

Příprava biocharu v kvalitě aktivního uhlí pyrolýzou odpadu z technického konopí

Bc. Vít Šrámek^a, Ing. Marek Staf, Ph.D.^a, doc. Ing. Michael Pohořelý, Ph.D.^{a,b}

^a Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší & Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Vít.Sramek@vscht.cz, Marek.Staf@vscht.cz

^b Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6, pohorely@icpf.cas.cz

Souhrn

Konverze odpadní biomasy na biochar představuje levnější alternativu ke komerčně dostupným adsorbentům na bázi aktivního uhlí. K danému účelu byla zkonstruována aparatura s oddělenou pyrolýzní pecí a samostatným reaktorem na aktivaci parou a oxidem uhličitým. Pazdeří z technického konopí představuje primární surovinu pro experimenty a tvrdé dřevo hraje roli referenčního materiálu. Meziprodukt připravený pyrolýzou v teplotním intervalu 450–850 °C byl následně aktivován. U biocharu byly stanoveny relevantní fyzikálně-chemické a materiálové vlastnosti mj. měření BET povrchu a distribuce velikosti pórů s cílem nalézt praktické provozní podmínky pro výrobu biocharu v kvalitě aktivního uhlí.

Klíčová slova: biochar, aktivace, adsorpční uhlíkaté materiály

Úvod

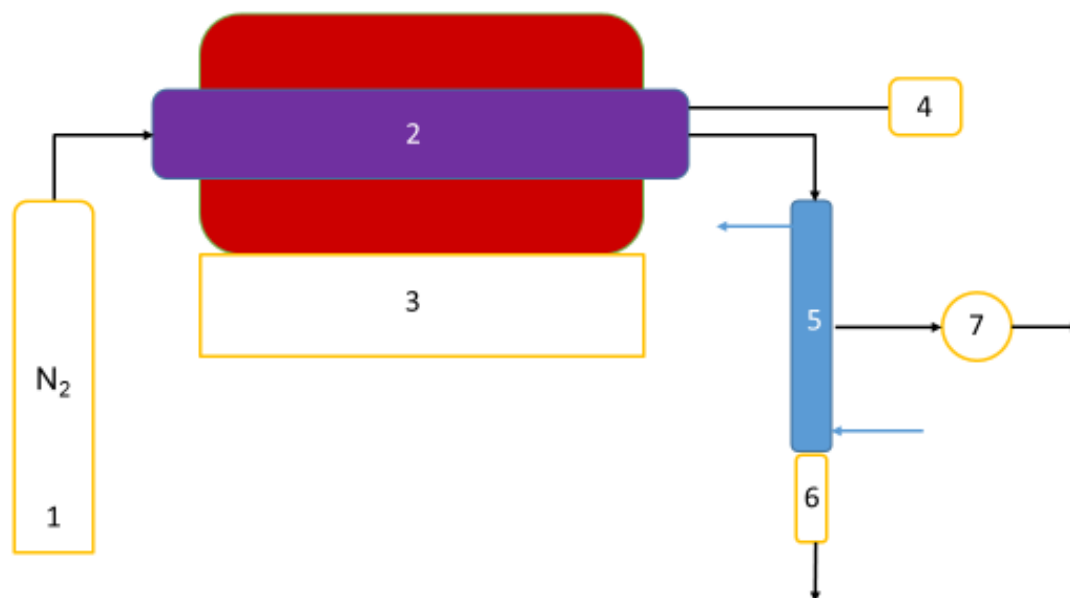
Adsorpční uhlíkaté materiály jsou dnes čím dál rozšířenějším způsobem, jak dosáhnout snížení emisí znečišťujících látek produkovaných v různých průmyslových odvětvích i vzhledem k stále se zpřísňujícím emisním limitům těchto látek. Předností adsorpčních uhlíkatých materiálů je zejména vysoká sorpční kapacita pro zachyt nepolárních látek. Dnes se tyto materiály vyrábějí jednak z neobnovitelného zdroje – uhlí a dále z cíleně pěstované biomasy jakou jsou například kokosové ořechy, u kterých se pro výrobu používají jejich skořápky. Dalším možným obnovitelným zdrojem je například dřevo a jiné materiály na bázi lignocelulózy. Pyrolýzou, termickým rozkladem suroviny za nepřístupu oxidačního média, vzniká kromě plyné složky (pyrolýzní plyn) a kapalné složky (pyrolýzní kondenzát) také pevný zbytek, z něhož lze následnou aktivací vyrobit adsorpční uhlíkatý materiál (např. aktivní uhlí).

