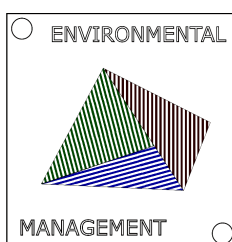



VPLYV PODMIENOK PROCESU HTC NA VLASTNOSTI HYDROCHAR

 **Kristina ŠEFČOVIČOVÁ**¹ –  **Alexandra KUCMANOVÁ**²

EFFECT OF HTC PROCESS CONDITIONS ON HYDROCHAR PROPERTIES



¹ Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 24 Trnava, Slovenská republika


 Email: kristina.sefcovicova@stuba.sk


 ORCID iD: 0009-0005-1652-4882

² Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 24 Trnava, Slovenská republika

 Email: alexandra.kucmanova@stuba.sk

 ORCID iD: 000-0003-3089-7712


 Competing interests : The author declare no competing interests.

 Publisher's Note: Slovak Society for Environment stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations. Copyright: © 2021 by the authors.



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

This license allows reusers to distribute, remix, adapt, and build upon the material in any medium or format, so long as attribution is given to the creator. The license allows for commercial use.

 Review text in the conference proceeding: Contributions published in proceedings were reviewed by members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.

ABSTRAKT

Predložený príspevok sa zaoberá vplyvom základných faktorov - teplota, doba zdržania, katalyzátor na vlastnosti produktov z hydrotermálnej karbonizácie (HTC) kvapalných odpadov, resp. biomasy vo forme kalu ako je hnojovica alebo sekundárny či anaeróbne stabilizovaný kal z čistenia odpadových vôd. Vplyv teploty a doby zdržania je často popisovaný spoločne ako slabé podmienky karbonizácie (nižšia teplota 180 – 200 °C a kratšia doba zdržania 1 – 2 h) a silné podmienky karbonizácie (vyššia teplota > 200 °C a dlhšia doba zdržania > 3 h), preto je ich vplyv v prvej časti popísaný spolu.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: HTC proces, hydrochar, teplota, doba zdržania, katalyzátor

ABSTRACT

The submitted contribution deals with the influence of basic factors - temperature, residence time, catalyst on the properties of products from hydrothermal carbonization (HTC) of liquid wastes,

respectively biomass in the form of sludge such as manure, secondary or anaerobically stabilized sludge from wastewater treatment. The effect of temperature and residence time is often described together as weak carbonization conditions (lower temperature 180-200 °C and shorter residence time 1-2 h) and strong carbonization conditions (higher temperature > 200 °C and longer residence time > 3 h), therefore, their influence is described together in the first part.

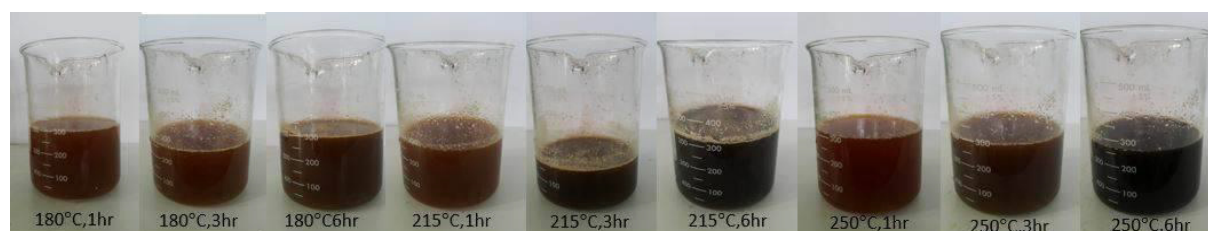
KEY WORDS: HTC process, hydrochar, temperature, residence time, catalyst

