



Česká zemědělská univerzita v Praze
**Fakulta životního
prostředí**

Využití biocharu a jeho modifikací k odstraňování kovů a metaloidů z vody

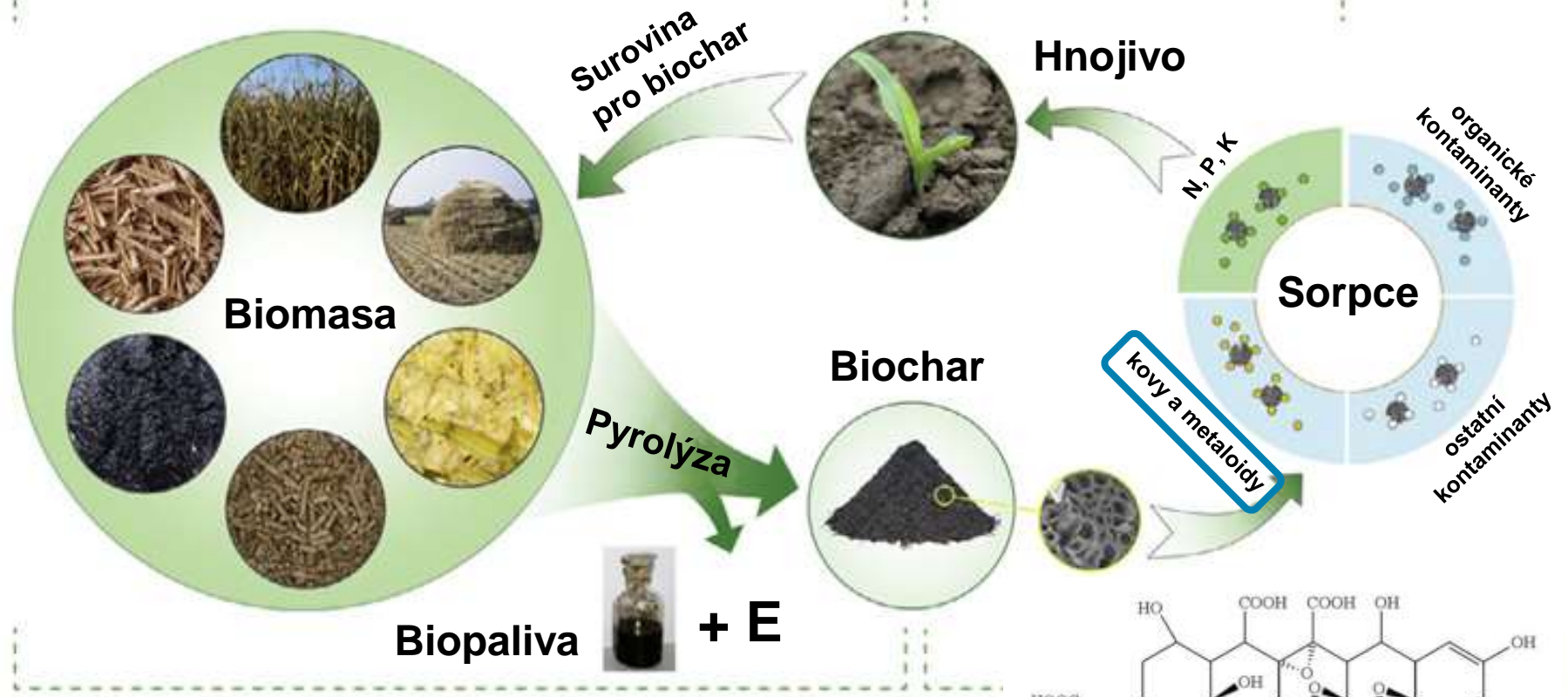
Lukáš TRAKAL

trakal@fzp.czu.cz



Biochar jako sorbent

Tan et al. (2015)



*Pyrolyzovaný organický materiál
připravený termální dekompozicí bez
přístupu kyslíku*



Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního
prostředí

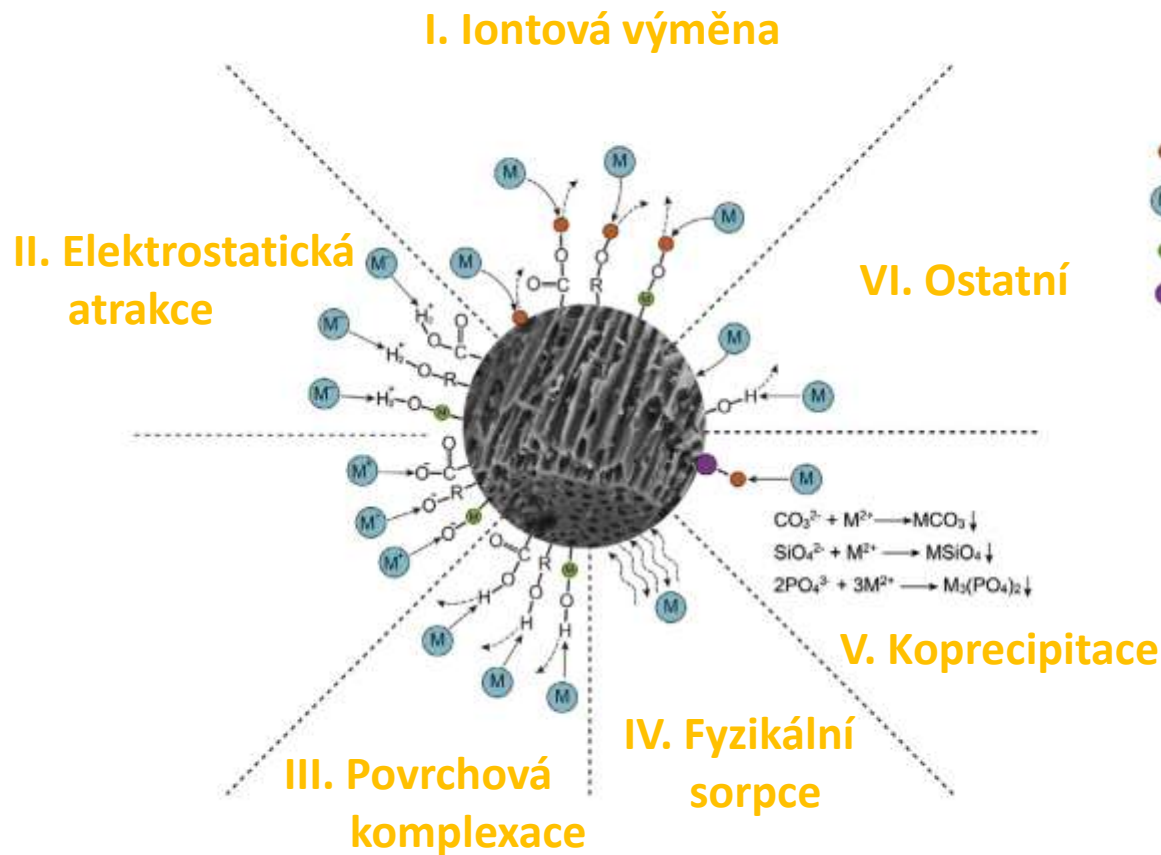


2

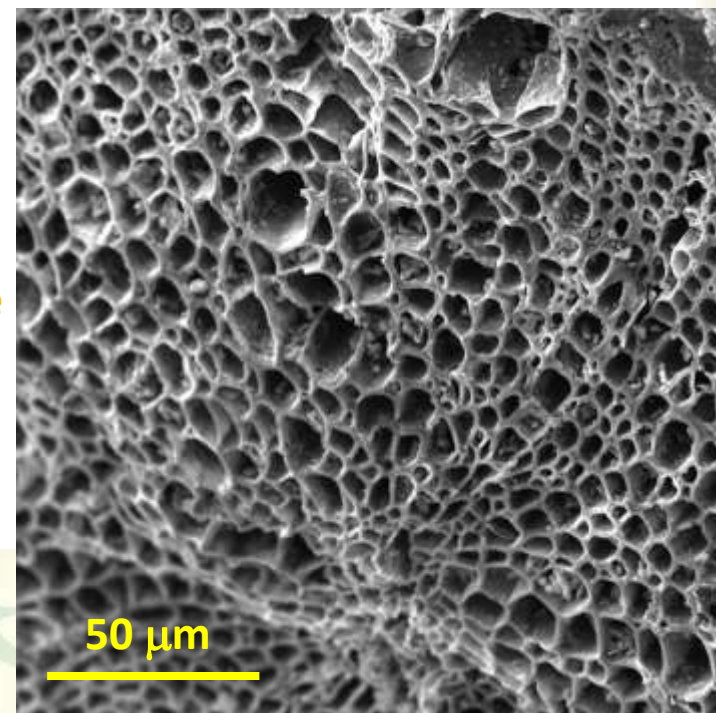


Sorpční mechanismy kovů

Tan et al. (2015)



- Ionty vyměnitelné za kovy (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+)
- Kovové ionty
- Kovy na povrchu Biocharu
- Minerální komponenty (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , ...)



Hypotézy

- ? ***Pouze určité biochary budou vhodné pro účely odstraňování kovů z vody***
- ? ***Sledované biochary budou mít odlišné vlastnosti stejně tak i různé sorpční mechanismy***
- ? ***Magnetická modifikace zkoumaných biocharů zvýší jejich sorpční účinnost resp. ovlivní sledované sorpční mechanismy***



Použitá biomasa



Pecky (PS)



Odpad z vína (GH)



Třapiny z vína (GS)



Skořápky (NS)



Sláma (WS)



Příprava biocharů

Pomalá pyrolýza při 600 °C v muflové peci

- Konstantní přítok dusíku 16.7 mL min⁻¹
- Atmosférický tlak
- Doba zdržení 30 min
- Pomalé chlazení přes noc

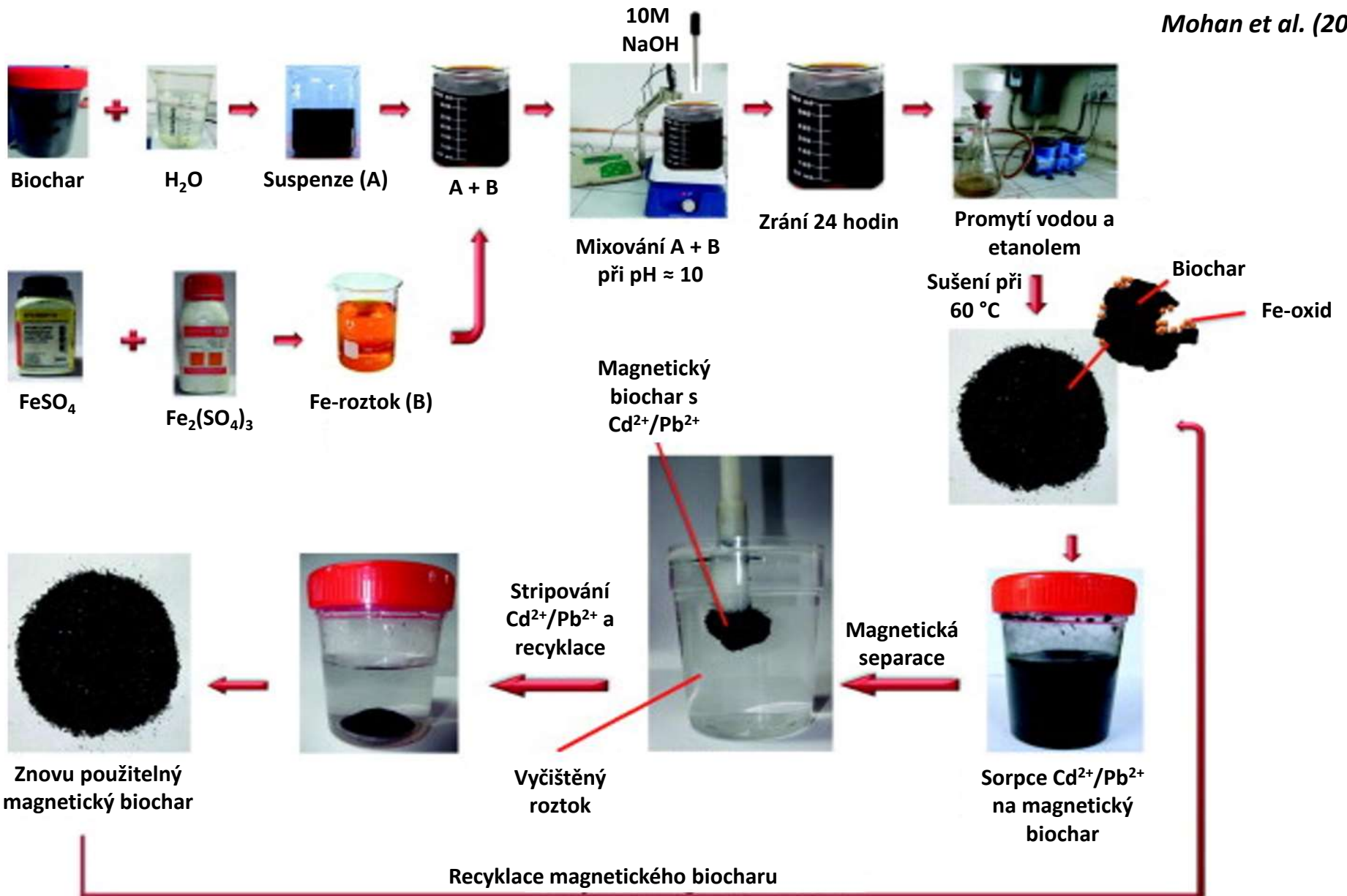


- Rozmělnění, homogenizace, přesetí (< 0.5 mm), promytí destilovanou vodou a následné sušení při 60°C



