

## Különböző pirolízis technológiából származó bioszenek

### Lassú (alacsony hőfokú:<math><500^{\circ}\text{C}</math>) pirolízisből származó bioszenek

Szokásos biomassza alapanyagból lassú pirolízissel gyártott bioszenek széntartalma nagyobb, hidrogéntartalma pedig kisebb, a hidrotermális pirolízissel gyártott termékhez képest. Libra et al, (2011) szerint a száraz pirolízis eredményeként általában a biomassza széntartalmának 50%-a marad a bioszénben. A bioszén összetétele függ az alapanyagtól, a pirolízis hőmérséklettől és a reakció időtartamától.

Chan KY és Xu ZH, (2009) vizsgálatai szerint száraz pirolízissel gyártott bioszén tápanyagmegkötő-képessége nagyon változó. Shinogi, (2004) rámutatott arra, hogy a pirolízis hőmérséklet növekedésével (250–800 °C) a lakossági szennyvíziszap P tartalma a száraz bioszénben koncentrációdik, de a növények által felvehető foszfortartalom több mint 90%-a lecsökkent. Libra et al, (2011) vizsgálatai arra mutattak rá, hogy lassú pirolízissel szennyvíziszapból gyártott bioszén pH-ja 9,9, ugyanakkor a kationcserélő-képessége és meszező hatása szintén nagy. Alacsony hőfokon száraz pirolízissel gyártott szennyvíziszap bioszén erőteljesen stimulálja a cherry paradicsom növekedését (Hossain et al, 2010). A lassú pirolízissel gyártott bioszenek nehézfém tartalmát illetően Libra et al, (2011) áttekintő tanulmánya rámutatott arra, hogy bár az állati eredetű hulladék- és a szennyvíziszap alapú bioszenek tartalmazznak nehézfémeket, koncentrációjuk sokkal kisebb a kommunális szilárd hulladék alapanyagú bioszén termékekhez képest. Néhány további kísérleti eredmény arra mutatott rá, hogy a faalapú bioszenek toxikus fémtartalma nem lépte át az EBC, 2012 által meghatározott határértékeket, kivéve a Zn tartalmat, amely minden bioszén esetén túllépte. Bridle et al, (1990) bebizonyította, hogy szennyvíziszapból lassú pirolízissel 450 °C-on gyártott bioszén PCB tartalma 75%-a az alapanyag eredeti PCB tartalmának, míg a hexaklorobenzén tartalom az eredeti tartalom 85%-a. További szerzők (Lutz et al, 2000) szintén rámutattak arra, hogy lassú pirolízis során a szennyvízre jellemző szerves szennyezőanyag tartalom nagymértékben lecsökken a bioszénben. Granatstein et al, (2009) szerint, az általa vizsgált lassú pirolízissel gyártott bioszenek dioxin koncentrációja nem lépte túl a háttér-koncentrációt, míg PAH tartalma alacsony volt. M. Jouiad et al, 2014 lassú pirolízis alkalmazásával, hasonló körülmények között, két különböző növényi biomasszából (tropikus takarmány fű és datolya pálmalevél) gyártott bioszén tulajdonságait vizsgálta. Az eredmények rámutattak arra, hogy a hasonló körülmények ellenére, mindkét bioszén nagyban különbözik egymástól. A fűalapú bioszén kötött széntartalma 56,6%, illóanyag tartalma 11,8%, hamutartalma pedig 28,8 %, míg a pálma alapú bioszén kötött széntartalma 45%, illóanyag tartalma 43,2%, hamutartalma csak 7,1 %. A két bioszén pH-ja azonos (9,6), ugyanakkor mindkét bioszén esetén a pirolízis eredményeként nő a széntartalom, míg a hidrogén, oxigén és kéntartalom csökken. Mindkét bioszén H/C aránya hasonló (0,46 a fű és 0,49 a pálmalevél esetén). Az O/C arány a fűalapú bioszénben 0,11, a pálmalevél alapú bioszén esetén 0,32. A (O + N)/C arány pedig 0,12 a fűalapú és 0,49 a pálmalevél alapú bioszén esetén. A BET felszíni felület nagyobb a fűalapú bioszén esetén (16,78 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), a pálmalevél alapú bioszénhez képest (1,99 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Ezt támasztják alá a SEM elektron mi

kroszkópos felvételek is, melyek szerint a fűalapú bioszén pórusainak átlagátmérője kisebb, a pálmalevél alapú bioszén pórusaihoz képest.

