

Pyrolysis conditions and physico-chemical properties of plant-based biochar

Warunki pirolizy a właściwości fizyczno-chemiczne biowęgla pochodzenia roślinnego

DOI: 10.15199/62.2024.4.10

Beech and oak wood chips and wheat straw were pyrolyzed at 600 or 900°C. Nitrogen adsorption isotherms were detd. for the obtained biochars. The BET and QSDFT methods were used to det. the porosity parameters (sp. surface area, vol. and pore width). As the pyrolysis temp. increased, the sp. surface area of biochars increased significantly, regardless of the adsorption model used (BET or QSDFT). The obtained biochars were dominated by micropores (0.6–1.8 nm) and specific surface areas (BET method) was ranging from 267 to 578 m²/g. Anal. of the properties of biochars showed that the results obtained using these measurement methods differed.

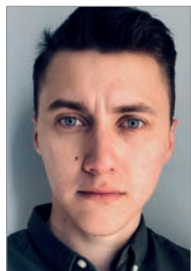
Keywords: biochar, pyrolysis, feed additive, specific surface area, pore size

Biowęgiel (BC) od 2013 r. jest legalnym dodatkiem paszowym na terenie Unii Europejskiej. W dostępnej literaturze są przykłady badań dotyczących wykorzystania BC w żywieniu zwierząt, ale brak dokładnej charakterystyki zastosowanych biowęgla, obejmującej takie parametry, jak powierzchnia właściwa i wielkość porów, kluczowych, biorąc pod uwagę mechanizm wiązania toksyn przez BC. Przedstawiono charakterystyki BC otrzymanych ze słomy pszennej (SP) i zrębków drewna bukowo-dębowego (DBD). BC zostały wytworzone w procesie pirolizy w temp. 600°C i 900°C. W biowęglach uzyskanych ze słomy pszennej oraz zrębków drewna bukowo-dębowego dominowały pory o szerokości 0,6–1,8 nm (adsorbenty mikroporowate), a powierzchnia właściwa (metoda BET) wynosiła 267–578 m²/g.

Słowa kluczowe: biowęgiel, piroliza, dodatek paszowy, powierzchnia właściwa, wielkość porów

Współczesna produkcja drobiarska stawia przed przemysłem paszowym wiele wyzwań związanych zarówno z aspektami żywieniowymi, zdrowotnymi, jak i dobrostanowymi. Szczególnie produkcja kurcząt rzeźnych może napotykać na wyzwania, takie jak oporność na choroby, problemy z reprodukcją oraz problemy środowiskowe, a zmniejszająca się produktywność może prowadzić do strat ekonomicznych. Niezwykle istotne jest wykorzystanie innowacyjnych dodatków paszowych wspomagających zdrowie ptaków, minimalizujących ryzyko zakażeń, a co za tym idzie ograniczających potencjalne stosowanie antybiotyków.

Biowęgiel (BC) jest właśnie tego typu dodatkiem, którego pierwsze próby wykorzystania sięgają XIX w., kiedy to stosowano go w żywieniu zwierząt hodowlanych w celu poprawy zdrowia i profilaktyki chorób. Dzięki swoim fizyczno-chemicznym właściwościom biowęgiel znalazł również zastosowanie w medycynie weterynaryjnej do terapii zatruc toksynami roślinnymi, mikotoksynami i pestycydami. Oprócz działania detoksykacyjnego BC wykazuje także aktywność antybakteryjną i przeciw pasożytniczą¹⁾. BC to produkt uzyskany z biomasy, pochodzącej najczęściej z przemysłu rolnego, przetwórstwa owocowo-warzywnego i produkcji tartacznej, a substratem do jego produkcji mogą



Lek. wet. Błażej WOLAŃSKI (ORCID: 0009-0008-6435-6184) w roku 2024 ukończył studia na Wydziale Medycyny Weterynaryjnej Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Od października 2023 r. jest stypendystą programu OPUS-24 „Biowęgiel w diecie kur niosek a ekspresja genów i białek wpływających na budowę i własności fizyczno-chemiczne jaj”, który uzyskał finansowanie z Narodowego Centrum Nauki na podstawie umowy UMO-2022/47/B/NZ9/02182 z dn. 01.08.2023 r. Specjalność – prewencja weteryjna oraz dobrostan zwierząt gospodarskich.



Dr inż. Kacper ŚWIECHOWSKI (ORCID: 0000-0002-9817-6324) w roku 2018 ukończył studia z zakresu odnawialnych źródeł energii i gospodarki odpadami na Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu. W 2022 r. uzyskał stopień doktora nauk w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Od 2022 r. pracuje na stanowisku adiunkta w Katedrze Biogospodarki Stosowanej macierzystej uczelni. Specjalność – biologiczne i termiczne przetwarzanie odpadów i biomasy.

