



Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 7 грудня 2023 р.)

Handbook of the XXIII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (December 7, 2023 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

DOI: <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2023.291565>

УДК606:628+662.743

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИРОБНИЦТВА БІОЧАРУ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЯКОСТІ ДОБАВКИ ДЛЯ КОМПОСТУВАННЯ

Анастасія ТКАЧЕНКО, Ольга САГДЄЄВА

Одеський національний технологічний університет

вул. Канатна, 112, м. Одеса 65039, Україна

e-mail: anastasiafox8@gmail.com

Накопичення органічних відходів є однією з екологічних проблем, особливо для регіонів з розвинутою харчовою промисловістю. Органічні відходи, особливо рослинного походження, самі по собі не несуть шкоди навколишньому середовищу, але їх накопичення може бути причиною забруднення ґрунтів і поверхневих вод токсичними продуктами гниття і патогенними мікроорганізмами, що призводить до погіршення якості ґрунтів і вод, які в свою чергу стають непридатними для використання, і в подальшому потребують великих капіталовкладень для їх відновлення. Крім цього, видалення відходів замість утилізації суперечить філософії Zero Waste та реалізації її програм в Україні. Саме тому, одним з пріоритетних завдань сьогодення є розробка нових, удосконалення та впровадження вже існуючих технологій переробки відходів.

Стосовно утилізації саме органічних відходів рослинного походження успішно зарекомендувало себе аеробне компостування, як актуальний та екологічно безпечний біотехнологічний метод переробки [1, 2, 3]. Останніми роками удосконаленню та підвищенню ефективності компостування як технології переробки відходів присвячено багато наукових праць, дослідження яких доводять доцільність застосування різноманітних добавок різного походження [4, 5, 6, 7]. Використання мінеральних та мікробіологічних добавок значно скорочує час компостування, сприяє його продуктивності та забезпечує отримання біотехнологічного продукту високої якості. Останніми роками увагу наукової спільноти привертає біочар, додавання якого дозволяє впливати на параметри процесу компостування [8, 9].

Метою роботи є дослідження методів виробництва біочару з його подальшим використанням в якості добавки і визначенням ролі у підвищенні ефективності процесу компостування.

Біочар, або ж біовугілля, є відносно сучасною розробкою, це багатий вуглецем продукт, який отримують з біомаси методом піролізу, тобто нагріву у закритій ємності з обмеженим доступом кисню і при відносно низьких температурах ($\approx 700^\circ\text{C}$) [10]. З хімічної точки зору визначальною властивістю біочару є те, що його органічна частина має великий вміст вуглецю, який в основному складається з ароматичних сполук, що характеризуються кільцями з шести атомів вуглецю, з'єднаних між собою без атомів кисню або водню, які в інших випадках є більш поширеними в органічних речовинах.

Біочар має безліч властивостей, що благотворно можуть впливати на компост: вологоутримуюча та катіонообмінна здатність, великий вміст органічних речовин, може

покращувати аерацію компосту, регулювати рН. Крім того, біочар має пористу структуру, заряджену поверхню та поверхневі функціональні групи, що є важливими факторами, які впливають на міграцію, трансформацію та біодоступність забруднюючих речовин у ґрунті.

Основні характеристики біочару залежать від матеріалу і методів, які використовувалися для його виробництва. Щоб отримати максимальний вихід біочару, слід обирати такий метод виробництва, що відповідає типу біомаси, а також дотримуватися оптимальних умов процесу: швидкість нагрівання, температура, час перебування у реакторі тощо. Ці умови є вирішальними, оскільки вони можуть впливати на фізичні та хімічні властивості біочару [11].

Найпоширенішою технологією для виробництва біочару є термохімічна конверсія (табл. 1). Виробництво біочару супроводжується утворенням побічних продуктів, таких як біомасло і синтез-газ, які в подальшому можуть використовуватися в енергетиці і у вигляді мастил.

Процес термічного розкладання органічних матеріалів у безкисневому середовищі в інтервалі температур від 300 до 1000°C називають піролізом. Піроліз вважають традиційним методом виробництва біочару, оскільки він використовувався ще з давніх часів [12]. В процесі піролізу лігноцелюлозні компоненти (целюлоза, геміцелюлоза, лігнін) піддаються процесам деполімеризації, фрагментації та крос-лінкінгу, в результаті чого утворюються продукти в різному агрегатному стані: тверді (біочар), рідкі (біомасло) та газоподібні (CO₂, CO, H₂, вуглеводні C₁–C₂) [13].

