NÁSTROJE ENVIRONMENTÁLNEJ POLITIKY
ENVIRONMENTAL POLICY TOOLS
Recenzovaný zborník z IX. medzinárodnej vedeckej konferencie, 30. I. 2019, Bratislava
Proceedings of the 9th International Conference, Bratislava, January 30, 2019
Žilina: Strix et SSŽP, Edition ESE - 46, ISBN 978-80-89753-33-8

MOŽNOSTI ÚPRAVY PYROCHARS AKO SORBENTU PRIEMYSELNÝCH KONTAMINANTOV

MAROŠ SIROTIAK – ALICA BARTOŠOVÁ – JURAJ VÁCLAVÍK

POSSIBILITIES OF BIOMASS MODIFICATION TO BE SORBENT OF INDUSTRIAL CONTAMINANTS

ENVIRONMENTAL POLICY TOOLS ´2019

ABSTRAKT
Účinnosť pyrochars ako ideálneho adsorpčného materiálu je prisudzovaná jeho poréznej štruktúre, ako aj povrchovým funkčným skupinám. Reguláciou parametrov procesu pred alebo počas pyrolýzy, prípadne po ďalšom spracovaní získaného produktu môže byť zvýšená prítomnosť určitých anorganických a organických skupín na povrchu častíc. Cieľom príspevku je vytvoriť prehľad o najbežnejších technikách zvyšovania účinnosti pyrochars pre odstraňovanie priemyselných kontaminantov z odpadových vôd a kontaminovaných pôd.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ: *pyrolýza pyrochars, aktívne uhlie, sorbent*

ABSTRACT
The efficiency of pyrochars as an ideal adsorption material is attributed to its porous structure as well as surface functional groups. By regulating process parameters before or during pyrolysis, or after further processing of the obtained product, the presence of certain inorganic and organic groups on the surface of the particles may be increased. The aim of the paper is to provide an overview of the most common techniques to increase the efficiency of pyrochars for removing industrial contaminants from wastewater and contaminated soils.

KEYWORDS: *pyrolysis, pyrochars, active carbon, sorbent*

ÚVOD

Pyrolýza spočíva v zohrievaní biomasy v neprítomnosti vzduchu na teplotu 500 – 800 °C až do doby, pokiaľ z nej neuniknú všetky prchavé látky. Pôvodné využitie pyrolýzy je čisto pre energetické zhodnotenie. Získané drevné uhlieje palivo, ktoré má takmer dvojnásobnú energetickú hustotu v porovnaní so vstupnou surovinou a navyše lepšie horí (horí pri vyššej teplote). Kvapalné produkty pyrolýzy majú charakter podobný rope, avšak pred použitím musia byť upravené. Ďalším z veľmi užitočných produktov môže byť metán vhodný na výrobu elektriny v plynových turbínach (Blažej et al., 1985; Murtinger et al., 2010).

Pyrochars (čiastočne pyrolyzovaná biomasa, drevné až aktívne uhlie) si však v súčasnosti získavajú stále väčšiu pozornosť ako cenovo výhodnejší adsorbent na úpravu kontaminovaných vôd a pôd. Je to materiál, ktorý ponúka celý rad aplikačných možností, ale zároveň je to materiál, u ktorého sú jeho vlastnosti ovplyvniteľné viacerými faktormi. Je to najmä výber spracovávanej biomasy, voľba technologického postupu (typ pyrolýzy), teplota, teplotný gradient, reakčná doba a podobne. Na

zlepšenie jeho vlastností ako napríklad zvýšenie objemu pórov, zvýšenie merného povrch, zmena zastúpenia funkčných skupín na povrchu, zavedenie nanočastíc kovov, či ich oxidov do štruktúry pyrochars sa vykonáva tzv. modifikácia. Tá môže prebehnúť pred pyrolýzou, pridaním katalyzátora (alkalické hydroxidy) či solí kovov do biomasy, ktoré sa počas pyrolýzy redukujú na kovové alebo oxi-nanočastice. Druhou cestou je chemická a fyzikálna úprava pyrochars po prebehnutej pyrolýze. Jedná sa prevažne o chemické modifikácie s cieľom zmeny povrchových funkčných skupín napríklad oxidáciou alebo reakciou s monomérmi za vzniku kompozitných materiálov. Medzi fyzikálne modifikácie možno zaradiť ultrazvukovú metódu - sonifikáciu, či turbo mletie (jedna z ciest prípravy zmagnetizovaného pyrochars) (Schmidt, 2014). Procesy optimalizácie vlastností pyrochars možno logicky rozdeliť do troch skupín na:

- procesy, ktoré sa realizujú počas predúpravy vstupnej biomasy,
- procesy, ktoré optimalizujú priebeh pyrolýzy,
- procesy, ktoré upravujú vlastnosti získaných pyrochars.

PREDÚPRAVA VSTUPNEJ BIOMESY

Cieľom úpravy vstupnej biomasy je zmena alebo dokonca deštrukcia lignocelulózovej štruktúry tak, aby sa zvýšila účinnosť pyrolýzy. Technológie na predúpravu biomasy je možné rozdeliť do piatich hlavných kategórií, ktoré zahŕňajú *fyzikálne* (frézovanie, brúsenie), *tepelné* (parná explózia, ožarovanie ultrazvukom, mikrovlnami), *chemické* (ošetrenie kyselinami, zásadami a iónovými kvapalinami), *biologické* (pôsobenie húb, mikroorganizmov, enzýmov) a *kombinované* metódy predbežnej úpravy(Zheng, 2014).