* Adres do korespondencji:

Katedra Higieny Środowiska i Dobrostanu Zwierząt, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. C.K. Norwida 25, 50-375 Wrocław, e-mail: blazej.wolanski@upwr.edu.pl

być bioodpady poprodukcyjne, takie jak zrębki drewna, obierki, skórki, łupiny i obornik. W czasie produkcji substrat poddawany jest procesowi pirolizy w atmosferze ubogiej w tlen, w wyniku czego powstają biowęgiel, bioolej oraz gazy pirolityczne. W zależności od temperatury i szybkości ogrzewania proces pirolizy można podzielić na pirolizę szybką i wolną, a poprzez sterowanie parametrami procesu (temperatura, czas, szybkość ogrzewania) można uzyskiwać różne ilości produktów (gaz, olej, biowęgiel). Poza zmianą ilościową otrzymanych produktów zmieniają się także parametry fizyczno-chemiczne samego BC. Gdy głównym celem produkcji jest biowęgiel, to najczęściej stosowana jest powolna piroliza w zakresie temp. 300–700°C i przy czasie trwania 60–240 min²⁾.

W rozporządzeniu³⁾ w części C zatytułowanej „Wykaz materiałów paszowych” pod numerem 7.13.1 znajduje się „Węgiel roślinny [węgiel drzewny]” zdefiniowany jako produkt uzyskiwany przez karbonizację organicznego materiału roślinnego. W świetle tego przepisu tylko biowęgiel, który został wytworzony z materiału roślinnego może być stosowany jako materiał paszowy w UE. Dlatego obecnie możliwe jest stosowanie biowęgla w żywieniu zwierząt gospodarskich.

W dostępnej literaturze jest wiele przykładów badań dotyczących wykorzystania BC w żywieniu zwierząt, także drobiu, ale brakuje w nich dokładnej charakterystyki zastosowanych biowęgla, obejmującej takie parametry, jak powierzchnia właściwa i wielkość porów, które są kluczowe, biorąc pod uwagę mechanizm wiązania toksyn przez BC. Przykładowo Hien i współpracownicy⁴⁾ w badaniach nad zastosowaniem biowęgla jako dodatku paszowego w celu poprawy wydajności wzrostu kurcząt skupili się tylko na analizie wybranych parametrów chemicznych, takich jak procentowa zawartość kilku pierwiastków chemicznych bez analizy właściwości fizycznych BC. Analogicznie w swojej pracy postąpili Prasai i współpracownicy⁵⁾, którzy w badaniu porównującym skuteczność trzech dodatków paszowych na mikroflorę jelitową kurcząt analizowali jedynie zawartości pierwiastków w BC.

Brak precyzyjnej charakterystyki fizyczno-chemicznej stosowanego w żywieniu zwierząt gospodarskich biowęgla zmniejsza skuteczność tego surowca, tak chętnie stosowanego jako dodatek paszowy. Dlatego celem badań było wytworzenie biowęgla z dwóch popularnych materiałów

roślinnych poddanych procesowi pirolizy w różnych temperaturach, a następnie określenie ich parametrów fizyczno-chemicznych, mających istotne znaczenie dla zastosowania w żywieniu zwierząt. Precyzyjna charakterystyka BC może zostać wykorzystana przez przemysł paszowy w projektowaniu jeszcze bardziej innowacyjnych dodatków opartych na biowęgla, stosowanych w żywieniu np. drobiu, co w konsekwencji przyczyni się do optymalizacji produkcji zwierzęcej.

Część doświadczalna

Materiały

W badaniach wykorzystano słomę pszeną (SP) oraz zrębki drewna bukowo-dębowego (DBD).

Metodyka badań

Przed przystąpieniem do badań oba materiały zostały rozdrobnione za pomocą laboratoryjnego młynka nożowego (LMN-100, Testchem, Pszów, Polska) oraz przesiane przez sito o średnicy oczek 1 mm. Następnie rozdrobnione materiały poddano procesowi suszenia w suszarce laboratoryjnej (WAMED, KBC-65W, Warszawa, Polska) przez 24 h w temp. 105°C.