Magnetická modifikace biocharů

Mohan et al. (2015)

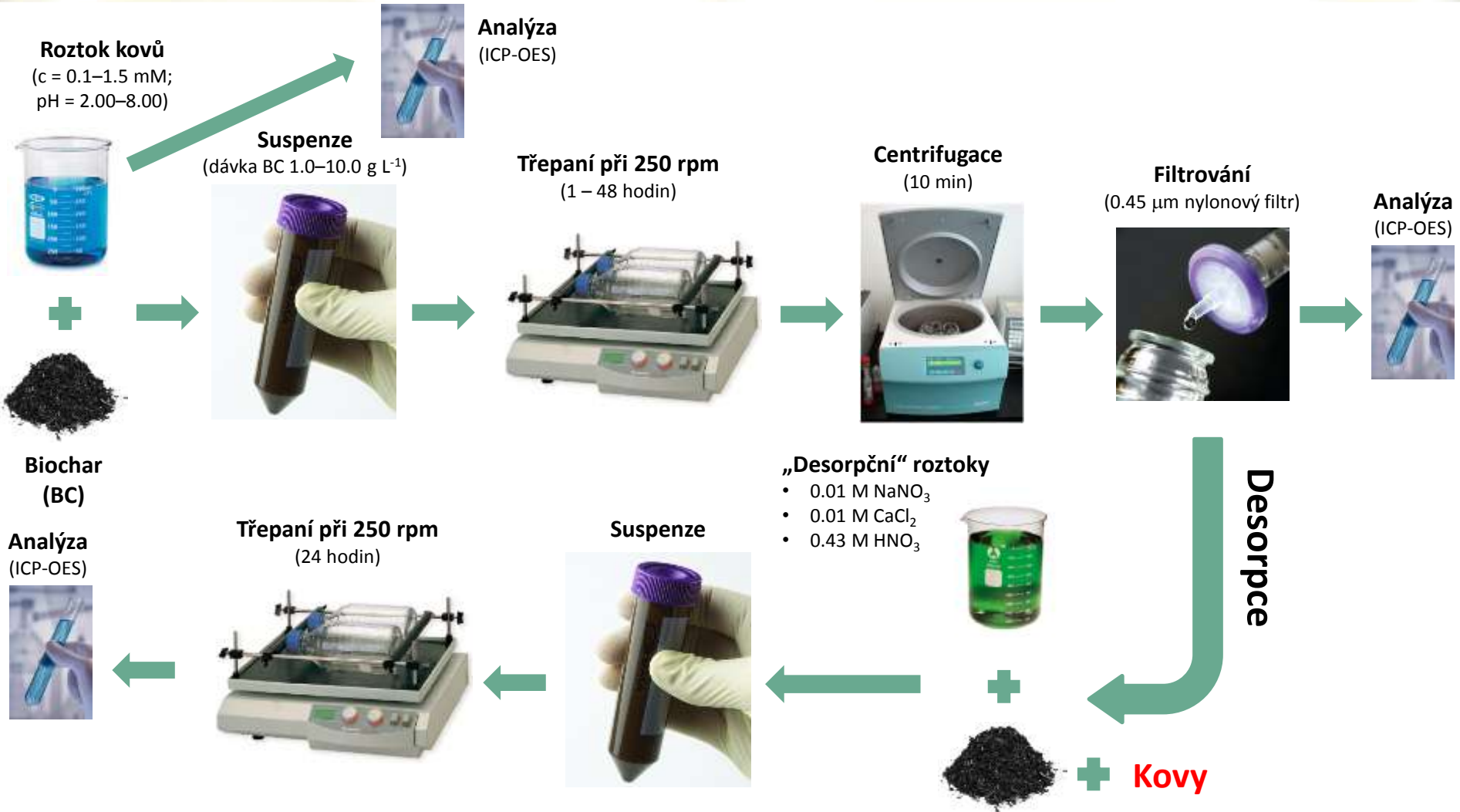


Geochemické a spektroskopické analýzy

- **Materiálové složení** (*biomasa a biochar*)
- **CHNS-O** (*biomasa a biochar*)
- **BET povrch** (*biochar a magnetický biochar před sorpcí*)
- **XRF** (*minerologické složení popele biomasy*)
- **SEM-EDX** (*biochar a magnetický biochar před a po sorpcí*)
- **FTIR** (*biomasa a biochar před a po sorpci*)
- **XPS** (*biochar a magnetický biochar po sorpci*)
- **XRD** (*biochar a magnetický biochar před a po sorpci*)
- **ICP-OES**
- **pH, CEC, pH_{zpc}**



Vsádkové experimenty



Jednotlivé cíle

- **Porovnání účinnosti a mechanismů sorpce Cd a Pb u různých vzorků biocharu**
- Použití magnetické modifikace ke zvýšení sorpční účinnosti Cd a Pb testovaných vzorků biocharu



Vlastnosti biomasy

	ρ ($g\ cm^{-3}$)	M (%)	^{SS} Material composition (%)				
			T	R	L	C	Rest ^{SSS}
Nut shells (NS)	0.20 ± 0.01	9.08	3.95	0.59	45.76	48.75	0.95
Wheat straws (WS)	0.34 ± 0.01	8.14	8.77	0.55	12.91	74.06	3.71
Grape stalks (GS)	0.07 ± 0.01	10.24	10.67	15.44	23.9	43.16	6.83
Grape husks (GH)	0.34 ± 0.01	8.35	17.06	19.01	23.65	34.01	6.26
Plum stones (PS)	0.37 ± 0.01	6.60	6.06	5.6	43.02	43.74	1.59