Fyzikálna predúprava

Brúsenie alebo rozomieľanie biomasy na menšie častice sú bežným postupom na uľahčenie napĺňania reaktorov a zlepšenie priebehu pyrolýzy. Biomasa je obvykle slabým vodičom tepla, preto teplotný gradient cez častice ovplyvňuje mechanizmus jej pyrolýzy (Kan et al., 2016). Všeobecne,menšie častice podporujú lepší prenos tepla a hmoty, počas pyrolýzy sa vo vnútri častíc vytvára rovnomerná teplota, čím sa zvyšuje produkcia pyro-oleja, obmedzuje sa tvorba uhlíkatých foriem rezíduí a sekundárne krakovanie pár. Zníženie veľkosti častíc však môže byť nákladné a výrazne tak zvyšuje celkové náklady na pyrolýzu biomasy(Xue et al., 2013).

Tepelná predúprava

Sušenie biomasy pred pyrolýzou zvyšuje jej energetickú účinnosť a zlepšuje kvalitu produktov. Priemyselné sušiarne na sušenie biomasy umožňujú rekuperáciu tepla uvoľneného počas procesu pyrolýzy. Vysušená biomasa má niekoľko výhod. Má vyššiu hustotu energie, lepšiu spracovateľnosť mletím, nižšiu hygroskopickosť pri skladovaní na voľnom priestranstve, znižuje riziko biologickej degradácie a samovznietenia, a taktiež sa s lepšie sa s ňou manipuluje (Kan et al., 2016).

Zvýšená teplota vplýva na zmeny fyzikálnych, štruktúrnych a chemických vlastností dreva. Počas vysúšania sa začínajú rozkladné reakcie, ktoré vytvárajú CO_2, CO, kyselinu octovú a levoglukozán (Boateng, 2013). Rýchla pyrolýza predsušených peliet z tvrdého dreva a dendromasy v kvapalnom prostredí vytvára pyro-oleje s nižšou kyslosťou a vyššou energetickou hustotou, ale s nižším výťažkom oleja a konverziou uhlíka. Zistilo sa, že tepelná predúprava biomasy zlepšuje kvalitu vyrobených produktov, hlavne plynných zložiek, prostredníctvom zníženia obsahu CO_2 a nárastu obsahu H_2 a CH_4(Kan et al., 2016). Pri teplotách medzi 200 až 300 °C sa voda úplne odstráni a v biomase je čiastočne znížený obsah kyslíka (Uslu et al., 2008).

Chemické zloženie drevnej biomasy sa mení aj pri zvýšenej vlhkosti (hydrotermická úprava) alebo znížením tlaku (vákuové sušenie) pri teplotách pod 100 °C(Bučko et al., 1994). Tepelný rozklad dreva pri teplotách pod 100 °Cmožno okrem iného zistiť aj na základe zmien úbytku hmotnosti, chemických zmien komponentov lignín-sacharidovej matrice dreva, ako aj zmien fyzikálnych a

mechanických vlastností dreva. Rýchlosť degradácie je pritom taká nepatrná, že nemožno určiť dolnú hranicu, pri ktorej sa tepelný rozklad začína (Melcer et al., 1990).

Parná explózia je proces pozostávajúci z expozície biomasy nasýtenej vodnou parou (1,5 – 5 MPa a 150 – 260 °C v sekundách až minútach) v utesnenej nádobe, po ktorej nasleduje náhly pokles tlaku. Vodná para spôsobuje rozpad uhľovodíkových väzieb a tiež mení fyzikálne vlastnosti lignocelulózy, čím sa mení priebeh pyrolýzy biomasy a vlastností produktu. Biswas et al. (2011) skúmali pyrolýzu vŕbových štiepok po predbežnej úprave vodnou parou pri 205 °C, pričom pozorovali zvýšenú tvorbu kryštálov celulózy v porovnaní s pôvodným materiálom. Počas tohto procesu sa degradácia hemicelulózy posunula do oblasti s nižšou teplotou a stala sa aktívnejšou, ale zvýšila sa tepelná stabilita celulózy a lignínu. Wang et al.(2011) predbežne spracovali borovicové štiepky nasýtenou vodnou parou (1,3 MPa a 173 až 193 °C) a pôvodné predbežne ošetrené materiály potom samostatne pyrolyzovali v závitnicovom reaktore. Výsledky ukázali, že v porovnaní s pôvodnou surovinou (štiepkou) sa po predbežnej úprave zvýšil obsah celulózy a lignínu, pri súčasnom znížení obsahu hemicelulózy.

Ultrazvukové a mikrovlnné ožarovanie sú nekonvenčné tepelné metódy používané na predúpravu biomasy. Ultrazvuk sa väčšinou používa na zlepšenie anaeróbneho spracovania a výroby bioplynu (hlavne metánu) z kalu. Použitie ultrazvuku účinne urýchľuje enzymatickú hydrolýzu celulózy, napríklad v kukurici a cukrovej trstine na výrobu cukrov v dôsledku kavitačných (tvorenie vzduchových dutín v tých miestach kvapaliny, kde došlo k veľkému poklesu tlaku) účinkov, ktoré môžu zvýšiť pohyb molekúl enzýmu a otváranie povrchu substrátov. Ožarovanie mikrovlnami je v súčasnosti bežnou alternatívou k tradičnému ohrevu lignocelulózovej biomasy. Mikrovlnné sušenie (600 W, 6 minút) zlepšuje výťažok pyro-oleja a pyrochars v porovnaní s použitím konvenčného sušenia elektrickou pecou (potlačením sekundárnych reakcií počas pyrolýzy pri sušení biomasy) (Wang et al., 2008).