ÚVOD

Biochar, ktorý terminologicky zahŕňa hydrochar a pyrochar môžeme definovať ako tuhý, na uhlík bohatý produkt z biomasy vytvorený termochemickými technológiami ako pyrolýza, hydrotermálna karbonizácia, splyňovanie, torefikácia, pričom sa považuje za udržateľný, ekonomicky výhodný a dostupný. Odhaduje sa, že z oblastí Číny, USA, Európy a Indie môže byť ročne z poľnohospodárskej biomasy vyprodukovaných 20 Gt biochar [1]. V porovnaní s pyrochar, ktorý je tuhým vedľajším produktom suchých karbonizačných procesov ako napr. pyrolýza, sa hydrochar vyrába hydrotermálnou karbonizáciou (HTC) ako kal (zmes tuhej a kvapalnej fázy) [2][3]. V podstate ide o proces termochemickej konverzie, ktorý používa vodu ako rozpúšťadlo a reakčné médium pri teplote 150-350 °C a autogénnom tlaku nasýtených pár zodpovedajúcom reakčnej teplote [4]. Preto výhodou HTC je, že heterogénne mokré organické zvyšky je možné spracovať bez predbežnej úpravy, ako sú separácia a sušenie [2], ktoré sú ekonomicky náročné a preto je HTC lepšou voľbou pre mokrú biomasu.

VPLYV PODMIENOK PROCESU HTC NA VLASTNOSTI HYDROCHAR

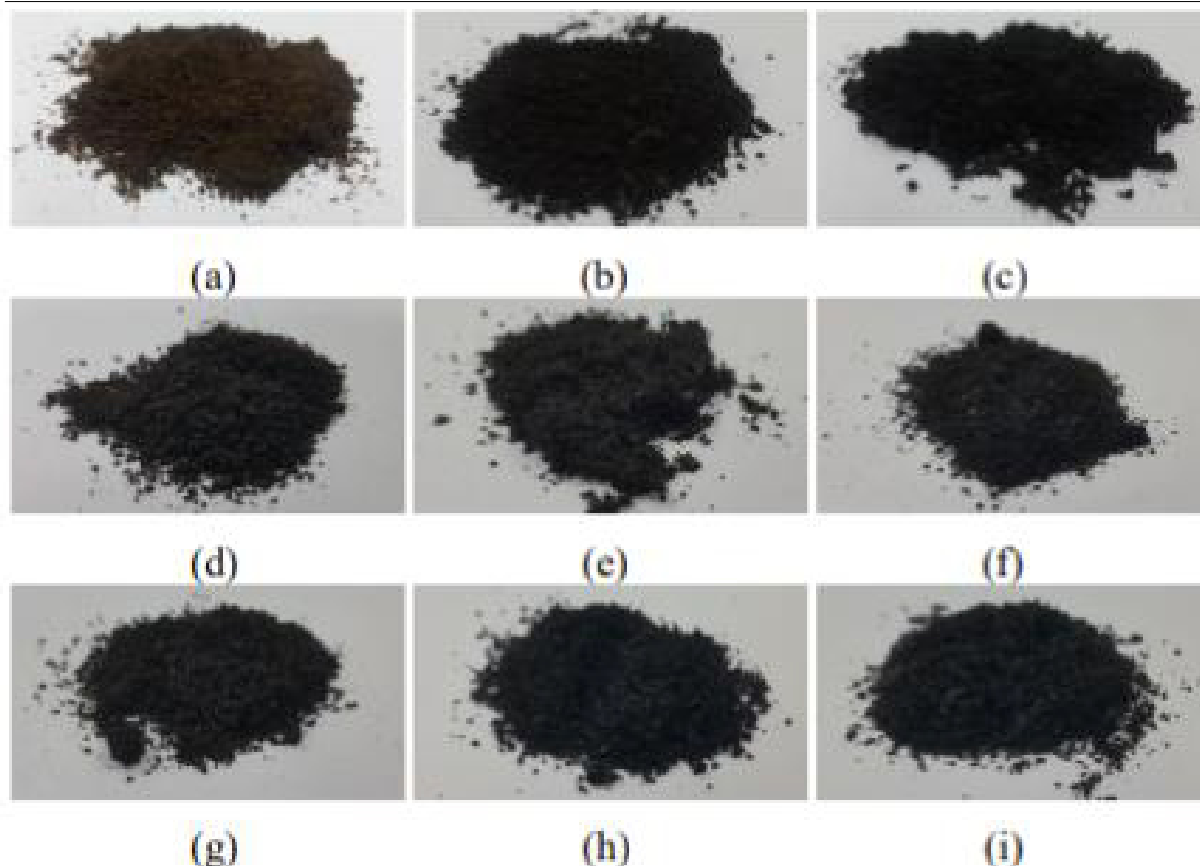
V základnej štruktúre tvorí biochar uhlík, vodík a kyslík, s nízkym množstvom prchavého uhlíka a vysokým množstvom viazaného uhlíka. Ibrahim a Akilli [5] naznačili, že tlak nemá žiadny zásadný vplyv na distribúciu produktu z HTC, keď sú podmienky v podkritickej alebo nadkritickej zóne. Pri silnejších podmienkach karbonizácie (vyššia teplota a dlhší čas) má hydrochar tendenciu byť tmavší ako vidno aj z obrázku 1.