Kolejnym etapem było przeprowadzenie pirolizy rozdrobnionych i suchych materiałów w piecu muflowym (Snol 8.1/1100, Utena, Litwa). Próbkę o masie ok. 45 g każda zamknięto w metalowych pojemnikach z otworem w górnej pokrywie, umożliwiającym odprowadzenie powstających gazów pirolitycznych. Wykonano po 3 powtórzenia dla każdego materiału. Pojemniki (łącznie 6 sztuk) umieszczono w komorze pieca muflowego, w której atmosferę wypełniono ditlenkiem węgla, aby utrzymać warunki beztlenowe. Proces pirolizy przeprowadzono dla dwóch temperatur maksymalnych, 600 i 900°C, a czas utrzymania temperatury wynosił 240 min.

Uzyskane biowęgla ręcznie wymieszano, a następnie pobrano próbkę o masie ok. 0,2 g do analizy porowatości ciał stałych metodą sorpcji gazów. Analizę przeprowadzono, używając sorpcjometru (ASAP 2020, Micromeritics, Atlanta, USA), metodą wolumetryczną. Przed pomiarami materiały zostały wstępnie odgazowane w próżni w temp. 300°C przez 6 h. Następnie przeprowadzono pomiar sorpcji azotu (N₂) w 77 K. Na podstawie uzyskanych izoterm



Dr hab. inż. Krzysztof KIERZEK, prof. PWr (ORCID: 0000-0003-3474-5302), ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. W 2019 r. uzyskał stopień doktora habilitowanego w naukach chemicznych w dyscyplinie technologia chemiczna. Obecnie pracuje w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych na Politechnice Wrocławskiej. Specjalność – synteza i charakterystyka porowatych materiałów węglowych do procesów separacji i magazynowania energii.



Dr hab. inż. Sebastian OPALIŃSKI (ORCID: 0000-0003-3669-5994) w roku 2001 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Stopień naukowy doktora habilitowanego nauk rolniczych w dyscyplinie zootechnika uzyskał w 2016 r. Od 2018 r. pracuje na stanowisku profesora uczelni w Katedrze Higieny Środowiska i Dobrostanu Zwierząt Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Specjalność – środowiskowe aspekty produkcji zwierzęcej, w szczególności metody ograniczania uciążliwości zapachowej, innowacyjne dodatki paszowe, technologie informacyjno-komunikacyjne w rolnictwie precyzyjnym.

Table. Characteristics of obtained biochar

Tabela. Charakterystyka otrzymanych biowęgli

Material	Temperatura pirolizy, °C	S_{BET} , m ² /g	V_{T} , cm ³ /g	L , nm	S_{DFT} , m ² /g	V_{DFT} , cm ³ /g	L_{DFT} , nm	V_0 , cm ³ /g	L_0 , nm
Drewno bukowo-dębowe	600	412	0,180	0,87	464	0,167	0,57	0,159	0,83
	900	578	0,245	0,85	705	0,224	0,57	0,223	0,61
Słoma pszenna	600	267	0,132	1,00	261	0,123	1,68	0,098	1,41
	900	470	0,206	0,88	546	0,187	0,61	0,184	0,68

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET; V_{T} – całkowita objętość porów < 50 nm; L – średnia szerokość porów < 50 nm; S_{DFT} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą QSDFT; V_{DFT} – objętość porów wyznaczona metodą QSDFT; L_{DFT} – dominująca szerokość porów wyznaczona metodą QSDFT; V_0 – objętość mikroporów wyznaczona metodą Dubinina i Raduszkiewicza; L_0 – średnia szerokość mikroporów wyznaczona wg Stoecklego

wyznaczono parametry porowatości, takie jak powierzchnia właściwa metodą BET (S_{BET}) i QSDFT (S_{DFT}), objętość całkowita porów < 50 nm (V_{T}), objętość właściwa porów metodą QSDFT (V_{DFT}), objętość mikroporów metodą Dubinina i Raduszkiewicza (V_0), średnia wielkość porów w zakresie 0,7–50 nm (L), dominująca wielkość porów metodą QSDFT (L_{DFT}) i średnia wielkość mikroporów wg Stoecklego (L_0). Wykonano także analizę rozkładu wymiaru porów metodą QSDFT (*quenched solid density functional theory*).

Wyniki badań i ich omówienie

W tabeli przedstawiono wyniki przeprowadzonych analiz laboratoryjnych. Wpływ na wartość powierzchni właściwej biowęgli miała zarówno zastosowana temperatura procesu pirolizy (600 lub 900°C), jak i rodzaj materiału poddanego temu procesowi (SP lub DBD). Wraz ze wzrostem temperatury pirolizy powierzchnia właściwa biowęgli również znacząco wzrastała, niezależnie od zastosowanego modelu adsorpcji (BET lub DFT).