Chemická predúprava

Mechanizmus pyrolýzy biomasy ovplyvňuje aj prítomnosť anorganických minerálov, najmä solí alkalických kovov (K, Na) a kovov alkalických zemín (Mg, Ca). Napríklad draslík v minerálnej zložke biomasy katalyticky podporuje tvorbu zlúčenín s nižšou molekulovou hmotnosťou a počas primárnej pyrolýzy celulózy potláča tvorbu levoglukozánu. Katióny pôsobiace ako katalyzátory indukujú skôr fragmentáciu monomérov biomasy ako depolymerizáciu, čo podporuje vytváranie uhlíkatých zložiek a znižuje výťažky pyro-oleja. Ukladanie solí v reaktore a na vnútorných stenách potrubia spôsobujú ťažkosti s koróziou. Okrem toho prítomnosť popola v pyro-olejoch ovplyvňuje následné aplikácie pyro-olejov a urýchľuje ich starnutie. Vyššie uvedené nedostatky je možné zlepšiť znížením obsahu popola vodou alebo kyselinou. Premývanie vodou sa používa na odstránenie nečistôt a minerálov na povrchu častíc biomasy počas zberu, prepravy a skladovania biomasy. Avšak štrukturálne minerály zostanú v matici biomasy. Premytie kyselinami, ako je HNO_3 a HF, môže znížiť obsah popola odstránením aj štrukturálnych minerálov (Kan et al., 2016).

Premývanie vodou zvyšuje výťažky pyro-oleja, avšak zníži sa tvorba pyrochars. Aplikáciou kyseliny fosforečnej na predbežné spracovanie suroviny z celulózy sa dosiahne vyššia produkcia levoglukozánu a levoglukozenónu v pyro-olejoch. V niektorých prípadoch sa na hydrolýzu uhľovodíkov v biomase a na extrakciu lignínu aplikujú koncentrované kyseliny (napr. H_2SO_4) a na odstránenie lignínu, hemicelulózy a / alebo celulózy sa používajú alkalické roztoky, napr. NaOH (Kan et al., 2016).

Iónové kvapaliny pozostávajú najmä z organických katiónov a anorganických ako aj organických aniónov. Považujú sa za tzv. „zelené“ rozpúšťadlá s jedinečnými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, ako sú nízky tlak pár, silná chemická stabilita a nehorľavosť. Iónové kvapaliny nachádzajú uplatnenie nielen v rôznych priemyselných aplikáciách, ako sú katalýza, chemická syntéza, ale aj rozpúšťanie celulózy, hemicelulózy a lignínu (Kan et al., 2016).

Biologická predúprava

Biologické metódy sú v porovnaní s fyzikálnymi a chemickými úpravami pomalšie, ale zároveň sú aj menej energeticky náročné a negatívny dopad na životné prostredie je menší. Preukázalo sa, že fungicídna predúprava lignocelulózy pred pyrolýzou zlepšuje jej účinnosť. Na predúpravu prírodnej lignocelulózy je možné aplikovať biele plesne (napr. *Pleurotus ostreatus* BP2, *Echinodontium taxodii* 2538 a *Irpex lacteus* CD2), pretože môžu selektívne rozložiť teplu odolnú lignínovú zložku. Výsledky pyrolýzny takto upravených kukuričných stebiel ukázali, že metóda by mohla účinne znížiť teplotu pyrolýzy o 1 až 35 °C a znížiť emisiu toxických SO_x redukciou obsahu síry v surovine o 30 až 45 % (Kan et al., 2016). Pri rýchlej pyrolýze kukuričných stebiel ošetrených plesňou *Irpex lacteus* CD2 v prítomnosti zeolitu ZSM-5 sa pozorovalo 10 % zlepšenie výťažkov cenných aromatických produktov a 20 % zníženie ukladania nežiaduceho koksu na katalyzátoroch.

Na predúpravu biomasy sa tiež používajú mikroorganizmy s cieľom zvýšiť produkciu bioplynu. Používajú sa určité kmene, ktoré degradujú hlavne zložky celulózy a hemicelulózy. Proces trvá niekoľko hodín až dní a týmto procesom je možné zvýšiť výťažok metánu z 25 % na takmer 100 % (Kan et al., 2016).

VPLYV REAKČNÝCH PODMIENOK NA PYROLÝZU A VLASTNOSTI PYROCHARS

Vlastnosti pyrochars sa značne líšia v závislosti od použitej vstupnej suroviny a teploty pyrolýzy, pričom pri vysokej teplote sa vyrábajú pyrochars s väčším merným povrchom, pórovitosťou, pH a minerálnym obsahom, no je ich možné použiť pre menej funkčných skupín.

Reakčná atmosféra

Pyrolýza biomasy sa typicky uskutočňuje v inertnej atmosfére alebo s použitím ďalších prídavných plynov modifikujúcich proces pyrolýzy. Pyrolýza rôznych druhov biomasy v prítomnosti malého množstva vzduchu sa nazýva splynovanie, v prítomnosti vody parné splynovanie a v prítomnosti vodíka hydrogenácia. Najmä splyňovacie procesy nepoužívajú ako oxidačné médium molekulárny kyslík, ale iné plyny, predovšetkým CO_2, N_2 a H_2O.

Pri skúmaní účinkov atmosféry N_2, CO_2, CO, CH_4 a H_2 na pyrolýzu biomasy v reaktore s fluidným lôžkom sa zistilo, že atmosféra CH_4 poskytuje najvyšší výnos pyro-oleja (58,7 %) s najnižším výťažkom CO (49,6 %). Zloženie pyrochars získané v atmosfére obsahujúcej CO_2 malo v porovnaní s pyrochars vyrobeným v inertnej atmosfére väčší povrch a rôzne chemické zloženie (Kan et al., 2016).