Obr. 1. Farba kvapalných produktov HTC procesu pri rôznych teplotách a reakčných časoch [6]

Zvýšenie teploty a času karbonizácie viedlo k redukcii výťažku v dôsledku väčšieho celkového rozkladu biomasy alebo uhlíka prítomného v organickom odpade vo forme prchavých látok. Rastúca teplota a čas HTC majú tendenciu zvyšovať obsah fixovaného uhlíka a znižovať obsah prchavého uhlíka v hydrochar. HTC organických odpadov vedie k zvýšeniu obsahu uhlíka zo 45 % v organickom odpade na 58 – 64 % vo vzorkách hydrochar [6].

S rastúcim reakčným časom a teplotou rastie hydrofóbnosť biocharov [7]. Z obrázku 2 môžeme vidieť, že reakčná teplota a reakčný čas mierne vplyvajú aj na celkový vzhľad hydrochar.

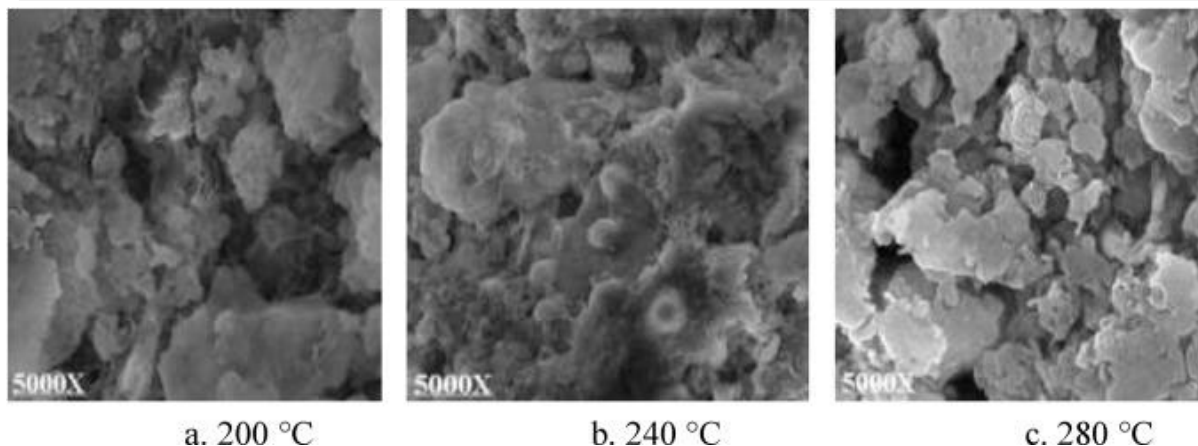


Obr. 2. Fyzický vzhľad hydrochar pri rôznych teplotách a reakčných časoch: (a) 180°C 1h, (b) 180°C 3h, (c) 180°C 6h, (d) 215°C 1h, (e) 180°C 3h, (f) 180°C 6h, (g) 250°C 1h, (h) 250°C 3h a (i) 250°C 6h [6]

Príliš vysoká teplota a vysoká rýchlosť zahrievania môžu zničiť jemnú pórovitú štruktúru hydrocharu, spôsobiť stratu vláknitej štruktúry povrchu, čo sa prejaví na jednej strane upchatím pórov a znížením celkovej plochy povrchu hydrocharu a na druhej strane sformovaním hladkého povrchu [7]. Vysoká rýchlosť ohrevu môže podporiť deštrukciu biomasy a inhibovať tvorbu hydrocharu. Mechanizmy ovplyvňujúce rýchlosť ohrevu však neboli podrobne objasnené. Všeobecne sa predpokladá, že pomalé zahrievanie by mohlo podporiť reakcie repolymerizácie, kondenzácie, oligomerizácie atď., a teda podporiť produkciu hydrochar [8]. Pre priemyselné aplikácie ako nízkonákladovéhoadsorpčného materiálu sú potrebné ďalšie aktivačné kroky pre rozvoj a otvorenie internej pórovitej štruktúry [9], kedy je hydrochar vystavený zvolenej teplote v prítomnosti aktivačného média [10].

