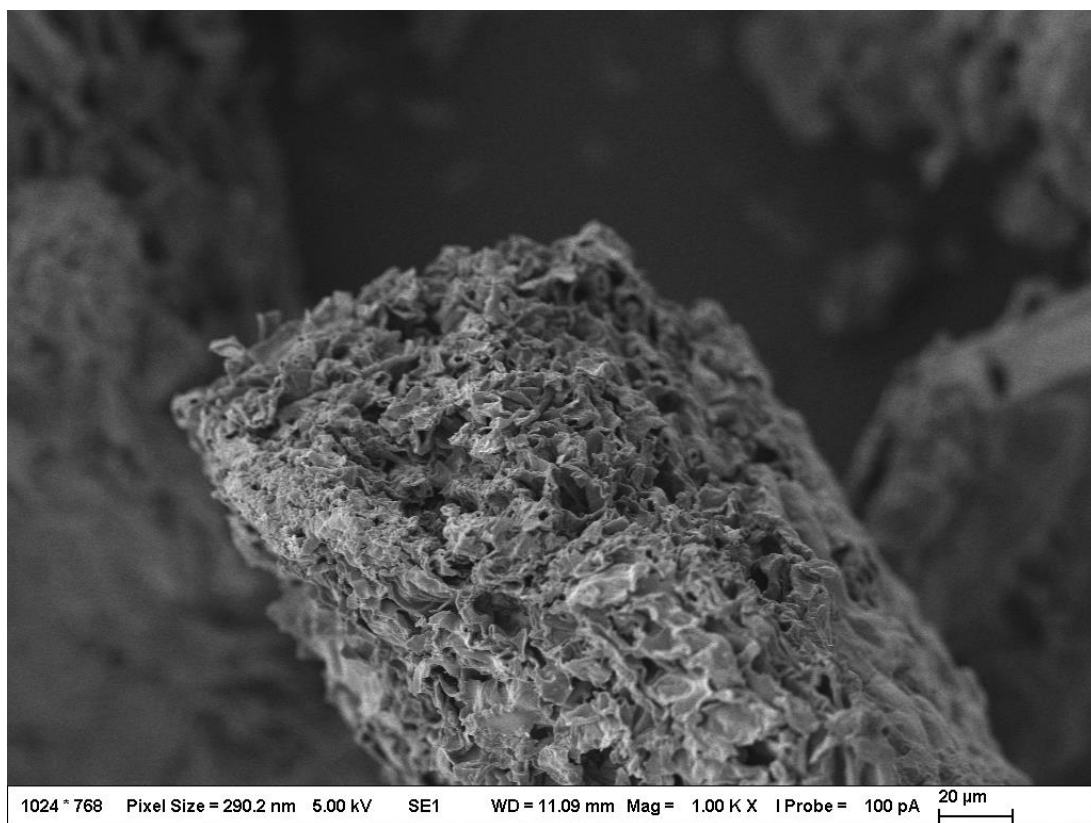
8.4 Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 400 °C – frakce o velikosti částic < 2 mm