Vodná para môže slabo oxidovať biomasu a zabezpečiť tak čiastočné splyňovanie. Pri parnej pyrolýze, sa ako nosný plyn používa para, ktorá sa môže zúčastniť aj reakcií. Para má pre pyrolýzu biomasou niekoľko výhod, ale najmä môže zvýšiť výťažok organických okysličených produktov tým, že do určitej miery zabraňuje sekundárnym krakovacím reakciám v plynnej fáze (Kan et al., 2016).

Teplota

Z technologického hľadiska možno pyrolýzne procesy rozdeliť podľa dosahovanej teploty na nízkoteplotné (< 500 °C), strednoteplotné (500 – 800 °C) a vysokoteplotné (> 800 °C). V závislosti na dosiahnutej teplote, možno pri pyrolytickom procese pozorovať rad dejov, ktoré je možné pre jednoduchosť rozdeliť do troch teplotných intervalov:

- V oblasti teplôt do 200 °C dochádza k sušeniu a tvorbe vodnej pary fyzikálnym odštiepením vody. Tieto procesy sú silne endotermické.
- V rozmedzí teplôt 200 až 500 °C nasleduje oblasť tzv. suchej destilácie. Tu v značnej miere nastáva odštiepenie bočných reťazcov z vysokomolekulárnych organických látok a premena makromolekulárnych štruktúr na plynné a kvapalné organické produkty a pevný uhlík.

- Vo fáze tvorby plynu v oblasti teplôt 500 až 1200 °C sú produkty vzniknuté suchou destiláciou ďalej štiepené a transformované. Pritom ako z pevného uhlíka, tak i z kvapalných organických látok vznikajú stabilné plyny, ako je H_2, CO, CO_2 a CH_4.

Teplota pyrolýzy významne ovplyvňuje distribúciu a vlastnosti produktov. Všeobecne výťažky pyro-oleja dosahujú svoje vrcholové koncentrácie pri teplotách medzi 400 a 550 °C a potom pri pokračujúcom zahrievaní klesajú. Pri teplotách vyšších ako 600 °C dochádza k premene pyro-olejov a produktov zuhoľnatenia na plyn kvôli dominantným sekundárnym krakovacím reakciám. Polárne, alifatické a aromatické frakcie sa zvyšujú pri zvýšených teplotách od 300 – 500 °C až do 600 – 800 °C. Teploty presahujúce 700 °C zvyšujú obsah uhlíka v pyro-olejoch vo forme polycyklických aromatických uhľovodíkov, ako sú pyrén a fenantrén, v dôsledku dekarboxylačných a dehydratačných reakcií (Kan et al., 2016).

Rýchlosť ohrevu

Rýchlosť ohrevu je základným parametrom, ktorý definuje typ pyrolýzy biomasy a charakter vzniknutých produktov. Vysoké rýchlosti ohrevu podporujú rýchlu fragmentáciu biomasy, poskytujú viac plynov a vytvárajú menej pyrochars. Produkcia pyro-oleja sa tiež zvyšuje rýchlym ohrevom v dôsledku zníženia obmedzení prenosu hmotnosti a tepla a krátkeho času na sekundárne reakcie (Kan et al., 2016). Podľa rýchlosti ohrevu a finálnej teploty procesu, rozoznávame dva základné typy pyrolýzy:

- *Rýchla pyrolýza* sa vyznačuje rýchlym teplotným nárastom, krátkou dobou zotrvania v reaktore (v rádoch sekúnd) a vysokou finálnou teplotou (1200 °C), vzniká pri nej vyšší podiel pyrolytického oleja 60 – 75 % (pyrochars 15 – 25 % a pyrolýzneho plynu 10 – 20 %).
- Pri *pomalej pyrolýze* je vzrastajúca teplota pozvoľná a finálna teplota sa pohybuje do 800 °C, vzniká 30 % oleja, 30 % plynu, a 35 % pyrochars (Mohan et al., 2006).

Typ vstupnej biomasy

Typ biomasy ovplyvňuje pyrolýzny proces a vzniknuté produkty rôznymi spôsobmi. Relatívne zastúpenie organických a anorganických zložiek sa líši s typom biomasy, prostredím, v ktorom sa biomasa pestovala a obdobímjej zberu. Pyrolýza každej zložky vykazuje jedinečné reakčné cesty, termochemické charakteristiky a vytvára rôzne produkty (Kan et al., 2016). Celulóza a hemicelulóza prispievajú k výťažku produkcie pyro-oleja, zatiaľ čo lignín poskytuje väčší podiel pevného uhlíka. Vyšší obsah lignínu môže zvýšiť priemernú molekulovú hmotnosť a viskozitu, ale znižuje koncentráciu vody v pyro-oleji (Kan et al., 2016).

Výťažky z lignocelulózovej biomasy sa týkajú neštrukturálnych materiálov, ktoré sa môžu extrahovať rozpúšťadlami (napríklad vodou, etanolom, acetónom, benzénom a toluénom) sú mastné kyseliny, jednoduché cukry, vosky a steroly (Kan et al., 2016). Štruktúrna kombinácia zložiek sa vo všeobecnosti líši od typu biomasy, čo spôsobuje, že interakcie medzi zložkami sa menia s typmi biomasy a následne ovplyvňujú výkonnosť pyrolýzy.