W przypadku powierzchni właściwej oznaczonej metodą BET wartość dla DBD wzrosła z 412 do 578 m²/g, dla odpowiednio 600 i 900°C. Dla SP zaobserwowano wzrost z 267 do 470 m²/g. Taką samą zależność opisali Claoston i współpr.⁶⁾, którzy jako substraty do produkcji BC wykorzystali łupiny po owocach oraz łuski ryżowe. Oprócz wzrostu powierzchni właściwej biowęgli i zawartości wybranych pierwiastków chemicznych, wykazali także wzrost wartości pH wraz ze wzrostem temperatury. Podobnie Cantrell i współpr.⁷⁾ porównali BC uzyskany z odchodów pochodzenia zwierzęcego i odnotowali, że wartość powierzchni właściwej wzrastała wraz ze wzrostem temperatury pirolizy.

Warto zauważyć, że metoda QSDFT wykazała średnio o 12% większą wartość powierzchni właściwej w porównaniu z metodą BET. Największe różnice między zastosowanymi metodami zaobserwowano dla biowęgli otrzymanych w temp. 900°C, gdzie różnica wyniosła 127 m²/g (22%) dla DBD oraz 76 m²/g (16%) dla SP (tabela). Kwiatkowski i Broniek⁸⁾ wskazali, że BC ze względu na swoją złożoną i nieregularną strukturę jest niemożliwy do opisanego, stąd jego analiza opiera się na modelach matematycznych, które są uproszczeniem. W pracy dowiedli, że analiza BET nie jest zalecana dla materiałów mikroporowatych. Można

zastosować tę metodę, o ile porównania będą opierać się wyłącznie na wartościach pól powierzchni właściwej określonych dla materiałów przygotowanych w różnych warunkach, z uwzględnieniem istotnych ograniczeń techniki, szczególnie w przypadku analizy materiałów, gdzie mikropory stanowią większość porowatości całkowitej. Jako lepsze rozwiązanie wskazali połączenie metody BET oraz QSDFT, które jest bardziej szczegółowe pod względem analizy nieregularnego kształtu BC. Kwiatkowski i współpr.⁹⁾ w innej pracy porównali przydatność kilku metod (m.in. QSDFT) i również zaznaczyli, że metody te są obciążone błędem pomiarowym w przypadku analizy biowęgli.

Rodzaj substratu i temperatura procesu miały również istotny wpływ na objętość porów i ich wymiary. Wraz ze wzrostem temperatury całkowita objętość porów o średnicy poniżej 50 nm (V_{T}) wzrosła z 0,180 do 0,245 cm³/g dla DBD oraz z 0,132 do 0,206 cm³/g dla SP. Średni wymiar porów o średnicy poniżej 50 nm (L) ulegał zmniejszeniu, z 0,87 do 0,85 nm dla DBD oraz z 1,00 nm do 0,88 nm dla SP (tabela). Podobną zależność dla BC, do produkcji którego wykorzystano nasiona rzepaku, opisali Angin i Sensöz¹⁰⁾. Ich wnioski również wskazują na to, że objętość porów wzrastała wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. Tan i współpr.¹¹⁾ w swoim artykule dodatkowo zauważyli, że wpływ na objętość porów miała także atmosfera, w której odbywał się proces pirolizy.

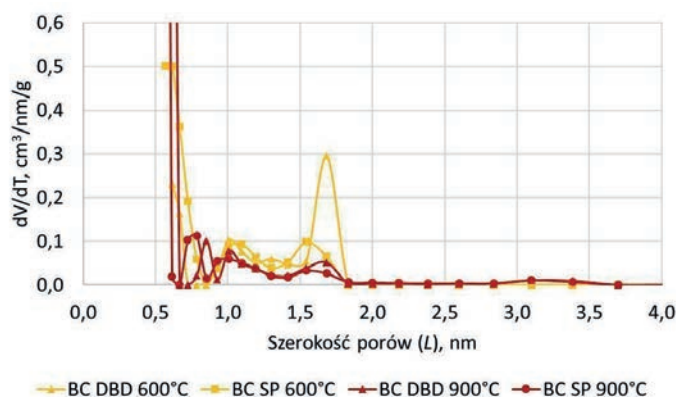


Figure. Pore size distribution of obtained biochars

Rysunek. Rozkład wielkości porów otrzymanych biowęgli

Wartości objętości porów uzyskane różnymi metodami (V_T , V_{DFT} , V_0) oraz średnie wielkości porów (L , L_{DFT} , L_0) były zróżnicowane, w zależności od stosowanej metody analizy izoterm. Jednakże zaobserwowana korelacja między zwiększającą się objętością porów i zmniejszającą się ich średnicą wraz ze wzrostem temperatury pirolizy była identyczna, niezależnie od metody analizy.