### **Gyors pirolízisből származó bioszenek**

A gyors pirolízis során oxigénhiányos környezetben nagyon rövid időtartam alatt (<1 s) történik a biomassza felhevítése 400-700°C-ra. A gyors hevítés érdekében a biomassza alapanyag szemcseméretét előzőleg általában 2 mm alá csökkentik. A gyors pirolízisből származó bioszén fizikai és kémiai tulajdonságai különböznek a lassú pirolízissel gyártott bioszénhez képest, ezért különböző hatást gyakorolnak a talajra (Brewer, et al., 2009). Brunn, E.W. 2011 gyors és lassú pirolízissel gyártott búzaszalma bioszén hatását vizsgálta homokos vályogtalajra. 10% gyors pirolízisből gyártott búzaszalma bioszén 32%-al növelte a homokos vályogtalaj víztartó képességét, míg a lassú pirolízisből származó bioszén alkalmazása során csak enyhe növekedés volt észlelhető. Ugyanakkor, a gyors pirolízisből származó bioszén nagy mennyiségű nitrogént kötött meg a talajban, valamint nagyobb mennyiségben tartalmazott mobilis szénkomponenseket, mint a lassú pirolízissel termelt bioszén. Brunn, E.W. (2011) vizsgálatai szerint a gyors pirolízissel gyártott búzaszalma bioszén pH-ja 6,8 -7,1 között, felszíni BET felület: 1,6-2,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, C/N arány 38-49, hamutartalom 158- 279 g/kg, C tartalom: 452-504 g/kg, H: 27-47 g/kg; N: 10,8-12,6 g/kg között változik a hőmérséklet függvényében.

S.C. Peterson et al, 2013 gyors pirolízissel vesszőkölesből gyártott bioszén tulajdonságait vetette össze lassú pirolízissel termelt kukoricaszár bioszén tulajdonságaival. A bioszén mintákat golyósmalomban őrlték meg vizsgálat előtt. A két bioszén széntartalma hasonló volt. A vizsgálat alapján a vesszőköles bioszén oxigéntartalma nagyobb, mint a lassú pirolízissel gyártott kukoricaszár bioszéné. Ugyanakkor, a gyors pirolízis lényegesen nagyobb hamutartalmat eredményezett, mint a lassú pirolízis. Bár a lassú pirolízis során keletkezett kukoricaszár bioszén teljes felszíni felülete nagyobb, mint a gyors pirolízis során keletkezett vesszőköles bioszéné, a vesszőköles bioszén mikropórusainak felszíni felülete nagyobb. Ennek köszönhető a gyors pirolízissel keletkezett köles bioszén nagyobb vízabszorpciós- és víztartó - képességgel rendelkezik.

### **Elgázosításból származó termékek**

Az elgázosítással keletkezett bioszenek magas hőfokon (700 – 1000 °C) keletkeznek, oxigénhiányos környezetben, melynek eredményeként a termék széntartalma kevesebb a pirolízissel termelt bioszénhez képest, bár a szénforma stabilabb (Brewer et al, 2009). Az elgázosításból származó szilárd termék policiklikus aromás szénhidrogén (PAH) tartalma miatt, amely nagyon változó (15-33 mg/kg,), a termék talajra alkalmazása kérdéses (Wiedner et al, 2013). Brewer et al (2009) és Schimmelpfennig et al (2012) tanulmányai alapján főleg a fa gázosításából származó bioszenek PAH tartalma nagy. Veronika Hansen et al (2014) fa és szalma alapanyag gázosításából keletkezett bioszenek tulajdonságait és alkalmasságát vizsgálta talajjavításra. A vizsgálat szerint az eredeti faalapanyag széntartalmának 4% és a szalmaalapanyag 10%-a maradt meg a bioszén frakcióban. Az elgázosítás során csökkent a H/C és O/C arány a bioszénben az eredeti alapanyaghoz képest, ugyanakkor a faalapanyagú bioszén aromás szénhidrogéntartalma (PAH) 0,69 mg/kg, míg a szalma alapú bioszéné 5 mg/kg. A szalma alapú bioszén szemcseösszetétele finom por, míg a faalapú bioszén kis és

nagy szemcséjű (1 cm) részecskékből áll. A faalapú bioszén fajlagos felülete és pórustérfogata nagyobb, mint a szalma alapú bioszéné, ami a szemcseméretnek köszönhető, mivel a fajlagos felület és a pórusok átmérője kétszeresére nő a 0,5 mm-nél nagyobb részecskék esetén.