Prítomnosť chemických činidiel

Chemickú aktiváciu možno uskutočniť napríklad predbežnou impregnáciou suroviny kyselinou sírovou, fosforečnou alebo roztokom chloridu zinočnatého. Ohrevom na 260 až 650 °C sa získava pyrochars s výbornými sorpčnými vlastnosťami. Nevýhodou postupu je relatívne vysoká spotreba reaktantov a ich obsah v produkte (Friedrichová et al. 2016).

Počas pyrolýzy je možno biomasu spaľovať tak, aby sa vytvoril decht, ktorý sa vyzráža na povrchu a blokuje póry. Prítomnosť anorganických látok v malých množstvách iniciuje dehydratáciu a zvyšuje výťažok pyrolýzy dechtu. Naopak, obsah kovov čiastočne znižuje tvorbu dechtov, čo je

nežiaduce pre syntézu pórovitého uhlíka. Prítomnosť kyslých alebo zásaditých typov katalyzátora (najmä hydroxid draselný), podporuje tvorbu pyrolytického uhlíka.

V práci Hamid et al. (2014) bol uhlíkatý materiál aktivovaný pomocou hydroxidu sodného (KOH) s cieľom vytvoriť účinný adsorbent pre odstraňovanie Cu^{2+} iónov z roztokov. Meď sa považuje za jednu z nebezpečných znečisťujúcich látok pre vodné prostredie kvôli vysokým toxikologickým účinkom. Kovy nie sú biologicky odbúrateľné a zvyčajne sa vyskytujú vo veľmi nízkych koncentráciách. V prvej fáze bola vzorka pripravená pri nízkej teplote a bola neaktivovaná. Po predbežnom štádiu pyrolýzy mal získaný materiál menšiu plochu povrchu s neadekvátnou distribúciou veľkosti pórov. Preto sa v druhej fáze ako bázický katalyzátor pre ďalšiu aktiváciu vzorky počas sekundárnej pyrolýzy v prítomnosti oxidu uhličitého (CO_2) použil hydroxid sodný (KOH). Po základnom katalyzovanom pyrolýznom procese nastalo rozsiahle zväčšenie povrchu, teda použitá aktivácia bola dostatočne účinná na vytvorenie mezopórovej štruktúry pre zabezpečenie maximálneho odstránenia katiónov Cu^{2+}.

Yang et al. (2017) skúmali možnosti využitia obohateného aktívneho uhlia na sorpciu organických zlúčením v odpadových vodách. Použili práškový „KOH-AC“ (obrázok 15) adsorbent vyrobený zmiešaním mongolského antracitu a KOH v pomere 1 : 6. Pre zlepšenie textúry aktívneho uhlia bola použitá priama chemická aktivácia bez predchádzajúcej pyrolýzy. Potom sa táto zmes tepelne spracovala v sušiarnis konštantnou rýchlosťou zahrievania 5 °C min^{-1} až do výsledných 900 °C, počas 1 hodiny v prúde dusíka. Pred použitím sa pripravený KOH-AC premyl kyselinou chlorovodíkovou a následne destilovanou vodou až do dosiahnutia pH 6 až 7 a vysušil sa pri 105 °C. Takto sa pripravil adsorbent s veľkým povrchom 3143 m^2 g^{-1}, s celkovým objemom pórov 2,03 cm^3 g^{-1}, relatívne nízkou mikroporéznou frakciou 53,2 % a s adsorpčnou kapacitou organických zlúčenín viac ako 1000 mg g^{-1}.

Farmaceutické výrobky a výrobky osobnej starostlivosti sú často indikované v povrchových, podzemných a odpadových vodách, nakoľko si nachádzajú využitie v širokej škále ľudských činností. Tieto zlúčeniny, ktoré sú známe aj ako „objavujúce sa kontaminanty“, vyžadujú osobitnú pozornosť kvôli ich potenciálnemu vplyvu na životné prostredie a ľudské zdravie. Bedia et al. (2018) použili aktívne uhlie získané pyrolýzou a chemickou aktiváciou na štúdium možností odstraňovania Fetazón-u (analgetikum) zo životného prostredia. Chemická aktivácia sa začala zmiešaním vstupnej suroviny (gumy Tara) a aktivačného činidla (chloridu železitého). Tara guma a aktivačné činidlo sa fyzicky zmiešali, pričom hmotnostný pomer sa pohyboval od 0,5 : 1 do 3 : 1 ($FeCl_3$: Tara guma). Zmes sa udržiavala cez noc v sušiarni pri 60 °C a potom sa pyrolyzovala v horizontálnej rúrkovej peci počas dvoch hodín pri rôznych teplotách (400, 600, 800 a 1000 °C) pri nepretržitom prietoku dusíka (150 cm^3 min^{-1}). Rýchlosť ohrevu bola 10 °C min^{-1}. Pri 800 °C sa dosiahla najrozvinutejšia porozita s povrchovou plochou až 1680 m^2 g^{-1} a objemom pórov takmer 1 cm^3 g^{-1}. Potom sa premyla v dvoch stupňoch: najprv vodným roztokom HCI pri 70 °C počas dvoch hodín a potom destilovanou vodou pri izbovej teplote až do neutrálneho pH. Konečné vzorky boli sušené cez noc v sušiarni pri 60 °C. Dosiahnutá adsorpčná kapacita nasýtenia pri 20 °C bola približne 275 mg kg^{-1}.