Obrázek 58: Vzorek biouhlu – zvětšení 100x

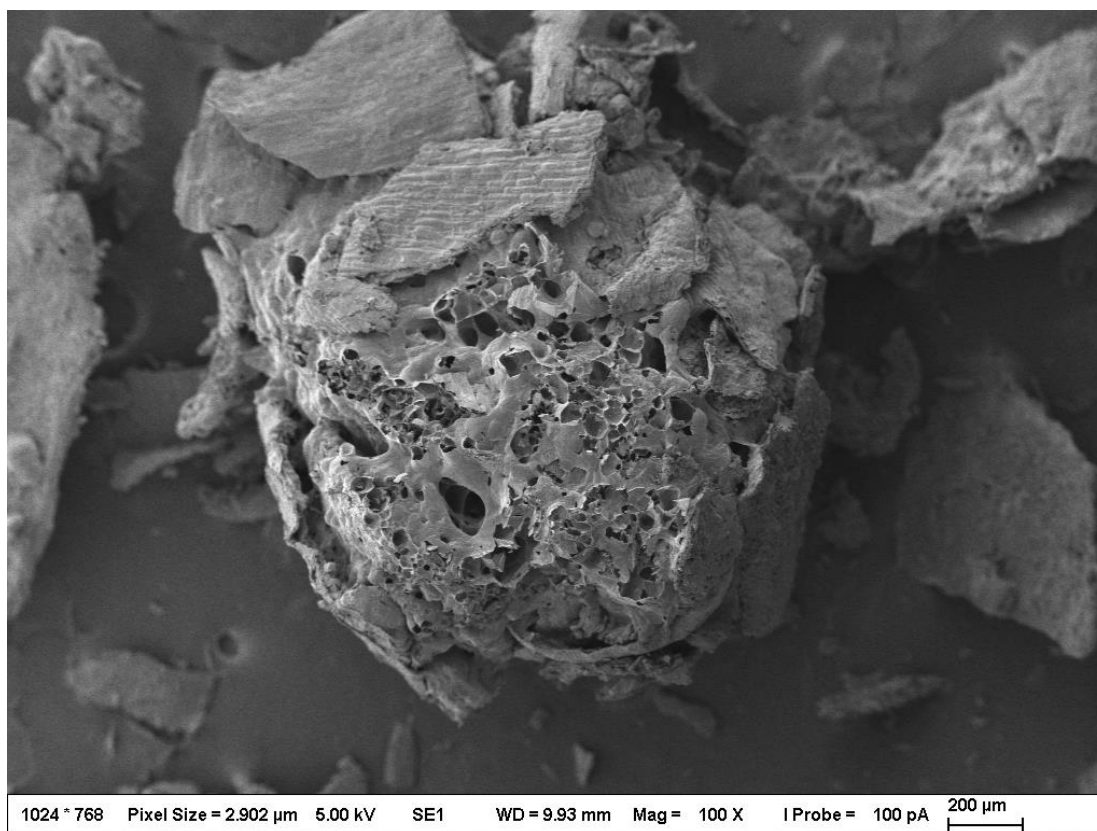


Obrázek 59: Vzorek biouhlu – zvětšení 500x

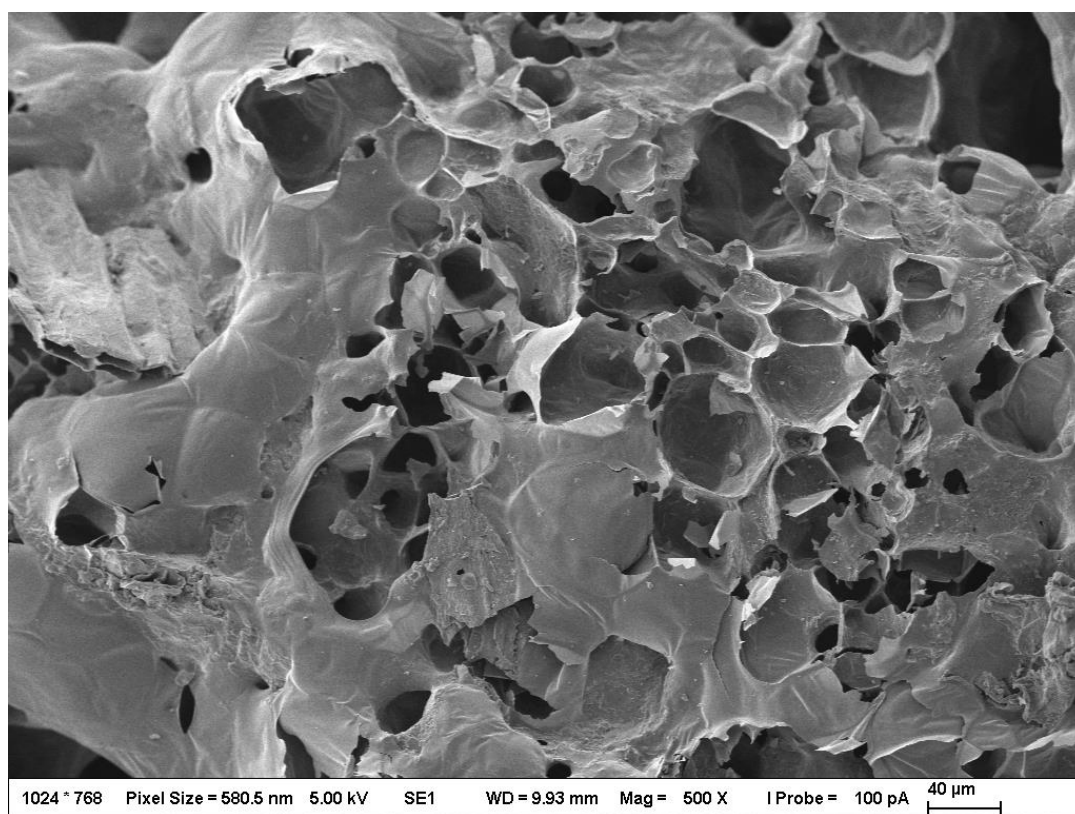