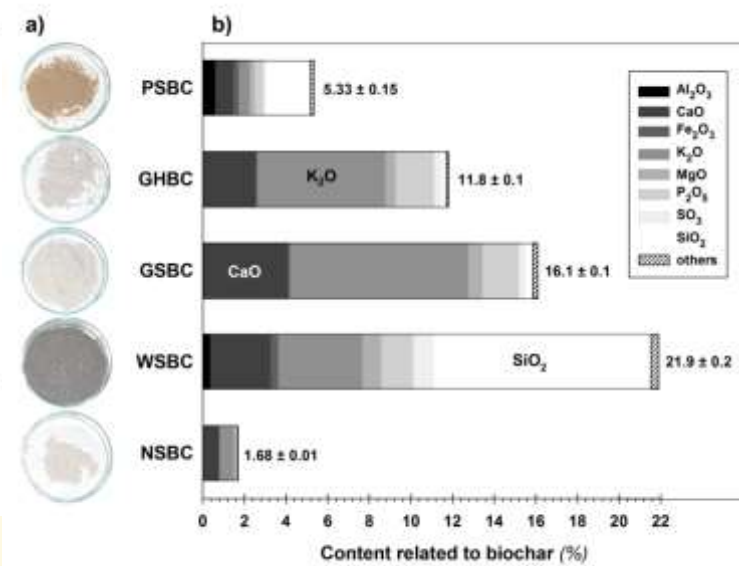


	pH (-)	A ^d (%)	^{SS} Elemental composition (w %)				
			N	C	H	S	O
Nut shells (NS)	4.97 ± 0.12	1.56 ± 0.09	0.34	48.3	5.83	/ ^s	44.0
Wheat straws (WS)	6.78 ± 0.09	4.02 ± 0.19	0.66	47.0	6.09	/ ^s	42.2
Grape stalks (GS)	5.16 ± 0.10	7.78 ± 0.11	1.90	48.1	5.74	/ ^s	36.5
Grape husks (GH)	3.93 ± 0.06	6.43 ± 0.48	2.51	49.9	6.01	/ ^s	35.1
Plum stones (PS)	5.20 ± 0.11	5.80 ± 0.13	1.36	48.2	6.00	/ ^s	38.6

^s < 0.1

^{SS} Data shown are means \pm SD (< 2%)

^{SSS} Rest – rest calculated to 100 % represented mainly by the ash



Česká zemědělská univerzita v Praze

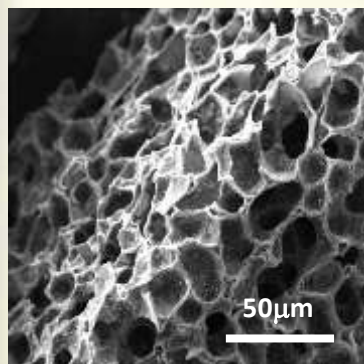
Fakulta životního prostředí

Vlastnosti biocharů

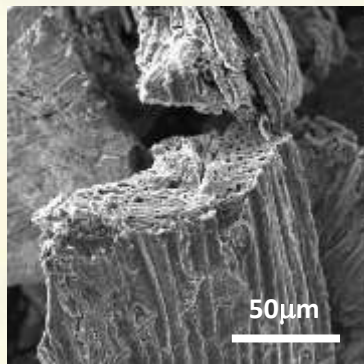
Biochar characteristics: yield of biochar from the waste material (Y), bulk density (ρ), BET surface, volume of micropores (V_{micro}), pH, pH of zero point charge (pH_{zpc}), cation exchange capacity (CEC), ash content in dry sample (A^d) and elemental composition.

	Y (%)	ρ (g cm^{-3})	BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$)	pH (-)	pH_{zpc} (-)	CEC (mmol kg^{-1})
NSBC	21.8	0.17 ± 0.002	465	180	8.63 ± 0.04	7.55 ± 0.11	84.4 ± 3.0
WSBC	18.9	0.26 ± 0.005	364	130	9.86 ± 0.05	9.67 ± 0.09	334 ± 2
GSBC	30.6	0.16 ± 0.004	72	30	10.0 ± 0.1	9.92 ± 0.10	402 ± 3
GHBC	31.6	0.21 ± 0.003	77	32	9.98 ± 0.01	9.61 ± 0.09	187 ± 4
PSBC	24.7	0.22 ± 0.002	443	172	7.36 ± 0.12	7.28 ± 0.09	121 ± 7
	A^d (w %)	Elemental composition (w %)					
		N	C	H	S	O	
NSBC	1.68 ± 0.01	0.31 ± 0.01	88.2 ± 0.10	2.10 ± 0.04	-*	7.82 ± 0.02	
WSBC	21.9 ± 0.2	0.97 ± 0.02	70.4 ± 0.47	1.73 ± 0.01	-*	6.27 ± 0.05	
GSBC	16.1 ± 0.1	1.45 ± 0.02	70.2 ± 0.56	1.70 ± 0.03	-*	12.5 ± 0.08	
GHBC	11.8 ± 0.1	1.93 ± 0.07	74.9 ± 0.71	1.92 ± 0.07	-*	10.8 ± 0.06	
PSBC	5.33 ± 0.15	0.82 ± 0.05	81.8 ± 0.76	2.01 ± 0.03	-*	10.6 ± 0.04	

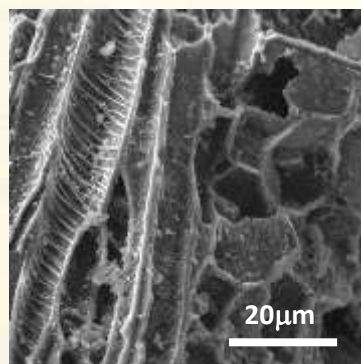
* <0.1.