MOŽNOSTI ÚPRAVY VLASTNOSTÍ PRIPRAVENÝCH PYROCHARS

Aj keď sa pyrochars ukázal ako univerzálny sorbent pre odstraňovanie nežiaducich látok z vody a pôdy, jeho účinnosť (napríklad voči PAU) je v niektorých prípadoch nižšia ako u komerčne dostupných sorbentov (Oleszczuk et al., 2012). Preto sa často pristupuje k fyzikálnej a chemickej modifikácii, a to ako aj pred vlastnou pyrolýzou biomasy, tak aj po uskutočnenej pyrolýze. Typy modifikácií možno rozdeliť do skupín na:mechanické (mletie), chemické - aktivácia plynmi alebo parami, aplikácia kyslých katalyzátorov (napr. kyselina sírová alebo citrónová), bázického katalyzátora (napr. hydroxidu draselného) alebo pridaním solí kovov (Usman, et al., 2015), oxidácia a redukcia, fyzikálne (sonikácia) a kombinácie týchto druhov.

Aktivácia plynmi alebo parami

Z 1 m^3 bukového dreva s hmotnosťou 750 kg pri obsahu vody 25 % sa získa 180 – 200 kg drevného uhlia (Eisner, 2001), približne 400 kg tekutých produktov a asi 100 m^3 nevyzrážateľných plynov (Oravec et al., 2012). Získané drevné uhlie (pyrochars) ako absorpčný materiál však nemá dostatočnú mikroskopickú štruktúru. To sa dá získať aktiváciou plynmi alebo parami alebo aktiváciou s predbežným prídavkom chemických látok. Aktivácia plynmi alebo parami sa uskutočňuje pri teplote 850 - 900 °C. Pri teplote 900 °C reaguje uhlík s oxidom uhličitým:

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$

Aktivácia vodnou parou prebieha už pri 850 °C.

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

Podľa uvedených reakcií reaguje časť amorfného uhlíka drevného uhlia za vzniku nových mikropórov. Proces je potrebné kontrolovať, aby sa oxidoval len taký podiel uhlíka, ktorý je potrebný na vytvorenie žiaducej pórovitosti či aktivity uhlia. Zvyčajne sa takého účinku dosiahne pri tzv. stupni obhorenia 50 %, zvyčajne za 45 až 60 minút aktivácie reaktora. Hamid et al. (2014) skúmali možnosti prípravy katalyzátora zásaditého charakteru. Pyrochars bol pripravený z plodov a šupiek mangostány (*Garcinia mangostana*), pred-upravený hydroxidom alkalického kovu (KOH). Predbežne upravený povrch sa aktivoval v prítomnosti prúdu oxidu uhličitého pri vysokej teplote, aby sa zlepšili jeho fyzikálno-chemické vlastnosti na odstránenie katiónov Cu^{2+}. Po aktivačnom procese sa na povrchoch pyrochars vytvorilo značné množstvo pórov, ktoré mali kruhový tvar. To znamená, že KOH v prítomnosti prietoku plynu CO_2 úspešne katalyzoval tvorbu nových pórov. Uskutočnilo sa pôsobenie troch nezávislých premenných - teploty, doby miešania a koncentrácie na účinnosť sorpcie. Parametre reakčnej kinetiky boli stanovené pomocou lineárnej regresnej analýzy pseudo prvých, pseudo druhých modelov. Regresný koeficient hodnoty R^2 vykazoval najlepšie hodnoty pre kinetický model pseudo druhého rádu pre všetky sledované koncentračné rozsahy, čo poukazovalo, že katióny Cu^{2+} boli adsorbované hlavne chemickými interakciami s povrchovými aktívnymi miestami aktivovaného pyrochars. Termodynamické štúdie ukázali, že sorpčný proces bol spontánny a endotermický. Povrch aktivovanej vzorky bol 367,10 $m^2 g^{-1}$, zatiaľ čo pred aktiváciou bázy to bolo iba 1,22 $m^2 g^{-1}$. Výsledky objasnili, že základná predúprava bola dostatočne účinná, aby poskytla pórovitý pyrochars so zväčšenou povrchovou plochou, ktorá môže úspešne adsorbovať katióny Cu^{2+} z odpadovej vody.

Chemická aktivácia

Qian et al. (2015) skúmali adsorpciu kadmia (Cd) na pyrochars vyrobených z ryžovej slamy pred a po modifikácii s HNO_3 a H_2SO_4, ako spolu-adsorpciu Cd a hliníka (Al) z pôdy obohatenej o pyrochars. Adsorpcia Cd na povrch pyrochars bola preukázaná cez funkčné skupiny obsahujúce kyslík prostredníctvom esterifikačných reakcií. Modifikácia zaviedla na povrch pyrochars karboxylové funkčné skupiny, ktoré slúžili ako dodatočné väzobné miesta pre Cd. Väzba Cd na pyrochars bola významne ovplyvnená prítomnosťou Al (v dôsledku okyslenia).

Zlepšenie adsorpčných schopností voči tetracyklínu modifikáciou pyrochars vyrobených zo šupiek ryže metanolom boli skúmane autormi Wang et al. (2014). Modifikovaná verzia pyrochars vykazovala 45,6 % zvýšenie adsorpčnej kapacity po 12 hodinách a 17,2 % zvýšenie v rovnovážnom čase v porovnaní s pôvodným pyrochars. Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia preukázala, že hlavným faktorom, ktorý je zodpovedný za zvýšenie adsorpcie tetracyklínu, je zmena oxoskupín v modifikovanom pyrochars,

Pyrochars na báze nanokompozitov môžu mať na povrchu nanesené nanočastice s rôznymi katalytickými a oxidačno-redukčnými vlastnosťami, ktoré umožňujú súčasné zachytávanie a degradáciu organických látok. Najčastejšie sa využíva železo s nulovým valenčným číslom alebo

nitrid uhličitý (C_3N_4). Ako príklad možno uviesť odstraňovanie pentachlorofenolu (Devi, 2015), dechtov (Kastner et al., 2015), či trichlóretylénu (Yan et al., 2015). Kovy viazané na pyrochars sa navyše po uskutočnení pyrolýzy môžu chovať ako nanočastice alebo spôsobiť ich zmagnetizovanie (Usman et al., 2015).