Obrázek 60: Vzorek biouhlu – zvětšení 1 000x

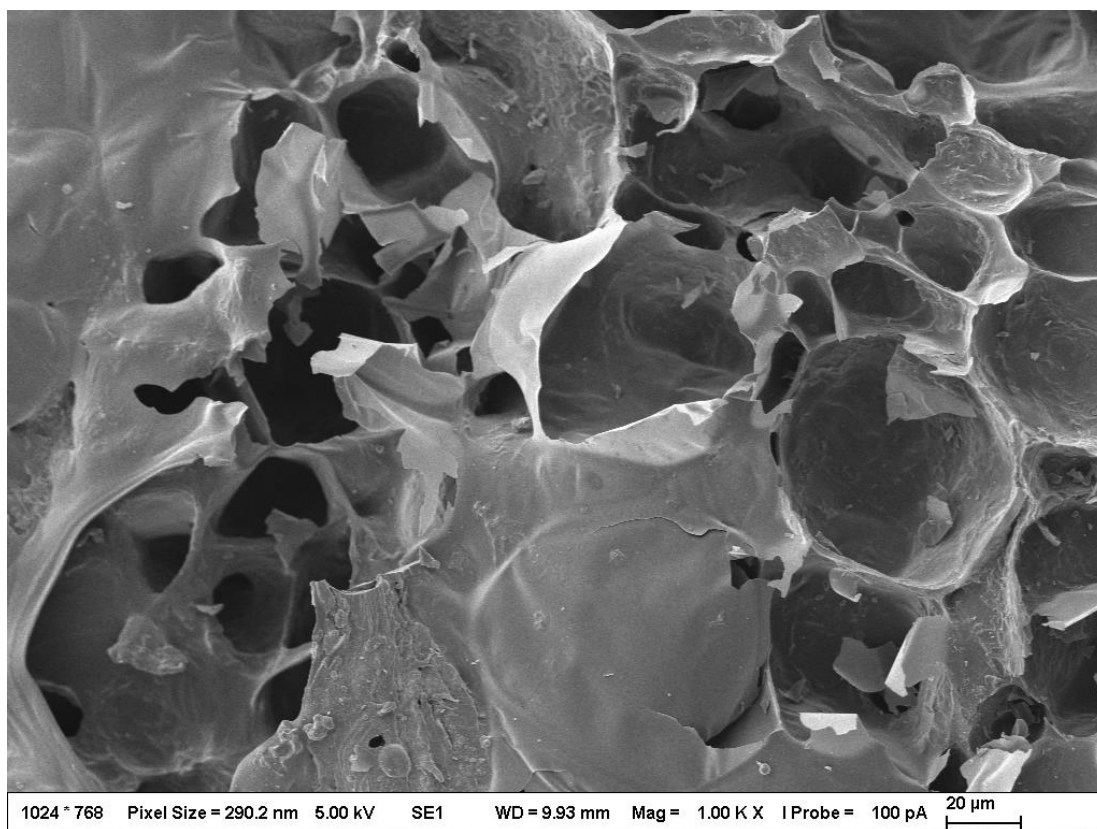
8.5 Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 500 °C – frakce o velikosti částic 0,5-2 mm