Vplyv reakčnej teploty

Za primárny faktor určujúci tvar, priemer, distribúciu častíc, stupeň aromatizácieje považovaná reakčná teplota procesu [11]. Na obrázku 3 môžeme vidieť vplyv teploty procesu na povrch hydrocharu pripraveného z kravského hnoja zobrazený skenovacím elektrónovým mikroskopom. Zvýšenie teploty spôsobuje nárast veľkosti vytvorených mikropriestorov [12], čo je pripísané vyššej miere hydrolýzy a rozsiahlej polymerizácii pri vyšších teplotách.



Obr. 3. SEM (ScanningElectronMicroscopy - Skenovacia elektrónová mikroskopia) hydrochar pri rôznych teplotách. a) 200 °C, b) 240 °C, c) 280 °C[13]

Pri zvýšenej teplote má hydrochar tendenciu získať stabilné chemické zloženie[14]. Vyššia teplota vedie k rozsiahlej dehydratácii a nárastu miery kondenzácie a výsledkom je hydrochar s vysokou mierou aromatizácie. Energetický obsah a termostabilita hydrochar sa zlepšuje s rastúcou teplotou, naopak znižuje sa iónovovýmenná kapacita [15]. Pri vyšších teplotách je vysoká miera vytvárania plynných produktov a rozpadu kyslíkových skupín [16], ako aj OH skupín vo všetkých skúmaných materiáloch okrem lignínu kvôli jeho vysokým teplotným požiadavkám na hydrolýzu [17].

Vplyv doby zdržania

Doba zdržania zohráva dôležitú úlohu v miere reakcií a distribúcii typov produktov a ich kvalite. Dlhšia doba zdržania môže viesť k zníženiu výťažku hydrochar [18] [19]. Kantakanit a kol. [6] zistili, že so zvýšeným časom zdržania klesol obsah tuhých produktov. Počas prvej hodiny sa odstraňovali prchavé látky iba z povrchu. Pri dlhších reakčných časoch sa odstraňovali prchavé látky aj z vnútra častíc. Vysoká doba zdržania môže poskytnúť veľa kyslíkových funkčných skupín dokonca pri relatívne (1) nízkych teplotách počas dlhšej expozície a tak lepšej polymerizácii aromatických zhlukov na hydrochar, (2) vyššej koncentrácii substrátu vďaka vyššej miere hydrolýzy väčšieho množstva biomasy na gram vody a (3) vyššom obsahu lignínu vďaka dlhšej expozícii. Zároveň pri dlhšom čase zdržania v dôsledku intermolekulárnej dehydratácie/aldolovej kondenzácie sa kyslíkové funkčné skupiny premieňajú na stabilné skupiny s kyslíkom ako étery a chinóny[4]. Pri kratšej dobe zdržania sa získajú menej kondenzované produkty (s vyšším pomerom O/C a H/C) kvôli menšiemu rozsahu hydrolýzy a polymerizácie[12].

Zvýšenie doby zdržania v HTC procese sa na veľkosti povrchu a pórovitosti prejavuje pozitívne formovaním mikrosféricky tvarovaných častíc [20].

Vplyv katalyzátorov

Lynam a kol. [21][22] odporúčajú prídavok solí (napríklad chloridových) a kyselín na zlepšenie fyzikálno-chemických vlastností hydrochar a zníženie reakčného tlaku a teploty. Prídavky týchto zlúčenín katalyzujú degradáciu hemicelulózy a celulózy. Napriek tomu treba byť pri voľbe katalyzátora opatrný, nakoľko môžu spôsobiť jamkovanie reaktora[7]. Kyseliny (akrylová, citrónová)[11][23] a oxidačné činidlá (peroxid vodíka a soli - Fe₂O₃, ZnCl₂)[24] sa môžu použiť ako katalyzátory na zlepšenie dehydratácie a rozkladu, čo sa pripisuje zvýšeniu koncentrácie protónov vedúcej ku kyslej katalýze[11][25]. Všeobecne malé množstvá kyselín katalyzujú dehydratáciu a sú nápomocné pre nárast kyslíkových funkčných skupín v hydrochar, čo spôsobuje efektívnu chemickú aktiváciu [4].