Oxidácia a redukcia

Oxidačné a redukčné reakcie sa vykonávajú s účelom zmeny povrchových funkčných skupín pyrochars. Na vykonávanie týchto reakcií sa najčastejšie používajú silné kyseliny a zásady, soli kovov a peroxidy. Oxidáciou pyrochars, napr. použitím kyseliny peroxooctovej (CH_3CO_3H) alebo peroxidu vodíka (H_2O_2) možno zaviesť na jeho povrch nové polárne skupiny. Redukciou pyrochars (napr. kyselinou askorbovou $C_6H_8O_6$) sa zvyšuje lipofilita jeho povrchu. Výsledné množstvo a druh funkčných skupín závisí na použitom činidle a dobe prebiehajúce reakcie (Gembalová et al., 2016).

Liu et al. sa (2015) zaoberali zavedením oxo-skupín na povrch pyrochars, po uskutočnenej pyrolýze, použitím kyseliny dusičnej, peroxidu dusíka, manganistanu draselného a ozónu. Modifikáciou s použitím kyseliny sírovej (po pyrolýze) sa dosiahne zavedenie skupín SO_3 ako katalyzátora povrchu pyrochars. Predpyrolýznou modifikáciou použitím dusičnanu železitého alebo nikelnatého sa do pyrochars zavádzajú nanočastice týchto kovov.

V štúdii Yakout et al. (2015) boli pyrochars vyrobené z ryžovej slamy pri rôznych teplotách (550, 650, 750 °C) modifikované oxidáciou (v kvapalnej fáze) rôznymi činidlami, napr. KOH, HNO_3, H_2SO_4, H_2O_2 a $KMnO_4$, aby sa získali pyrochars s rôznymi vlastnosťami. Uskutočnili sa štúdie charakteristík pórov vrátane sorpčného povrchu, objemu mikropórov a pórov a distribúcie veľkosti pórov. Povrch pyrochars je citlivý na typ modifikujúceho činidla. Pyrochars upravené KOH, $KMnO_4$ a H_2O_2 poskytujú vyššiu absorpciu dusíka v rozsahu mikropórov a mezopórov. Pyrochars vyrobené z ryžovej slamy, ktoré sa vyrábajú najmä pri 650 °C a upravujú KOH, majú najvyššiu plochu povrchu (179,7 m^2 g^{-1}) a objem mikropórov (0,081 cm^3 g^{-1}). Pyrochars modifikované H_2SO_4 a HNO_3 poskytujú nižšiu absorpciu dusíka a vedú k strate pórovitosti pyrochars o 10 – 40 %.

Sonifikácia

Sonifikácia po pyrolýze je typický predstaviteľ fyzikálnej modifikácie. Metóda je založená na použití aktívnej ultrazvukovej energie avyužíva sa na rôzne účely, kde je potrebné urýchliť rozpúšťanie, rozrušovať povrchy, inaktivovať látky, rozrušiť intramolekulárne väzby, odvzdušniť kvapaliny alebo urýchliť niektoré chemické reakcie (Lacoma, 2017). Pri použití sonifikácie musí byť prítomná kvapalina s vhodnými fyzikálnymi vlastnosťami. Pri sonifikácii, periodicky sa opakujúca tlaková vlna prechádza kvapalinou, v ktorej dochádza k lokálnemu poklesu a zvýšenie tlaku. Táto metóda je považovaná za metódu fyzikálne modifikácie, môže však byť použitá v kombinácii s chemickou modifikáciou a napomáhala tak k lepšiemu priebehu chemickej reakcie.

ZÁVER

Adsorpcia je považovaná za jednu z najlepších metód pre odstránenie priemyselných kontaminantov z vôd a vodných roztokov. Najčastejšie používaný univerzálny adsorbent pre adsorpciu rôznych znečisťujúcich látok je aktívne uhlie. Napriek tomu výroba a regenerácia komerčného aktívneho uhlia je stále pomerne drahý proces. Termická regenerácia aktívneho uhlia je nákladná a pôsobí korozívne na technologické zariadenia. Rozvíjajú sa nové uhlíkové sorbenty, uhlíkové nanomateriály a nanokompozity na báze uhlíka. Avšak, vzhľadom k ich vysokej cene a nejasnej ekotoxicite si vyžadujú detailnejší výskum. Z tohto dôvodu, low-cost adsorbenty, ako sú materiály odvodené od poľnohospodárskych odpadov, sú sľubnou alternatívou k tradičným adsorbentom používaným v technológiách ochrany a čistenia vôd.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