Ekologicky a ekonomicky výhodné by pro tyto účely bylo použití odpadní biomasy, čímž by se zhodnotil jinak materiálově málo využitý odpad a zároveň by se nahradila neobnovitelná surovina (v případě substituce uhlí jako vstupní suroviny). Pevný zbytek z pyrolýzy biomasy, který dosahuje určitých specifických parametrů se nazývá biochar. Cílem této práce bylo připravit biochar z odpadní biomasy (stonky, pazdeří z technického konopí) pyrolýzou a následně jej termicky aktivovat za různých podmínek tak, aby výsledný uhlíkatý materiál dosahoval co nejlepších sorpčních vlastností blížících se komerčně dostupným uhlíkatým adsorbentům. Dalším použitým materiálem, který slouží jako referenční, byly odkorněné piliny z tvrdého dřeva (dub a buk).

Pyrolýza stonků, pazdeří z technického konopí a pilin z tvrdého dřeva

Pro pyrolýzní testy byla použita frakce stonků, pazdeří z konopí setého o velikosti 2–4 mm. Před pyrolýzou byl vzorek napěchován do předem zvážené ocelové váženky tvaru válce v horizontální poloze s vrchním plněním utěsněné po stranách křemennou vatou. Takto připravený a zvážený vzorek (cca 80 g) mohl být následně pyrolýzován v horizontálním skleněném reaktoru opatřeném hliníkovými přírubami a umístěný v elektrické peci (viz obr. 1) Pyrolýza probíhala po evakuaci uzavřeného reaktoru a proplachu plyným dusíkem z tlakové nádoby při nastavených maximálních konečných teplotách 450 až 850 °C s odstupem 100 °C mezi jednotlivými teplotami. Celkově tedy byly provedeny pyrolýzní experimenty při pěti různých teplotách. Ohřev pece byl nastaven v intervalu 10 °C min⁻¹ a po dosažení

konečné nastavené teploty pece byla tato teplota udržována 1 hodinu. Během pyrolýzy byl odečítán objem vzniklého plynu na bubnovém plynoměru a dále jímán kondenzát, který byl po vychladnutí reaktoru odebrán a zvážen. Pyrolýzní kondenzát byl tvořen organickou a vodnou fází. Vodná fáze představovala největší podíl kondenzátu. Po ukončení pyrolýzy byl reaktor opět proplachován plynným dusíkem, dokud nedošlo k ochlazení vsázky pod teplotu, při které by se mohl pevný zbytek vznítit. Obvykle se jednalo o teplotu blízkou laboratorní. Pevný produkt pyrolýzy (biochar) mohl být následně použit pro aktivaci v další aparatuře.

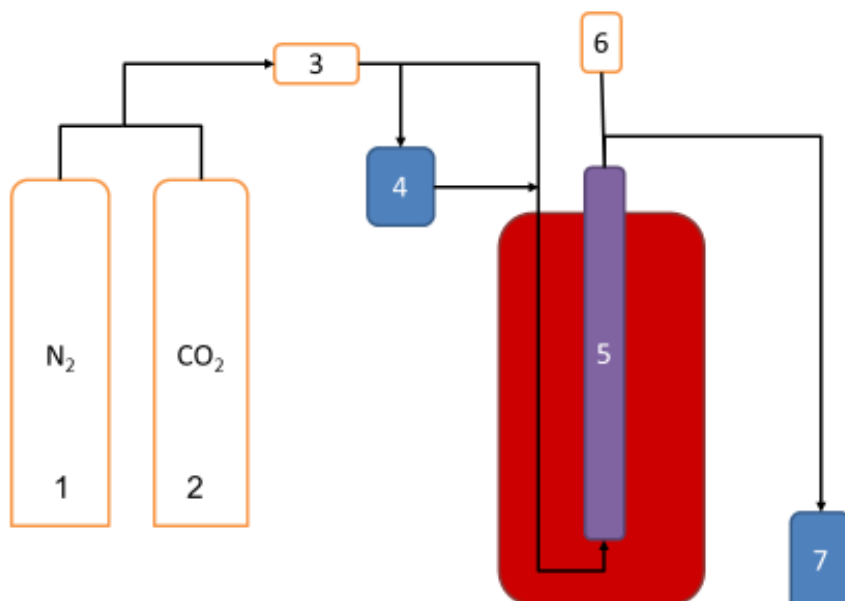


Obr. 1: Schéma pyrolýzní aparatury (1 – tlaková láhev s dusíkem; 2 – skleněný reaktor umístěný v peci; 3 – regulace pece a vývěvy; 4 – teploměr; 5 – vodní chladič; 6 – výpust kondenzátu; 7 – bubnový plynoměr)