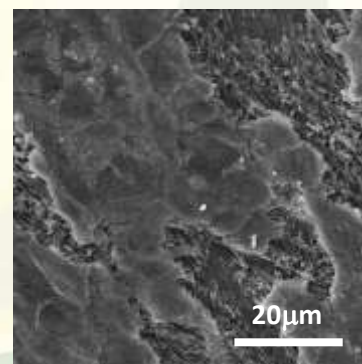
NSBC



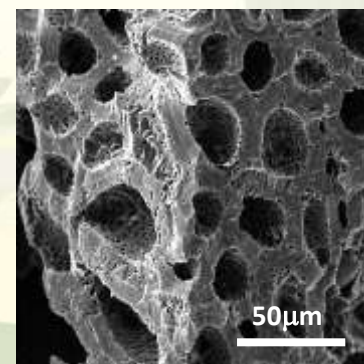
WSBC



GSBC



GHBC

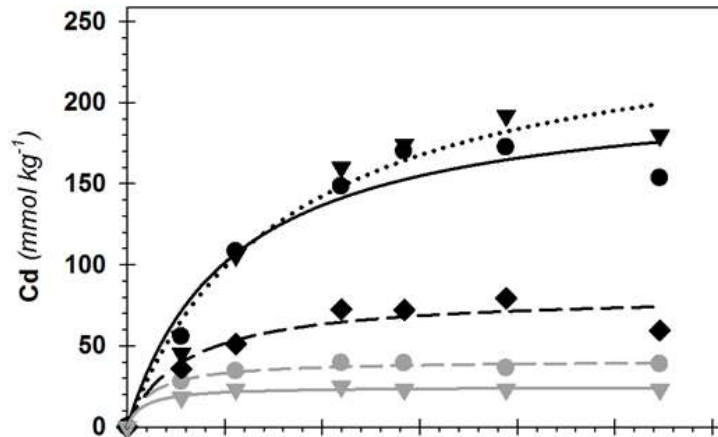


PSBC

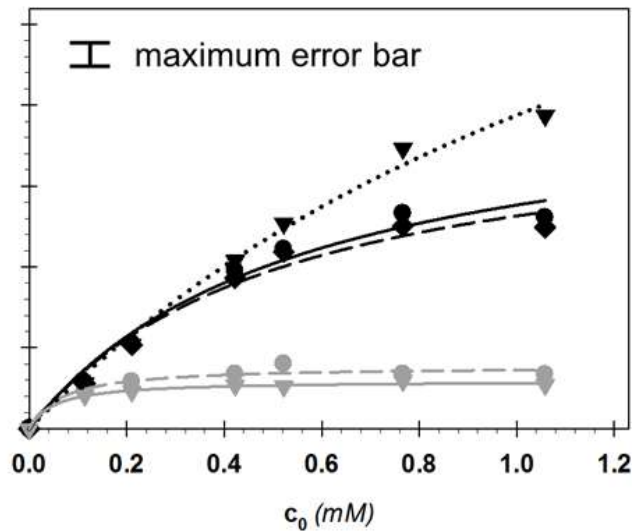
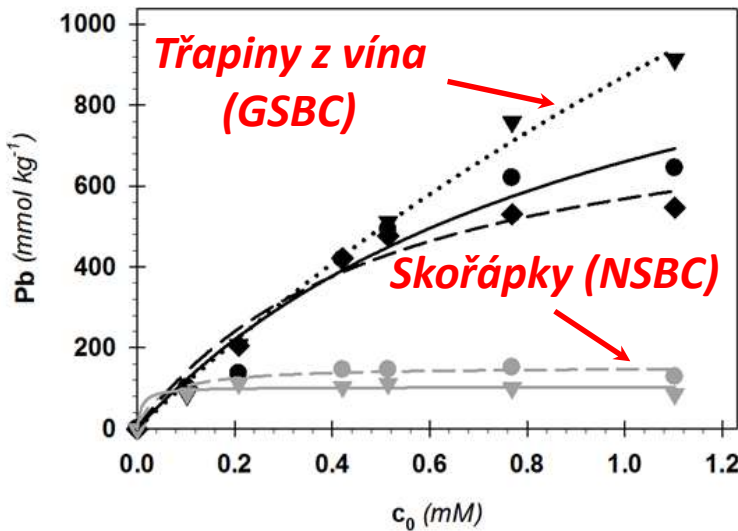
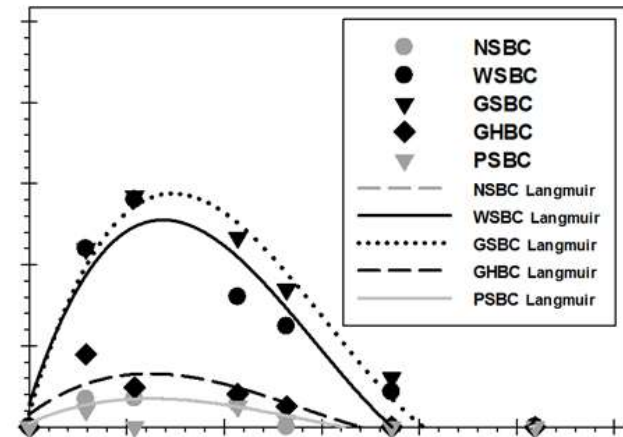


Porovnání účinnosti a mechanismů sorpce

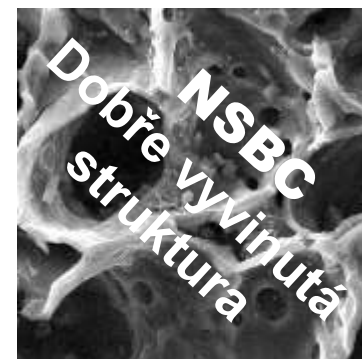
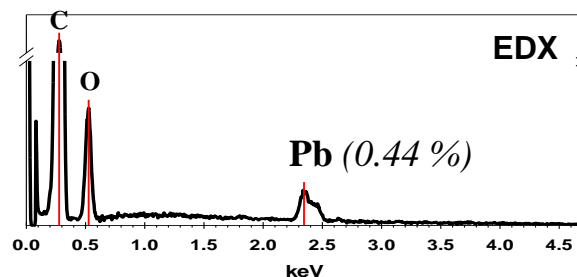
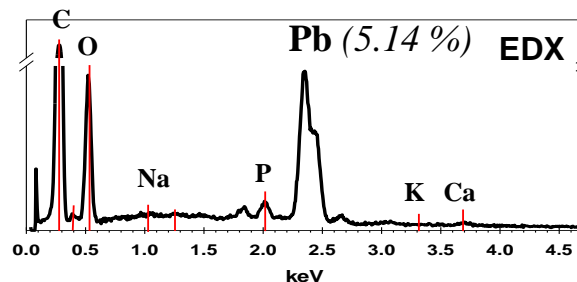
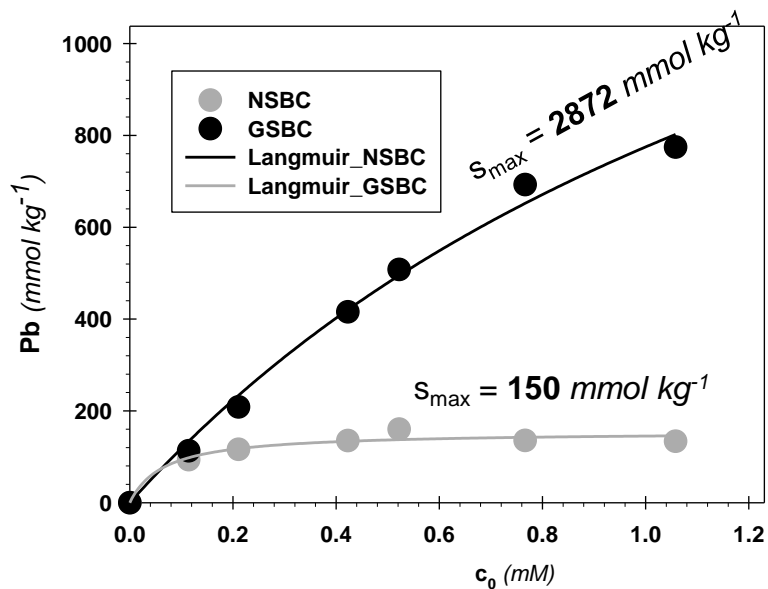
SINGLE-METAL SORPTION