[1] BEDIA, J. et al. 2018. Adsorption of antipyrine by activated carbons from $FeCl_3$-activation of Tara gum. Chemical Engineering Journal, 333, pp. 58 – 65.
[2] BISWAS, A. K., UMEKI, K., YANG, W. H. a BLASIAK, W. 2011. Change of pyrolysis characteristics and structure of woody biomass due to steam explosion pretreatment. Fuel process technologies, 92, pp. 1849 - 1854.
[3] BLAŽEJ, A. a KOŠÍK, M. 1985. Fytomasa ako chemická surovina. VEDA, vydavateľstvo slovenskej akadémie vied, Bratislava, 71-017-85.
[4] BOATENG, A. A. a MULLEN, C. A. 2013. Fast pyrolysis of biomass thermally pretreatedby torrefaction. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 100, pp. 95 - 102.
[5] BUČKO, J., KLAUDOVÁ, A. a KAČÍK, F., 1994. Vacuumtrockung des Laub und Nadelholzes. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene. pp. 96 - 104.
[6] DEVI, P. a SAROHA, A. K. 2015. Simultaneous adsorption and dechlorination of pentachlorophenol from effluent by Ni–ZVI magnetic biochar composites synthesized from paper mill sludge. Chemical Engineering Journal, 271, pp. 195 - 203.
[7] EISNER, K. 2001. Technológia a zariadenie II. Zvolen: Vysoká škola lesnícka a drevárska. p. 438
[8] FRIEDRICHOVÁ, R., KLOUDA, K., WEISHEITELOVÁ, M. a ROUPCOVÁ, P. 2016. Tepelná stabilita biocharu a jeho modifikovaných verzí. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, pp. 76 - 85.
[9] GEMBALOVÁ, L. et al. 2016. Biochar-ekologický produkt a jeho uplatnění v ochraně životního prostředí. Ostrava: SPBI, pp. 24 - 31.
[10] HAMID, S. A., CHOWDHURY, Z. Z. a ZAIN, S. M. 2014. Base Catalytic Approach: A Promising Technique for the Activation of Biochar for Equilibrium Sorption Studies of Copper, Cu^{2+} Ions in Single Solute System. Materials, 7, pp. 2815 - 2832.
[11] KAN, T., STREZOV, V. a EVANS, T. J. 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. Elsevier, 57, pp. 1124 - 1140.
[12] KASTNER, J. R., MANI, S. a JUNEJA, A. 2015. Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar. Fuel Processing Technology, 130, pp. 31 - 37.
[13] LACOMA, T. 2017. How Does Sonication Work?. [Online] Available at: <https://sciencing.com/sonication-work-5171302.html> [Cit. 19 2 2018].
[14] LIU, J. W., JIANG, H. a YU, Q. H. 2015. Development of Biochar-Based Functional Materials. Chemical Reviews, 115, pp. 12251 – 12285.
[15] MELCER, I. et al. 1990. Zmeny vlastností bukového dreva po jeho termickom spracovaní. Drevo, 45, pp. 255 - 260.
[16] MOHAN, D., PITTMAN, C. U. a STEELE, P. H., 2006. Pyrolysis of Wood - Biomass for Bio-oil. Energy Fuels, pp. 848 - 889.
[17] MURTINGER, K. a BERANOVSKÝ, J. 2011. Energie z biomasy. Brno: CPRESS, 106 p.. ISBN 978-80-251-2916-6.
[18] OLESZCZUK, P., HALE, S. E., LEHMANN, J. a CORNELISSEN, G. 2012. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water contrentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge. Bioresource Technologies, 111, pp. 84 - 91.
[19] ORAVEC, M., BARTKO, M. a SLAMKA, M. 2012. Postupy intenzifikácie produkcie drevnej biomasy na energetické využitie. Zvolen: Lesnícky výskumný ústav Zvolen, p. 64.
[20] QIAN, L., CHEN, M. a CHEN, B., 2015. Competitive adsorption of cadmium and aluminum onto fresh and oxidized biochars during aging processes. Journal of soils and sediments, 15.
[21] SCHMIDT, H. P. a WILSON, K., 2014. The 55 Uses of Biochar. The Biochar Journal 2014.
[22] USLU, A., FAAIJ a BERGMAN 2008. Pre-treatment technologies,and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Energy, 33, pp. 1206 - 1223.

[23] USMAN, A. R. et al. 2015. Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO_3^- removal from aqueous solution. Environmental Geochemistry and Health, pp. 1 - 11.
[24] WANG, H., SRINIVASAN, R., STEELE, P. a MITCHELL, B. 2011. Effect of acid, alkali and steam explosion pretreatments on characteristics of bio-oil produced from pinewood. Energy Fuels, 25, pp. 3758 – 3764.
[25] WANG, H., SRINIVASAN, R., STEELE, P. a MITCHELL, B. 2011. Effect of acid, alkali and steam explosion pretreatments on characteristics of bio-oil produced from pinewood. Energy Fuels, 25, pp. 3758 – 3764.
[26] WANG, X. H. et al. 2008. The influence of microwave drying on biomass pyrolysis. Energy Fuels, 22, pp. 67 – 74.
[27] XUE, A. J., PAN, J. H. a TIAN, M. C. 2013. Experimental Study of Impact of Biomass Pellet Size on the Pyrolysis Products. Advanced Materials Research, pp. 756 - 759.
[28] YAKOUT, M. S., DAIFULLAH, M. a EL-REEFY, S. 2015. Pore structure characterization of chemically modified Biochar derived from Rice Straw. Environmental Engineering and Management Journal, 14, pp. 473 - 480.
[29] YAN, J. et al. 2015. Biochar supported nanoscale zerovalent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene. Bioresource Technology, 175, pp. 269 – 274.
[30] YANG, K., ZHU, L., YANG, J. a LIN, D. 2017. Adsorption and correlations of selected aromatic compounds on a KOH-activated carbon with large surface area. Science of the Total Environment, pp. 1677 - 1684.
[31] ZHENG, Y. a ZHAO, J. 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. Program Energy Combustion Science, 42, pp. 35 - 53.

ADRESY AUTOROV

Maroš SIROTIAK, RNDr., PhD.
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >maros.sirotiak@stuba.sk<

Alica BARTOŠOVÁ, Ing. PhD.
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >alica.bartosova@stuba.sk<

Juraj VÁCLAVÍK, Ing.
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU
Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS
Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.