Referenčním materiálem byla v této práci zvolena směs tvrdého odkorněného dřeva (dub a buk) o velikosti frakce 2–4 mm. Vzhledem k větší sypané hmotnosti použité frakce tvrdého dřeva, oproti pazdeří z konopí, mohla být navážka do ocelové váženky vyšší (cca 120 g). Samotná pyrolýza probíhala stejným způsobem jako v případě výše zmíněného vzorku. Vzhledem k časové náročnosti experimentů a malé kapacitě vsázky byla u referenčního materiálu provedena pyrolýza při teplotě 450, 650 a 850 °C. Hlavním rozdílem mezi pyrolýzními experimenty s konopím a tvrdým dřevem byl kromě rozdílné sypané hmotnosti také charakter kondenzátu, který v případě tvrdého dřeva vykazoval chování emulze, kdy nedocházelo k jednoznačnému rozdělení organické a vodné fáze.

Aktivace biocharu

Aktivační reakce probíhaly na aparatuře sestávající se z ocelového reaktoru s pevným ložem, do kterého byla dle podmínek aktivace přiváděna vodní pára (100 nebo 150 ml) a oxid uhličitý nebo dusík. Během experimentu je do jímače kondenzátu odváděna přebytečná vodní pára a plyn pod hladinu vody. Schéma aparatury je uvedeno na obr. 2. Principem aktivace je částečné zplynění pyrolýzního uhlíku na povrchu biocharu. Jedná se o reakce vodní páry a oxidu uhličitého s pyrolýzním uhlíkem. Reakce jsou endotermní, a proto je aktivace prováděna při různých teplotách nad 740 °C. Výsledkem odstranění pyrolýzního uhlíku z povrchu biocharu je vznik nových pórů a celkové zvětšení specifického povrchu materiálu.



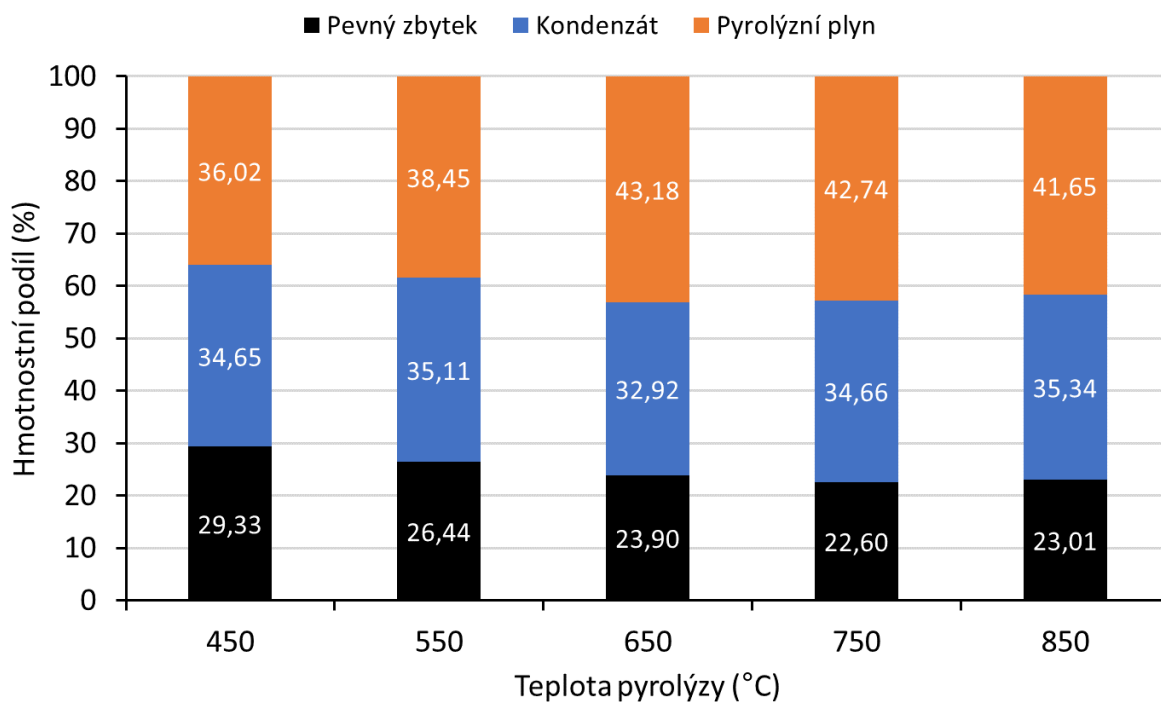
Obr. 2: Schéma aparatury pro aktivaci (1 – tlaková láhev s dusíkem; 2 – tlaková láhev s oxidem uhličitým; 3 – průtokoměr; 4 – generátor páry; 5 – reaktor umístěný v peci; 6 – teploměr; 7 – jímač kondenzátu)