MULTI-METAL SORPTION



Sorpční mechanismy Pb na GSBC × NSBC



Třápiny z vína (GSBC)

BET (m ² g ⁻¹)	pH (-)	CEC (mmol kg ⁻¹)
72.0	10.0	402



Skořápky (NSBC)

BET (m ² g ⁻¹)	pH (-)	CEC (mmol kg ⁻¹)
465	8.63	84.4



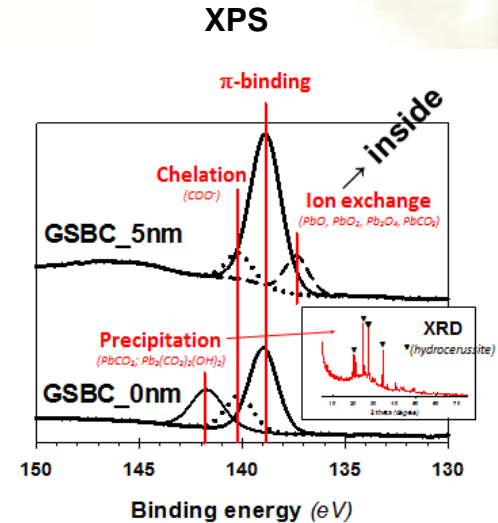
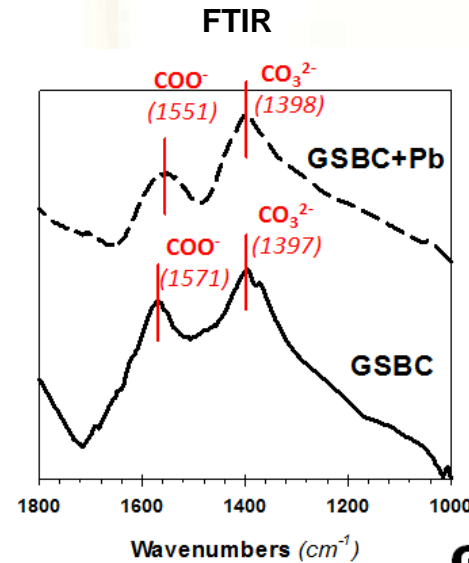
Sorpční mechanismy Pb na GSBC × NSBC

GSBC

Chemisorpce – na povrchu i uvnitř (kationtová výměna a chelatace)

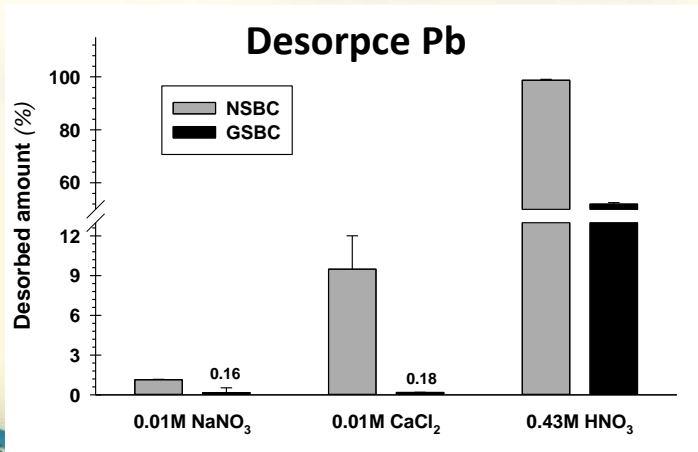
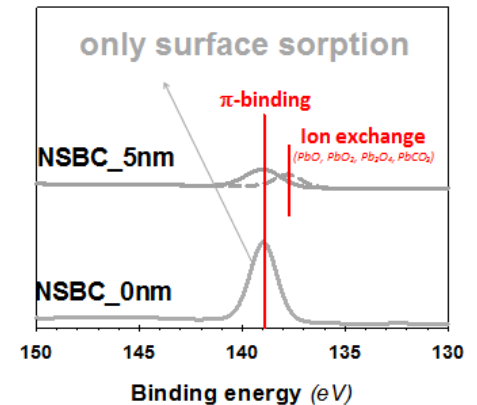
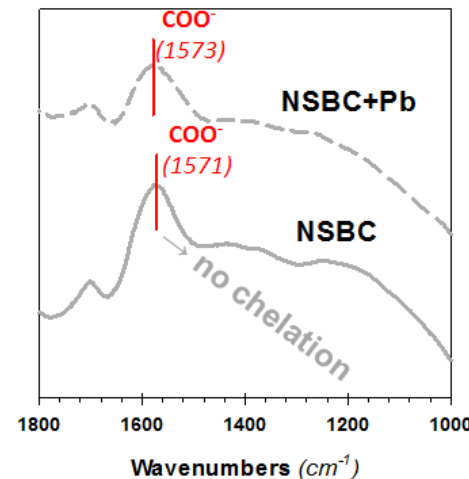
NSBC

Fyzikální sorpce – pouze na povrchu (slabá π -vazba)



GSBC

NSBC



Jednotlivé cíle

- Porovnání účinnosti a mechanismů sorpce Cd a Pb u různých vzorků biocharu
- **Použití magnetické modifikace ke zvýšení sorpční účinnosti Cd a Pb testovaných vzorků biocharu**