Obrázek 61: Vzorek biouhlu – zvětšení 100x

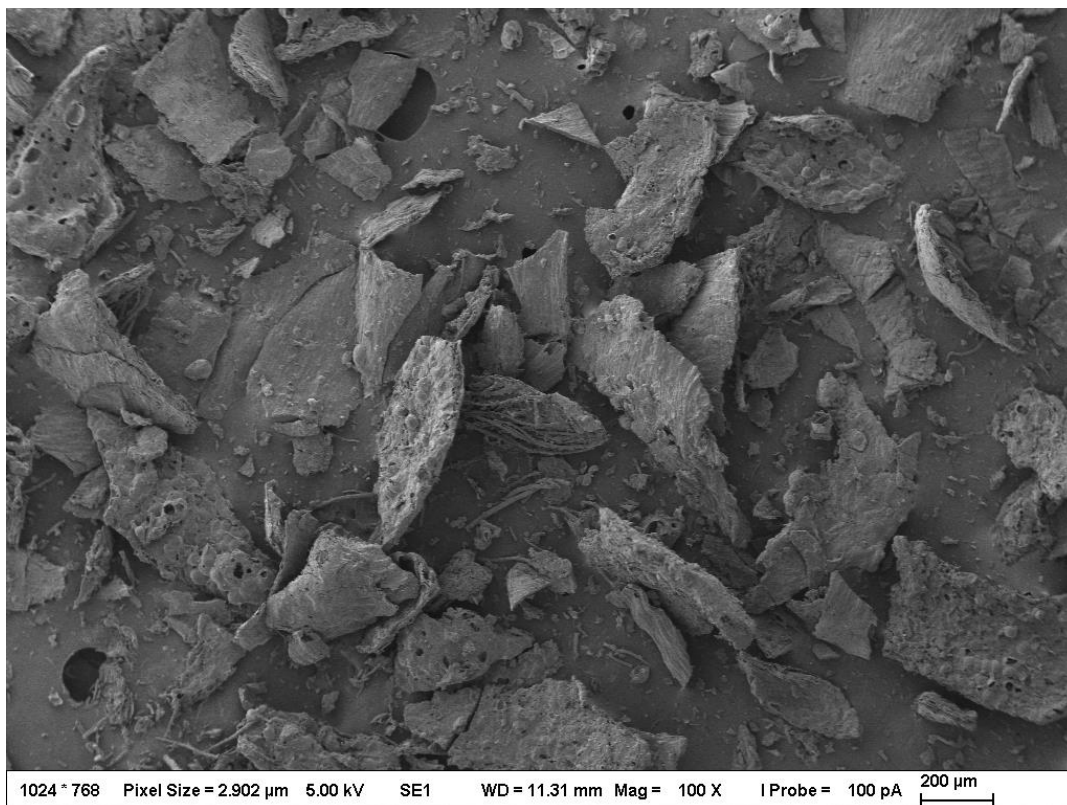


Obrázek 62: Vzorek biouhlu – zvětšení 500x

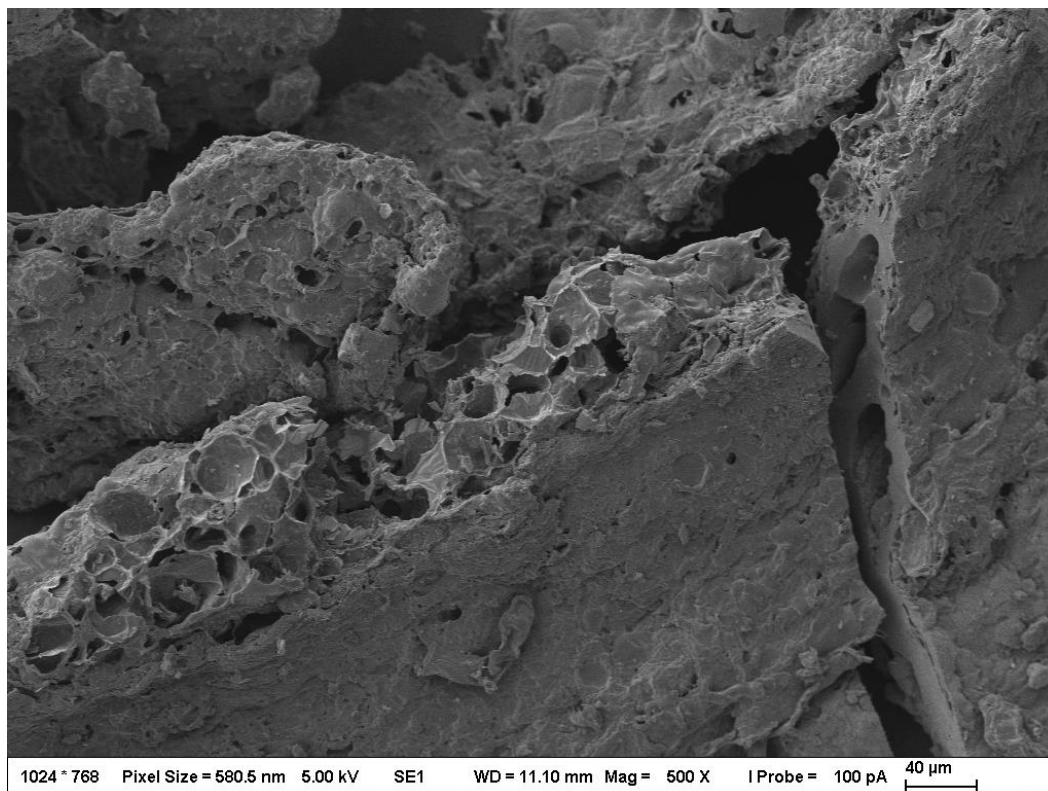


Obrázek 63: Vzorek biouhlu – zvětšení 1 000x

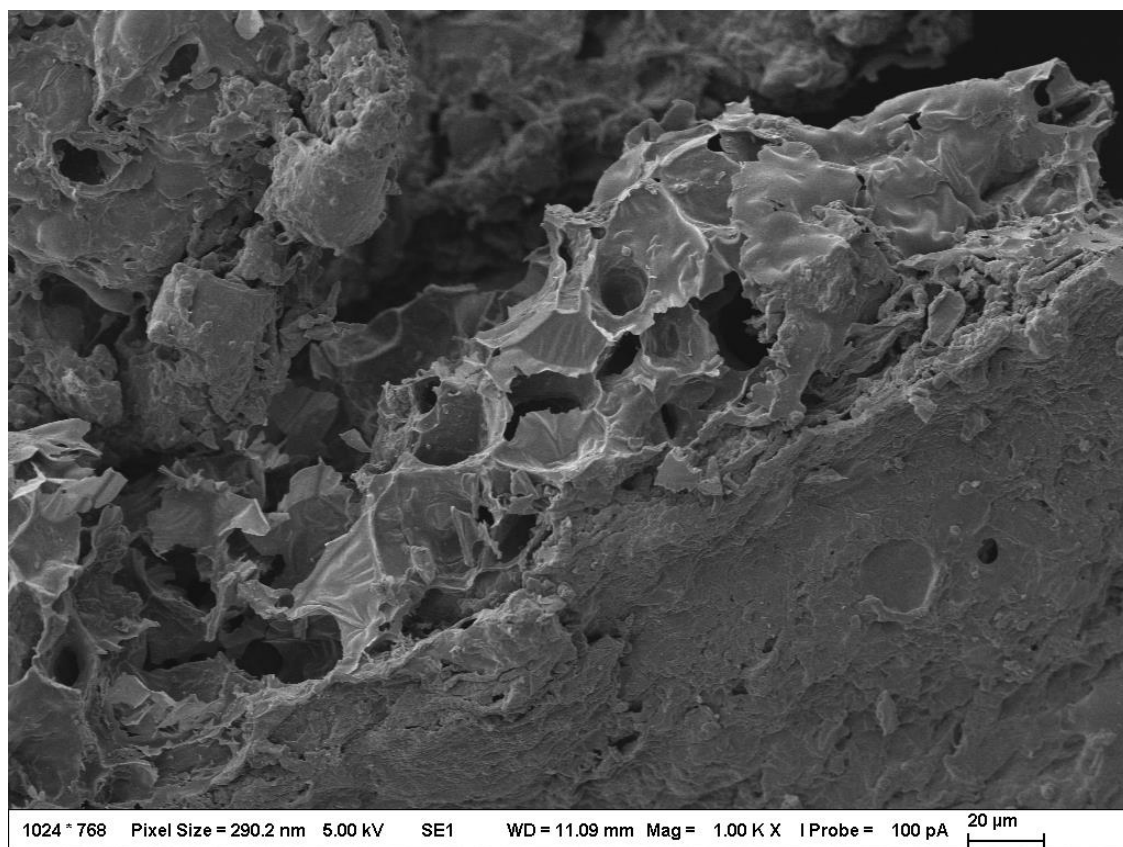
8.6 Fotografie vzorku biouhlu při teplotě 500 °C – frakce o velikosti částic < 2 mm



Obrázek 64: Vzorek biouhlu – zvětšení 100x



Obrázek 65: Vzorek biouhlu – zvětšení 500x



Obrázek 66: Vzorek biouhlu – zvětšení 1 000x