Výsledky pyrolýzních experimentů

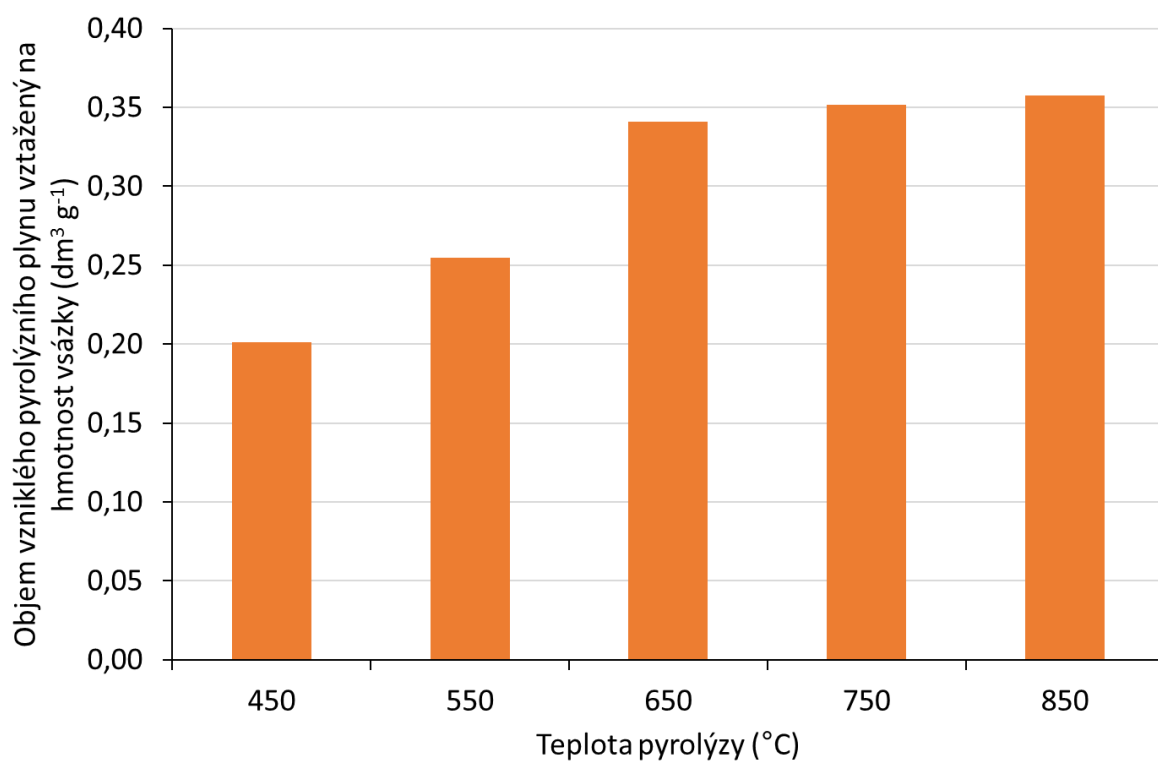
Obr. 3 ukazuje rozdělení produktů pyrolýzy stonků, pazdeří z konopí setého. S rostoucí teplotou pyrolýzy se dle očekávání zvyšuje podíl pyrolýzního plynu a naopak klesá podíl pevného zbytku a do kritické teploty podíl kondenzátu. Důvodem je intenzivnější termický rozklad za vyšších teplot, při kterém vznikají jednodušší látky s kratším uhlovodíkovým řetězcem, vodík, oxid uhličitý a oxid uhelnatý. Při teplotě pyrolýzy vyšší než 650 °C dochází opět k mírnému nárůstu hmotnosti kondenzátu. Důvodem může být vznik výševroucích uhlovodíků na úkor pevného zbytku, které při nižších teplotách nevznikají. Hmotnost pyrolýzního plynu zde představuje rozdíl mezi navázkou vzorku a zjištěnou hmotností pevného zbytku spolu s kondenzátem. Zahrnuje tak i ztráty týkající se celého procesu pyrolýzy. Pokud je srovnáván objem vzniklého pyrolýzního plynu při různých teplotách (viz obr. 4), tak lze vidět, že se zvyšující teplotou narůstá objem vzniklého plynu, pokud jej vztáhneme na hmotnost vsázky suroviny. Lze tedy předpokládat, že při vyšších teplotách vzniká plyn s nižší hustotou.