Na rysunku przedstawiono zależność zmiany objętości porów od zmiany szerokości porów dla badanych biowęgli. Materiały charakteryzowały się głównie porami o szerokości z zakresu 0,6–1,8 nm. Wzrost temperatury pirolizy z 600 do 900°C wpływał na zmniejszenie udziału porów w zakresie 0,9–1,8 nm, przy jednocześnie większej zawartości porów o szerokości ok. 0,6 nm. Wskazuje to na dominację porów o efektywnej szerokości poniżej 2 nm, co klasyfikuje uzyskane biowęgle jako adsorbenty typu mikroporowatego¹²⁾.

Podsumowanie i wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że zarówno temperatura procesu pirolizy, jak i rodzaj użytego substratu stanowią kluczowy czynnik determinujący ostateczne parametry fizyczno-chemiczne BC. W otrzymanych ze słomy pszennej oraz zrębków drewna bukowo-dębowego biowęglach dominowały pory o szerokości 0,6–1,8 nm (adsorbenty mikroporowate), a powierzchnia właściwa (metoda BET) wynosiła 267–578 m²/g. Analiza właściwości BC wykazała, że wyniki otrzymane różnymi metodami pomiarowymi mogą się różnić. Brak standaryzacji metody analitycznej pozwalającej na dokładne scharakteryzowanie właściwości BC powoduje, że racjonalnym wyjściem jest łączenie ze sobą kilku dostępnych metod analitycznych, co pozwala na bardziej miarodajne określenie faktycznych parametrów struktury porowatej. Znajomość charakterystyki biowęgla,

w tym np. powierzchni właściwej i wielkości porów, jest kluczowa dla wykorzystania tego dodatku w żywieniu zwierząt. Może także przyczynić się do skuteczniejszego i bardziej uzasadnionego ekonomicznie wykorzystania BC przez przemysł paszowy.

Praca zrealizowana w ramach projektu badawczego OPUS-24 pn. „Biowęgiel w diecie kur niosek a ekspresja genów i białek wpływających na budowę i własności fizyczno-chemiczne jaj”, który uzyskał finansowanie z Narodowego Centrum Nauki na podstawie umowy UMO-2022/47/B/NZ9/02182 z dn. 01.08.2023 r.

The work was carried out as part of the research project OPUS-24 entitled “Biochar in the diet of laying hens and the expression of genes and proteins affecting the structure and physicochemical properties of eggs”, which was funded by the National Science Centre based on contract UMO-2022/47/B/NZ9/02182 dated August 1, 2023.

Otrzymano: 01-03-2024

LITERATURA

- [1] H.P. Schmidt, N. Hagemann, K. Draper, C. Kammann, *Peer J.* 2019, **7**, e7373, <https://doi.org/10.7717/peerj.7373>.
- [2] K. Kalus, J.A. Koziel, S. Opaliński, *Appl. Sci.* 2019, **9**, 3494.
- [3] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 68/2013 z dnia 16 stycznia 2013 r. w sprawie katalogu materiałów paszowych, *Dz.Urz. UE L* 29/1.
- [4] N.N. Hien, N.N.X. Dung, L.H. Man, B.T. Le Minh, *Livest. Res. Rural Dev.* 2018, **30**, 131.
- [5] T.P. Prasai, K.B. Walsh, S.P. Bhattarai, D.J. Midmore, T.T. Van, R.J. Moore, D. Stanley, *PLoS One* 2016, **11**, e0154061.
- [6] N. Claoston, A. Samsuri, M. Ahmad Husni, M. Mohd Amran, *Waste Manag. Res.* 2014, **32**, 331.
- [7] K.B. Cantrell, P.G. Hunt, M. Uchimiya, J.M. Novak, S. Ro Kyoung, *Bioresour. Technol.* 2012, **107**, 419.
- [8] M. Kwiatkowski, E. Broniek, *Materials* 2020, **13**, 3929.
- [9] M. Kwiatkowski, V. Fierro, A. Celzard, *Adsorption* 2019, **25**, 1673.
- [10] D. Angin, S. Sensöz, *Int. J. Phytoremediation* 2014, **16**, 684.
- [11] Z. Tan, J. Zou, L. Zhang i in., *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2018, **20**, 1036.
- [12] M. Gray, M.G. Johnson, M.I. Dragila, M. Kleber, *Biomass Bioenergy* 2014, **61**, 196.

KONFERENCJA
przemysł chemiczny

WARSAWA
03-05.12.2024

KONKURS
INŻYNIER PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO

Prof. Ignacy Mościcki

www.konferencja-przemyslchemiczny.pl

zapisz się już dziś

2024
Inżynier Przemysłu Chemicznego
obaw