### **Flash karbonizációból származó bioszén**

Bár a flash karbonizáció is gyors pirolízis, Demirbas et al, (2002) szerint a flash karbonizáció során a hevítési sebesség nagyobb a gyors pirolízishez képest. A flash karbonizáció során a tartózkodási idő valamelyest rövidebb, ezért a keletkezett termék tulajdonságai különbözhetnek a gyors pirolízissel gyártott bioszéntől. A flash karbonizáció során keletkezett bioszén azonban egyértelműen különbözik a lassú pirolízis során gyártotttól. Butnan et al, (2015) tanulmánya alapján az eucalyptus fahulladékból flash karbonizációval keletkezett bioszén kötött széntartalma, hamutartalma és a hamuban kimutatott ásványoxidok koncentrációja nagyobb, mint ugyanabból az alapanyagból lassú pirolízissel gyártott bioszéné, de illékony anyag tartalma kisebb. A hamuban kimutatott növényi makro-tápanyagok közül a flash karbonizációval keletkezett bioszén Ca és K tartalma a legnagyobb. Részben a nagy hamutartalom miatt, Butnan et al (2015) vizsgálatai szerint a flash karbonizációs bioszén pH-ja nagyobb (pH: 8,92), mint a lassú pirolízissel gyártott bioszén pH-ja (pH: 6,52). Flash karbonizáció során, általában az eredeti biomassa széntartalmának 65%-a marad meg a bioszénben. Antal et al, (2003) rámutatott arra, hogy a szennyvíziszap flash karbonizációja során az alacsony olvadásponttal rendelkező nehézfémek, mint például a Hg, Cd és Se kioldódnak a reaktorból, míg a magas forrásponttal rendelkező nehézfémek (Pb, Cd, Ni, Cu, Zn és Sr) a karbonizált anyagban maradnak. Ennek ellenére Yoshida et al, (2009) vizsgálatai szerint bioszolid alapú bioszénnek fémkoncentrációja lényegesen kisebb, mint a bioszolidokra előírt határérték, tehát a lehetővé teszi a karbonizált szennyvíziszap talajra alkalmazását.

### **Hidrotermális karbonizációval gyártott bioszén (Hydrothermal carbonization- HTC).**

A pirolízis terméke általában szilárd és folyékony anyag, valamint gáz fázis. A hidrotermális karbonizáció során a termelt szilárd anyag és az oldható szerves vegyületek aránya nagyobb, mint a száraz pirolízis során, ugyanakkor kevesebb gáz termelődik, ami főleg CO<sub>2</sub>-ből áll (Funke et al, 2009). A HTC szén hasznosításával foglalkozó kutatások még kezdeti fázisban vannak. Néhány kutató a HTC szén talajjavító és toxikus fém immobilizáló képességét vizsgálta (Abel et al., 2013; Wagner and Kaupenjohann, 2014), ugyanakkor foglalkoztak a HTC bioszén környezeti hatásaival, valamint mezőgazdasági alkalmazásukat (Gajic and Koch, 2012; Busch et al., 2013; Bargmann et al., 2013). D. Kalderis et al, (2014) a rizshéj alapú HTC bioszén tulajdonságait tanulmányozta.

A HTC szilárd termék összetétele és szerkezete nagyban különbözik a száraz pirolízis által termelt bioszéntől (Libra et al, 2011). A HTC termék kémiai szerkezete nagyon hasonlít a faszén szerkezetéhez, a kémiai kötések típusát, mennyiségét, valamint az elemösszetételt illetően (Sugimoto Y et al, 1997). Hasonlóan a száraz pirolízissel előállított bioszénhez, a hidrotermális pirolízissel gyártott termék H/C és O/C aránya kisebb, mint az alapanyagé, ami a dehidratáció és dekarboxiláció során termelt H<sub>2</sub>O és CO<sub>2</sub>-nak tulajdonítható. Ezzel szemben a HTC termékben a H/C és O/C aránya hasonló a természetes szénben mért arányhoz (van Krevelen DW. 1993), ami nagyobb, mint a száraz pirolízissel gyártott termék esetén (Friedl A et al, 2005). Ugyanakkor, Libra et al, (2011) kimutatták, hogy állati eredetű és biomassa