Na obr. 5 lze vidět rozdělení produktů pyrolýzy směsi tvrdého dřeva. Opět se s rostoucí teplotou snižuje výtěžek pevného zbytku a dále mírně klesá podíl kondenzátu. Při teplotě pyrolýzy 850 °C dochází ke vzniku většího podílu kondenzátu z obdobných důvodů jako v případě pyrolýzy pazdeří z konopí.

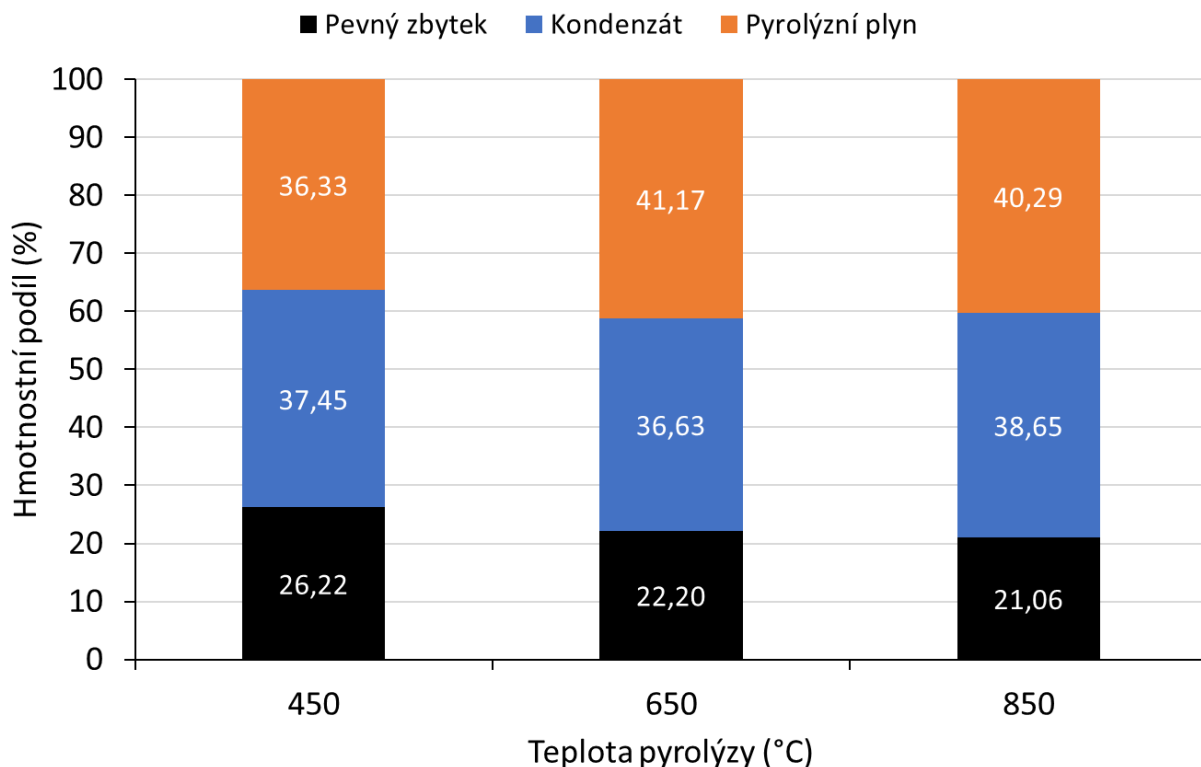
Pokud je srovnáván hmotnostní podíl pyrolýzního pevného zbytku, vzniklého při pyrolýze pazdeří z konopí a tvrdého dřeva, tak je v případě tvrdého dřeva nižší při srovnatelných teplotách pyrolýzy. Příkladem může být teplota 650 °C, kdy při pyrolýze konopí dosahuje hmotnostní podíl pevného zbytku 23,90 % a tvrdého dřeva 22,20 %. Když je porovnáván hmotnostní podíl pyrolýzního kondenzátu při srovnatelných teplotách, tak jej vzniká více pyrolýzou tvrdého dřeva. Pyrolýzní teplota 650 °C vede ke vzniku 36,63 % u tvrdého dřeva a 32,92 % u konopí.