Priaznivé synergické účinky zmesi rozpúšťadiel etanol-voda sa pozorovali na výťažok produktu a získavanie energie [26]. K podobným výsledkom prišli aj Li a kol. [27], ktorí navyše zistili, že zvýšenie pomeru etanol-voda by pomohlo znížiť obsah kyslíka v produkte.

Použitie rozpúšťadiel v HTC má niekoľko výhod. Po prvé, kritické body týchto organických rozpúšťadiel sú oveľa nižšie ako voda, a preto môžu depolymerizovať biomasu pri miernejších teplotných a tlakových podmienkach [28]. Po druhé, organické rozpúšťadlá by mohli ľahšie rozpúšťať skvapalnené produkty s vysokou molekulovou hmotnosťou ako pri použití čistej vody v dôsledku nižších dielektrických konštánt [26]. Po tretie, polárne rozpúšťadlá (napr. etanol a metanol) môžu poskytnúť aktívny vodík a uľahčiť reakcie voľných radikálov a dehydratáciu [29]. Takto vyrobený produkt by mal nižší obsah kyslíka. Použitie etanolu alebo metanolu môže premeniť kyslé zložky na estery prostredníctvom esterifikačnej reakcie, a teda zvýšiť kvalitu suroviny [29]. Toto zlepšenie možno pripísať kombinovaným iónovým, polárnym neiónovým reakciám a reakciám s voľnými radikálmi. Najväčšími prekážkami sú však priemyselná implementácia a regenerácia a recyklácia rozpúšťadiel, čo si vyžaduje ďalšie overovanie a skúmanie [8].

ZÁVER

Hydrochar je veľmi perspektívny materiál, ktorý môže slúžiť napríklad ako obnoviteľný zdroj energie alebo adsorpčný materiál priateľský k životnému prostrediu. Možnosti spôsobu použitia hydrochar sú významne limitované výslednými vlastnosťami hydrochar - ako sú výťažok, výhrevnosť, plocha povrchu či pórovitosť. Tieto vlastnosti sú silne ovplyvnené voľbou zdroja mokrej biomasy a podmienok procesu, prvom rade reakčnou teplotou, ktorú možno zvoliť nižšiu použitím vhodného katalyzátora, a ďalej reakčným časom. V každej z týchto oblastí definovania hydrocharu sú však potrebné ďalšie výskumy.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Bentsen, N.S., Felby, C., 2010. Technical potentials of biomass for energy services from current agriculture and forestry in selected countries in Europe. *The Americas and Asia forest & landscape working papers*, p.31.
- [2] Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., et al., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, process and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2:71-106
- [3] Brewer, C.E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J.A., Brown, R.C., 2009. Charakterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ Prog Sustain Energy*, 28:386-96
- [4] Zhang, S., Zhu, X., Zhou, S., Shang, H., Luo, J., Tsang, D.C.W., 2019. Hydrothermal carbonization for hydrochar production and its application. *Biochar from biomass and waste*. Chapter 15, Pages 275-294.
- [5] Ibrahim, A.B.A., Akilli, H., 2019. Supercritical water gasification of wastewater sludge for hydrogen production. [International Journal of Hydrogen Energy, Volume 44, Issue 21](#), 23 April 2019, Pages 10328-10349
- [6] Kantakanit, P., Tippayawong, N., Koonaphapdeelert, S., Pattiya, A., 2018. Hydrochar Generation from Hydrothermal Carbonization of Organic Wastes, in: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, 159, 12001
- [7] Kambo, H.S., Dutta, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sustain. Energy rev.* 45, 359-378
- [8] Liu, H., Basar, I.A., Nzihou, A., Eskicioglu, C., 2021a. Hydrochar derived from municipal sludge through hydrothermal processing: A critical review on its formation, characterization, and valorization. *Water Research* 199, 117186.