eredetű alapanyag esetén a HTC termék elem-összetételének aránya hasonló, bár általában a termékek jellemzői különbözőek. Annak ellenére, hogy mindkét folyamatból származó termék tartalmaz aromás szerkezeteket, elrendezésük különböző. Libra et al, (2011) szerint ez azzal magyarázható, hogy a hidrolízis során az anyag fizikai szerkezete teljesen szétesik, míg a száraz pirolízis esetén nem. Hidrotermális körülmények alatt a termék részei szinte teljes egészében folyékony fázisban maradnak, kis mobilitással rendelkeznek. A szilárd fázis többnyire újra-kondenzációs reakciók során alakul ki (Sevilla et al, 2009), ezért különbözik a száraz pirolízis termékétől. Növényi hulladékból származó HTC termékek pH-ja savas ( $\text{pH} < 5$ ) (Fuertes A et al, 2010), ami befolyásolhatja a tápanyagszorbció-képességét, elsősorban a foszforét. Libra et al, (2011) szerint a HTC termék esetén a vízoldható elemek kioldása jelentős lehet. Mivel a HTC termék kevesebb aromás szerkezetet tartalmaz és több labilis szénfajtát, valószínű, hogy gyorsabban bomlik le a talajban, mint a száraz pirolízisből származó bioszén, de lassabban, mint a nem karbonizált anyag.

Matthew D. Huff et al, (2014) vizsgálatai alapján a fenyőfahulladék, mogyoróhéj és bambusz biomassza alapú HTC bioszenek kationcserélő-képessége nagyobb, mint a vizsgált referencia talajé. A nagy CEC érték koreláható a HTC bioszénben kimutatott oxigén tartalmú funkcionális csoportok mennyiségével, melyet az O:C arány jelez. Ugyanakkor a Matthew D. Huff et al, (2014) által vizsgált HTC bioszenek CEC értéke sokkal nagyobb volt, mint ugyanabból a biomasszából lassú pirolízissel gyártott bioszén CEC értéke.

Wiedner et al, (2013) tanulmánya szerint mezőgazdasági hulladékból készült hidrotermális bioszén aromás vegyülettartalma kisebb, mint a pirolízissel gyártott bioszéné, ugyanakkor a PAH és a dioxin tartalom az EBC 2012 által javasolt határérték alatt van. Wiedner et al, (2012) által vizsgált HTC termékek pH-ja 3,78 -5,78 között, míg az elektromos vezetőképesség  $203\text{-}2620 \text{ mS cm}^{-1}$  között ingadozik. A hamutartalom az alapanyagtól függően 46 és 513 g/kg között, míg az összes szerves széntartalom (TOC) 298 (szennyvíziszap) és 650 g/kg (ételmaradék) közötti.

## Hivatkozások

Abel, S., Peters, A., Trinks, S., Schonsky, H., Facklam, M., and Wessolek, G. 2013 Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil, *Geoderma*, 202–203, 183–191

Antal MJ, Gronli M. 2003 The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42(8), 1619–1640.

Bargmann, I., Rillig, M. C., Buss, W., Kruse, A., and Kuecke, M. 2013 Hydrochar and biochar effects on Germination of Spring Barley, *J. Agron. Crop Sci.*, 199, 360–373.

Brewer CE, Schmidt-Rohr K, Satrio JA, Brown RC. 2009 Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ Prog Sustain Energy* 28(3), pages 386–396

Bridle, T., Hammerton, I. and Hertle, C. (1990), Control of Heavy Metals and Organochlorines Using The Oil from Sludge Process, *Water Science Technology*, Vol 22 (12), pp 249-258

Bruun, Esben W. 2011. Application of Fast Pyrolysis Biochar to a Loamy soil, Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration, Risø-PhD-78 (EN), ISBN 978-87-550-39100  
[http://orbit.dtu.dk/fedora/objects/orbit:86021/datastreams/file\\_5577195/content](http://orbit.dtu.dk/fedora/objects/orbit:86021/datastreams/file_5577195/content)

Busch, D., Stark, A., Kammann, C. I., and Glaser, B. 2013 Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis, *Ecotox. Environ. Safe*, 97, 59–66.

Butnan Somchai, Deenik Jonathan L., Toomsan Banyong, Antal Michael J., Vityakon Patma 2015. Biochar characteristics and application rates affecting corn growth and properties of soils contrasting in texture and mineralogy, *Geoderma* 237–238 (2015) 105–116

Chan, K.Y., Xu, Z.H., 2009. Biochar – nutrient properties and their enhancement. In: Lehman, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London, UK, pp. 67–84.

Demirbas, A., & Arin, G. 2002. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5), 471-482, <http://carbonneutraleconomies.wikispaces.com/file/view/pyrolysis.pdf>

EBC, 2012. European Biochar Certificate – Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. European Biochar Foundation, Arbaz, Switzerland, <http://www.european-biochar.org/biochar/media/doc/ebc-guidelines.pdf>, Version 4.8 of 13<sup>th</sup> December 2013 (accessed on 25.11.14).