Obr. 3: Výsledky průběhu pyrolýzy stonků, pazdeří z konopí setého



Obr. 4: Průběh vývinu pyrolýzního plynu při různých teplotách pyrolýzy konopí

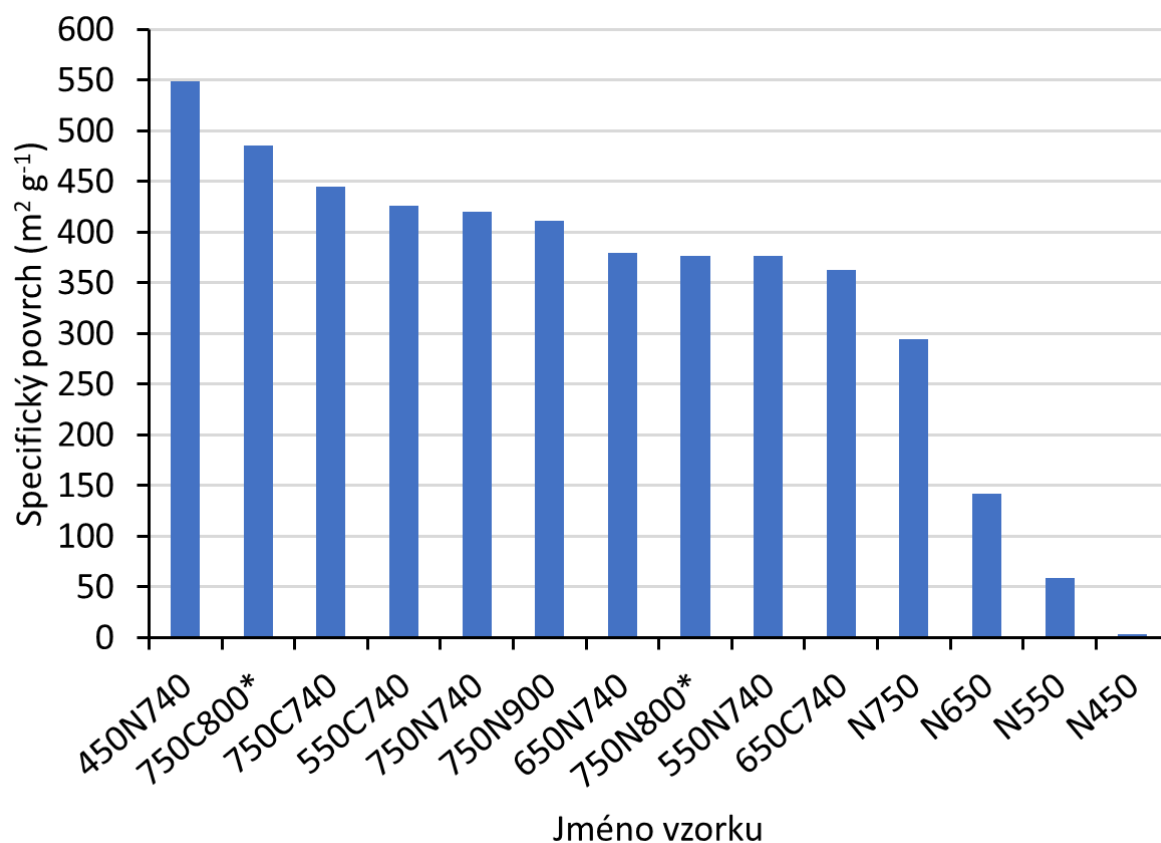


Obr. 5: Výsledky průběhu pyrolýzy tvrdého dřeva

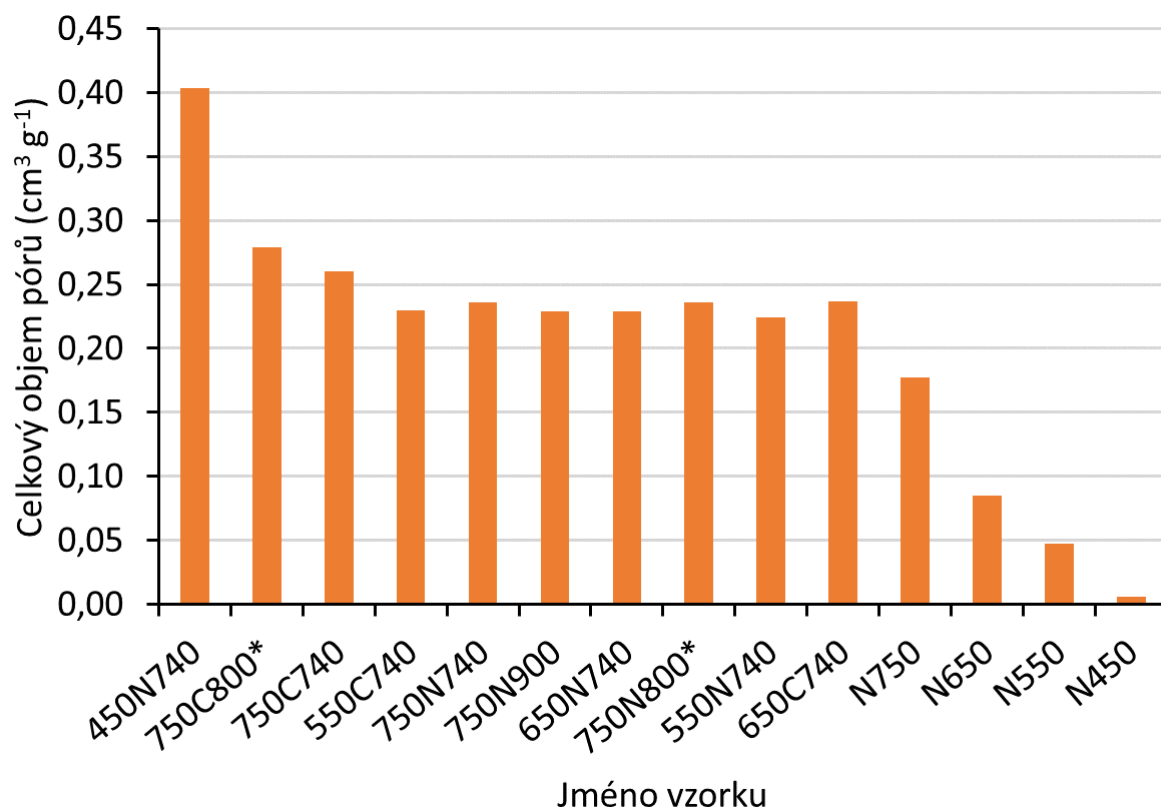
Výsledky aktivačních experimentů

Hlavním sledovaným parametrem byl specifický povrch vzorku měřený metodou BET. Výsledky specifického povrchu jsou uvedeny na obr. 6. Vzorky jsou označeny nejprve teplotou pyrolýzy ve °C (první číslo) a dále použitým plynem (N pro dusík a C pro oxid uhličitý) a teplotou při aktivaci (druhé číslo). V případě neaktivovaného biocharu (pouze N pro neaktivovaný vzorek a číslo označující teplotu pyrolýzy) souvisí velikost specifického povrchu s teplotou pyrolýzy. Čím vyšší je teplota pyrolýzy, tím vyššího specifického povrchu je dosahováno. Ve všech případech aktivace byla použita vodní pára jako aktivační médium. Standardně bylo použito 100 ml destilované vody a 150 ml u vzorků označených * v názvu. Důvodem bylo zajištění dostatečného množství vodní páry k reakci při vyšších teplotách aktivace. Nejvyšší hodnoty specifického povrchu, $549 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dosáhl vzorek 450N740, který byl pyrolyzován při teplotě 450 °C a aktivován vodní parou v proudu dusíku při teplotě 740 °C.