- [9] Gratuito MKB, Panyathanmaport T, Chumnanklang RA, Sirinuntawittaya N, Dutta A., 2008. Production of activated carbon from coconut shell: optimization using response surface methodology. *Bioresour Technol*, 99:4887-95
- [10] Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L., Fan, M., Daugaard, D., Brown, R., 2004a. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chem Eng*, 105:53-9.
- [11] Titirici, M.-M., White, R.J., Falco, C., Sevilla, M., 2012. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy Environ Sci*, 5:6796-822.
- [12] Sevilla, M., Fuertes, A.B., 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon N.Y.* 47, 2281-2289.
- [13] Wu, K., Gao, Y., Zhu, G., Zhu, J., Yuan, Q., Chen, Y., Cai, M., 2017. Characterization of dairy manure hydrochar and aqueous phase products generated by hydrothermal carbonization at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 127,s. 335-342.
- [14] Liu, F., Yu, R., Guo, M., 2017. Hydrothermal carbonization of forestry residues: influence of reaction temperature on holocellulose-derived hydrochar properties. *J. Mater. Sci.* 52, 1736-1746.
- [15] Kang, S, Li, X., Fan, J., Chang, J., 2012. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose and wood meal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 9023-9031.
- [16] Jain, A., Balasubramanian, R., Srinivasan, M.P., 2015. Tuning hydrochar properties for enhanced mesopore development in activated carbon by hydrothermal carbonization. *Microporous Mesoporous Mater.* 203, 178-185.
- [17] Dinjus, E., Kruse, A., Troeger, N., 2011. Hydrothermal Carbonization-1. Influence of lignin in lignocelluloses. *Chem. Eng. Technol.* 34, 2037-2043.
- [18] He, C., Giannis, A., Wang, J.-Y., 2013. Conversion of Sewage Sludge to Clean Solid Fuel Using Hydrothermal Carbonization: Hydrochar Fuel Characteristics and Combustion Behavior. *Applied Energy*, 111, 257-266.
- [19] Hoekman, S.K., Broch, A., Robbins, C., Zielinska, B., Felix, L., 2012 Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Convers. Bioref.* 3 (2), 113–126.
- [20] Gao, Y., Wang, X., Wang, J., Li, X., Cheng, J., Yang, H., 2013. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. *Energy*, 58:376 – 83.
- [21] Lynam, J.G., Coronilla, C.J., Yan, W., Reza, M.T., Vasquez, V.R., 2011. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol*, 102:6192-9.
- [22] Lynam, J.G., Toufig Reza, M., Vasquez, V.R., Coronella, C.J., 2012. Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 99:271-3.
- [23] Demir-Cakan, R., Baccile, N., Antonietti, M., Titirici, M.-M., 2009. Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. *Chem Mater.* 21, 484-490.
- [24] Jain, A., Jayaraman, S., Balasubramanian, R., Srinivasan, M., 2014. Hydrothermal pre-treatment for mesoporous carbon synthesis: enhancement of chemical activation. *J. Mater. Chem. A* 2, 520-528.
- [25] Funke, A., Ziegler, F., 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod Biorefining*, 4:160-77.
- [26] Lai, F.Y., Chang, Y.C., Huang, H.J., Wu, G.Q., Xiong, J.B., Pan, Z.Q., Zhou, C.F., 2018. Liquefaction of sewage sludge in ethanol-water mixed solvents for bio-oil and biochar products. *Energy*, 148, pp. 629-641.

- [27] Li, H., Yuan, X., Zeng, G., Huang, D., Huang, H., Tong, J., You, Q., Zhang, J., Zhou, M., 2010. The formation of bio-oil from sludge by deoxy-liquefaction in supercritical ethanol. *Bioresour. Technol.*, 101, pp. 2860-2866.
- [28] Perkins, G., Batalha, N., Kumar, A., Bhaskar, T., Konarova, M., 2019. Recent advances in liquefaction technologies for production of liquid hydrocarbon fuels from biomass and carbonaceous wastes. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 115, 109400.
- [29] Huang, H.J., Yuan, X.Z., Li, B.T., Xiao, Y.D., Zeng, G.M., 2014. Thermochemical liquefaction characteristics of sewage sludge in different organic solvents. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 109, pp. 176-184.