Friedl A, Padouvas E, Rotter H, Varmuza K. 2005. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Anal. Chim. Acta*. 544, 191–198.

Fuertes A, Arbestain M, Sevilla M *et al.* (2010). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Aust. J. Soil Res.* 48(7), 618–626

Funke A, Ziegler F. 2009. Hydrothermal carbonization of biomass: a literature survey focusing on its technical application and prospects. Presented at: *17th European Biomass Conference and Exhibition*. Hamburg, Germany, 1037–1050

Gajić, A. and Koch, H.-J. 2012 Sugar beet (*Beta vulgaris* L.) growth reduction caused by hydrochar is related to nitrogen supply, *J. Environ. Qual.*, 41, 1067–1075, 2012.

Granatstein, D., C. Kruger, H.P. Collins, M. Garcia-Perez, and J. Yoder. 2009. Use of biochar from the pyrolysis of waste organic material as a soil amendment. Center for Sustaining Agric. Nat. Res. Washington State University, Wenatchee, WA. WSDA Interagency Agreement. C0800248. (<http://www.ecy.wa.gov/pubs/0907062.pdf>).

Hossain M, Strezov V, Chan K, Nelson P. 2010. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere* 78(9), 1167–1171

<http://www.biomedsearch.com/article/Characterisation-evaluation-biochars-their-application/241179270.html>

Kalderis D., Kotti M. S., Méndez A., and Gascó G., 2014 Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk, *Solid Earth*, 5, 477–483. doi:10.5194/se-5-477-2014

Libra Judy A, Kyoung S Ro, Claudia Kammann, Axel Funke, Nicole D Berge York Neubauer, Maria-Magdalena Titirici, Christoph Fühner, Oliver Bens, Jürgen Kern & Karl-Heinz Emmerich 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis, Review, *Biofuels* (2011) ISSN 1759-7269 2(1), 89–124

Lutz H, Romeiro GA, Damasceno RN, Kutubuddin M, Bayer E. 2000. Low temperature conversion of some Brazilian municipal and industrial sludges. *Bioresour. Technol.* 74(2), 103–107.

Matthew D. Huff, Sandeep Kumar, James W. Lee, 2014. Comparative analysis of pinewood, peanut shell, and bamboo biomass derived biochars produced via hydrothermal conversion and pyrolysis, *Journal of Environmental Management* 146, 303-308

Schimmelpfennig S, B. Glaser, 2012 One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars, *J Environ Qual.* 41(4):1001-1013. doi: 10.2134/jeq2011.0146.

Sevilla M, Fuertes A. 2009. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chem–Eur. J.* 15(16), 4195–4203 (2009).

Shinogi Y. 2004. Nutrient leaching from carbon products of sludge. *ASAE/CSAE Annual International Meeting*. Ottawa, ON, Canada, Paper Number 044063.

Steven C. Peterson, Michael Appell, Michael A. Jackson, Akwasi A. Boateng 2013. Comparing Corn Stover and Switchgrass Biochar: Characterization and Sorption Properties, *Journal of Agricultural Science*; Vol. 5, No. 1; 2013 ISSN 1916-9752 E-ISSN 1916-9760 Published by Canadian Center of Science and Education

Sugimoto Y, Miki Y. Chemical structure of artificial coals obtained from cellulose, wood and peat. *Proceedings of the 9th International Conference on Coal Science ICCS '97*. Ziegler A, van Heek KH, Klein J, Wanzl W (Eds). 1, 187–190 (1997).

Van Krevelen DW. 1993 *Coal: Typology – Physics– Chemistry – Constitution* (3rd Edition). Elsevier, Amsterdam 837–846

Veronika Hansen, Dorette Muller, Jesper Ahrenfeldt, Jens Kai Holm, Ulrik Birk Henriksen, Henrik Hauggaard-Nielsen 2014 Gasification biochar as a valuable by-product for carbon

sequestration and soil amendment, *Biomass and Bioenergy*,  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.10.013>

Wagner, A. and Kaupenjohann, M. 2014 Suitability of biochars (pyroand hydrochars) for metal immobilization on former sewagefield soils, *Eur. J. Soil Sci.*, 65, 139–148, 2014.

Wiedner K, Rumpel C, Steiner C, Pozzi A, Maas R, Glaser B. 2013 Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal carbonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale. *Biomass Bioenergy* 59:264-278.

Yoshida T, Antal M. 2009 Sewage sludge carbonization for Terra preta applications. *Energ. Fuels*. 23, 5454–5459.