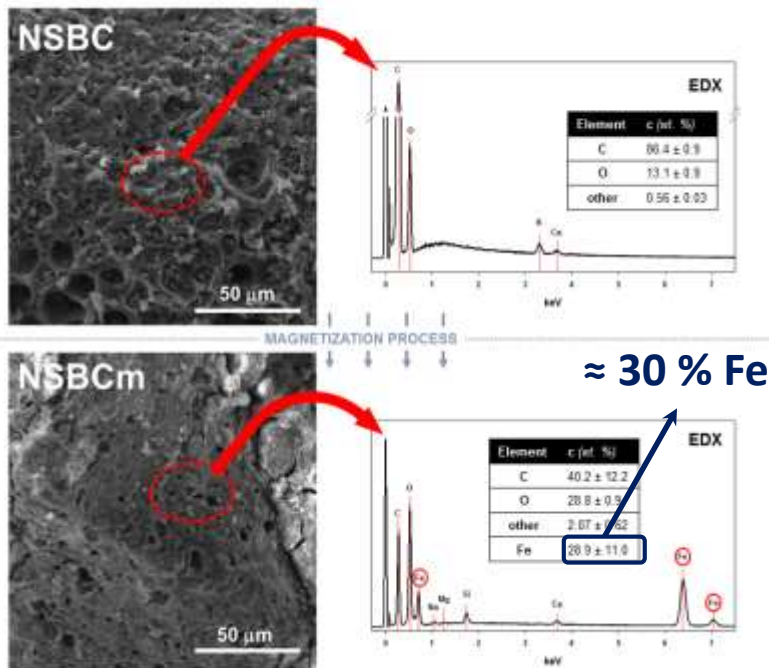
Vlastnosti magnetických biocharů

	Nut shield biochar (NSBC)		Wheat straw biochar (WSBC)		Grape stalk biochar (GSBC)		Grape husk biochar (GHBC)		Plum stone biochar (PSBC)	
	Pristine ^a	Magnetic	Pristine ^a	Magnetic	Pristine ^a	Magnetic	Pristine ^a	Magnetic	Pristine ^a	Magnetic
BET surface (m ² g ⁻¹)	465	365	364	334	72.0	80.5	77.0	127	443	363
Bulk density (g cm ⁻³)	0.17 ± 0.002		0.26 ± 0.005		0.16 ± 0.004		0.21 ± 0.003		0.22 ± 0.002	
pH (-)	8.63 ± 0.04	8.93 ± 0.02	9.86 ± 0.05	8.63 ± 0.04	10.0 ± 0.1	9.33 ± 0.03	9.98 ± 0.01	9.93 ± 0.05	7.36 ± 0.12	9.42 ± 0.03
PZC ^b (-)	7.55 ± 0.11	9.54 ± 0.03	9.67 ± 0.09	8.59 ± 0.02	9.92 ± 0.10	9.08 ± 0.01	9.61 ± 0.09	9.12 ± 0.06	7.28 ± 0.09	8.23 ± 0.11
CEC (mmol kg ⁻¹)	84.4 ± 3	366 ± 10	334 ± 2	655 ± 8	402 ± 3	400 ± 10	187 ± 4	278 ± 44	121 ± 7	299 ± 10

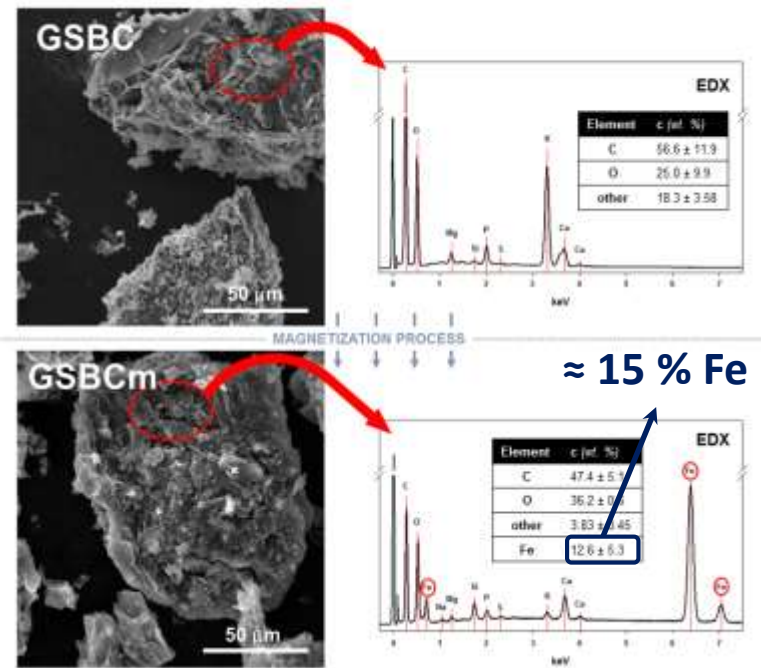
^a Previously published results by Trakal et al. (2014a).

^b pH of zero point charge.