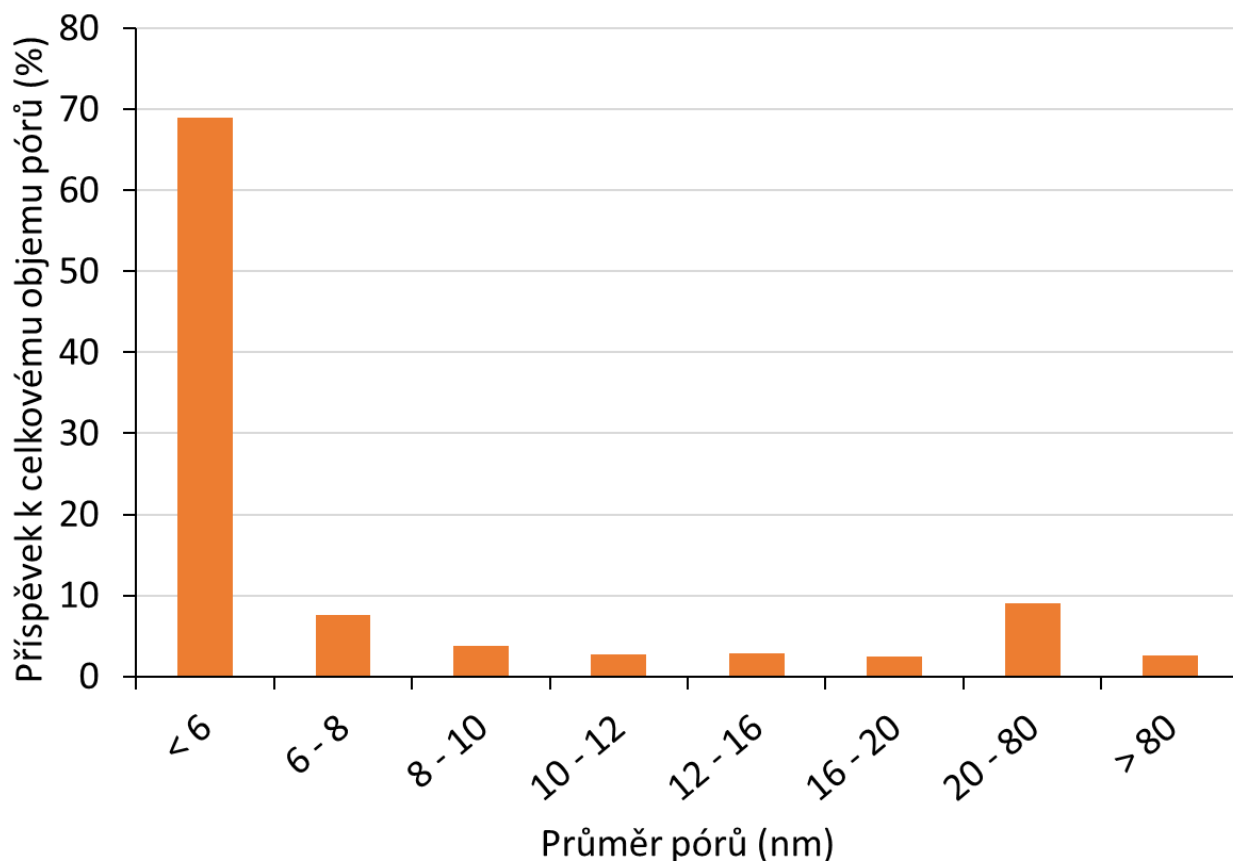
Dalším důležitým parametrem sorpčních materiálů je celkový objem pórů a distribuce jejich velikosti. Obr. 7 ukazuje celkový objem pórů ve vzorcích, u kterých byl naměřen BET povrch. Celková velikost objemu pórů koresponduje s velikostí specifického povrchu. Dochází pouze k malým rozdílům mezi jednotlivými vzorky, které sice dosahují vyššího BET povrchu, ale menšího celkového objemu pórů. U vzorku s nejvyšší hodnotou specifického povrchu – 450N740 je rovněž uvedena distribuce velikosti pórů (viz obr. 8). Nejvyššího zastoupení dosahují póry s průměrem do 6 nm. Oblast pod 6 nm je typická zejména pro mikropóry a materiál lze tedy v principu považovat za mikroporézní.



Obr. 6: Specifický povrch vzorků konopí při různých podmínkách pyrolýzy a aktivace



Obr. 7: Celkový objem pórů vzorků konopí při různých podmínkách pyrolýzy a aktivace



Obr. 8: Distribuce velikosti pórů vzorku konopí 450N740

Závěr

Výsledky pyrolýzních testů vykazují očekávaný trend, kdy se vzrůstající teplotou dochází k zvyšování podílu vzniklého pyrolýzního plynu a snižování podílu kondenzátu (který při teplotách pyrolýzy nad 650 °C opět narůstá) a pevného zbytku. Pokud je porovnávána pyrolýza tvrdého dřeva a stonků, pazdeří z konopí, dosahuje vyššího výtěžku pevného zbytku konopí a vyšších výtěžků pyrolýzního kondenzátu tvrdé dřevu. Pokud se jedná o aktivaci pevného zbytku, tak nejlepších výsledků dosáhnul vzorek konopí pyrolýzovaný při teplotě 450 °C a aktivovaný vodní parou v proudu dusíku (450N740) s hodnotou specifického BET povrchu 549 m² g⁻¹. Důvodem může být velké množství pyrolýzního uhlíku, který při pyrolýze za nižších teplot vznikl. Při následné aktivaci mohlo dojít k rozvinutí porézního systému vlivem zreagování pyrolýzního uhlíku. Z hlediska distribuce velikosti pórů se v principu jedná o materiál mikroporézní. Vzhledem k velkému množství nadcházejících aktivačních experimentů však nelze předjímat jednoznačný trend, který by znamenal, že se vzrůstající teplotou pyrolýzy nebo aktivace dochází ke zvyšování specifického povrchu a naopak. Klíčová zřejmě bude kombinace těchto podmínek. V neposlední řadě bude nutné rovněž zjistit obsah polyaromatických uhlovodíků ve vznikajícím pevném zbytku a složení organické fáze kondenzátu.

Poděkování

Práce vznikla díky finanční podpoře projektu QK1820175 a projektu QK1910056 Ministerstva zemědělství ČR a z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT 20-21-SVV/2018-2019. Autoři dále děkují Ing. Tomáši Růžovičovi ze spolku TRAWA z.s. za zprostředkování vzorku pazdeří a uvedení do problematiky.