Biochar with well-developed structure



Biochar with poorly developed structure



(De)sorpce magnetických biocharů

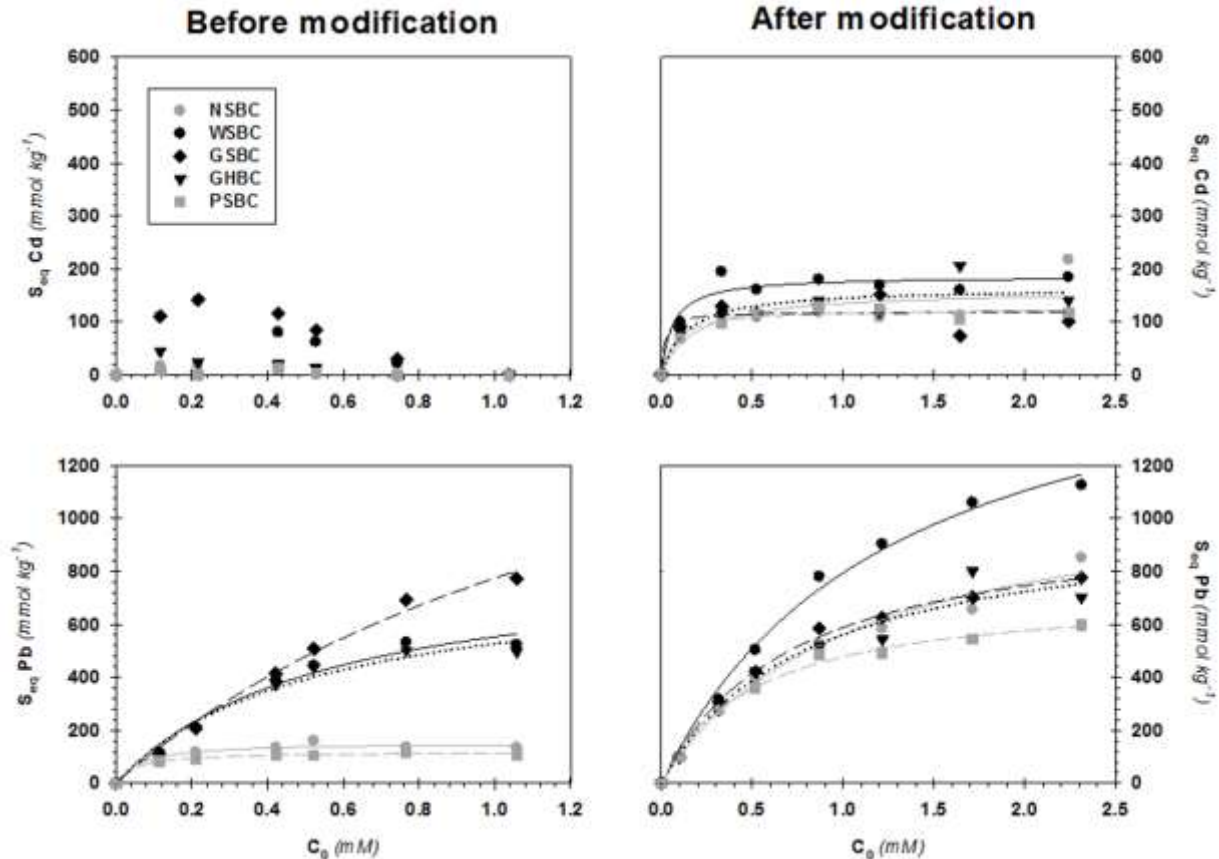
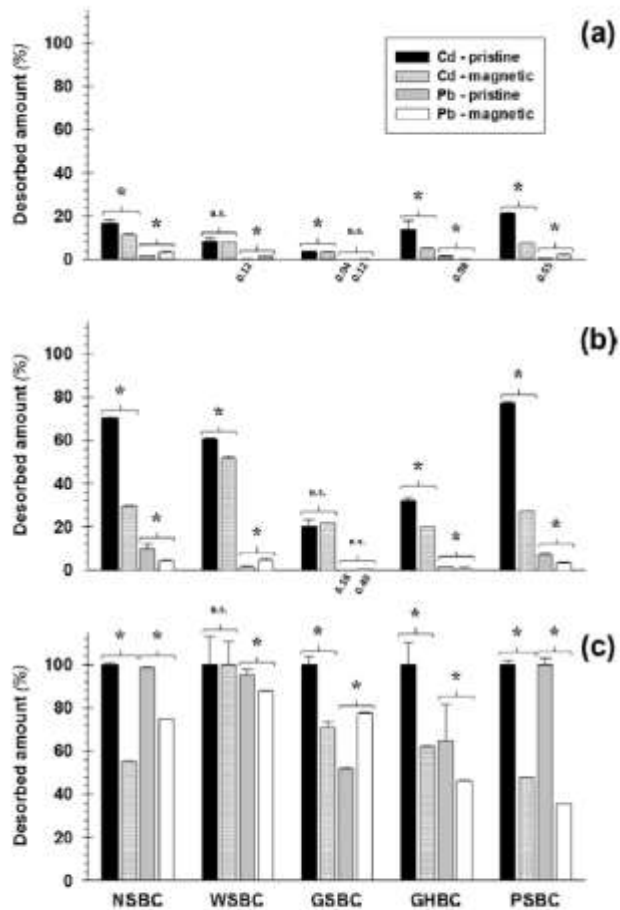
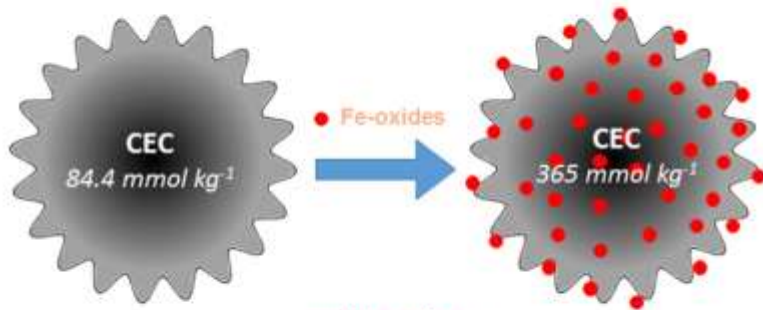


Fig. 2. Desorption of Cd(II) and Pb(II) from pristine and magnetic biochars using three different extractions: (a) 0.01 M NaNO₃, (b) 0.01 M CaCl₂, and (c) 0.43 M HNO₃. The bars marked by asterisks are statistically significant ($P < 0.05$).



Výsledný efekt magnetické modifikace

Biochar with well-developed structure

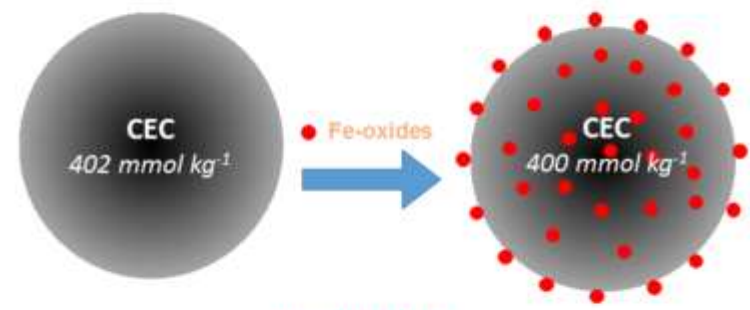


NSBC $\xrightarrow{\text{positive effect}}$ NSBCm

$\text{Pb } s_{\text{max}} = 31.8 \text{ mg g}^{-1}$

$\text{Pb } s_{\text{max}} = 179 \text{ mg g}^{-1}$

Biochar with poorly developed structure



GSBC $\xrightarrow{\text{negative effect}}$ GSBCm

$\text{Pb } s_{\text{max}} = 595 \text{ mg g}^{-1}$

$\text{Pb } s_{\text{max}} = 247 \text{ mg g}^{-1}$



Závěry

- ✓ Sorpční účinnost kovů je minimálně ovlivněna strukturou povrchu (BET) biocharů, ale je silně závislá na pH zkoumaných sorbentů
- ✓ Klíčovým sorpčním mechanismem je iontová výměna, kde je tento mechanismus reprezentován silnou vazbou kovů (minimální desorpce) na povrch i do struktury biocharu
- ✓ Magnetická modifikace zlepšila sorpci kovů pouze u biocharů s dobře vyvinutou strukturou
- ✓ Přítomnost Fe oxidů zvýšila podíl iontové výměny jako sorpčního mechanismu na celkové sorpci kovů, což je reflektováno snížením desorpce





Děkuji za pozornost

TRAKAL L., BINGÖL D., POHOŘELÝ M., HRUŠKA M., KOMÁREK M., (2014): Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: engineering implications. *Bioresource Technology* 171, 442–451.

TRAKAL L., VESELSKÁ, V., ŠAFAŘÍK, I., VÍTKOVÁ, M., ČÍHALOVÁ, S., KOMÁREK, M. (2016): Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresource Technology* 203, 318–324.