Таблиця 1. Методи термохімічної конверсії та технологічні умови

Метод		Температура, °C	Час витримання	Вихід біочару, %	Вихід біомасла, %	Синтез-газ, %
Піроліз	Повільний	300 – 700	<2 сек	35	30	35
	Швидкий	500 – 1000	Година-день	12	75	13
Гідротермальна карбонізація		180 – 300	1 – 16 год	50 – 80	5 – 20	2 – 5
Газифікація		750 – 900	10 – 20 сек	10	5	85
Торрефікація		290	10 – 60 хв	80	0	20
Флеш карбонізація		300 – 600	<30 хв	37	-	-

Більшість біомаси складається з целюлози, геміцелюлози та лігніну. Ці компоненти перетворюються на біочар за допомогою різних умов і механізмів реакцій:

- механізм розкладання целюлози відбувається шляхом зменшення ступеню полімеризації, що складається з двох реакцій: 1) шляхом повільного піролізу, що включає розкладання целюлози в результаті тривалого часу перебування біомаси в реакторі та меншої швидкості нагрівання; 2) шляхом швидкого піролізу, що відбувається при високій швидкості нагрівання через швидке випаровування, що призводить до утворення левоглюкозану (C₆H₁₀O₅), далі в результаті дегідратації утворюється гідроксиметилфурфурол (C₆H₆O₃), який може розкладатися з утворенням рідких і газоподібних продуктів, біомасла та синтез-газу відповідно; крім того, C₆H₆O₃ можна проводити через реакції ароматизації, конденсації та полімеризації, щоб знову отримати біочар;

- механізм розкладання геміцелюлози подібний до целюлози; геміцелюлоза піддається деполімеризації з утворенням олігосахаридів, що відбувається через серію реакцій: декарбоксілювання, деполімеризацію та ароматизацію з утворенням або біочару, або сполука розкладається на синтез-газ і біомасло [14];

- механізм розкладання лігніну, на відміну від двох попередніх, є складнішим; зв'язок лігніну β -O-4 розривається, що призводить до утворення вільних радикалів, які захоплюють інші протони, як наслідок утворюються розкладені сполуки; вільні радикали переходять до інших молекул, здійснюючи поширення ланцюга [15].

Вихід біочару в результаті піролізу залежить від типу біомаси. Температура є основною умовою робочого процесу, яка визначає ефективність продукту. Як правило, вихід біочару зменшується, а синтез-газу збільшується, коли температура підвищується під час процесу піролізу. Піроліз може бути швидким і повільним, залежно від швидкості нагрівання, температури, часу перебування біомаси в реакторі та тиску.

Умовами швидкого піролізу є швидкі темпи нагрівання біомаси ($>100^{\circ}\text{C}/\text{хв}$) в поєднанні з коротким часом перебування біомаси в реакторі (0,5–2 с) при високих температурах і помірний температурний режим ($400\text{--}600^{\circ}\text{C}$). Слід зазначити, що швидкий піроліз частіше використовується для виробництва саме біомасла [16]. При повільному піролізі швидкість нагрівання дуже низька, приблизно $5\text{--}7^{\circ}\text{C}$ на хвилину. Перевагами повільного піролізу є кращий вихід біочару порівняно з іншими типами піролізу та карбонізації [17]. При повільній швидкості нагрівання, відповідно до звіту [18], вдається отримати біочар кращої якості, ніж при використанні швидких методів нагрівання біомаси. Традиційні методи піролізу потребують додаткових заходів і устаткувань для відводу біомасла і синтез-газу з реактору, які мають досить хороші характеристики для подальшого їх використання. Тому доцільно використовувати методи піролізу в тих випадках, коли всі продукти розкладання біомаси (біочар, біомасло і синтез газ) в подальшому планується використовувати.

До сучасних методів виробництва біочару, що були досліджені з початку 20 сторіччя, відносять флеш-карбонізацію, вакуумний і мікрохвильовий піроліз, газифікацію, торрефікацію, гідротермальну карбонізацію тощо.

Біочар, вироблений методом гідротермальної карбонізації, називають гідрочаром, оскільки в процесі виробництва біомасу змішують з водою. Виробництво гідрочару вважається економічно ефективним, оскільки процес можна виконувати за низьких температур ($180\text{--}250^{\circ}\text{C}$) в порівнянні з іншими методами. Гідролізований продукт проходить через ряд реакцій, таких як дегідратація, фрагментація та ізомеризація з утворенням проміжного продукту - $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ та його похідних. Крім того, реакція протікає через конденсацію, полімеризацію та внутрішньомолекулярну дегідратацію з утворенням С. Висока молекулярна маса та складна природа лігніну ускладнюють процес: розкладання відбувається реакціями деалкілювання та гідролізу з утворенням фенольних продуктів (феноли, пірокатехоли, сирінголи) [19]. Компоненти лігніну, які не розчинилися в рідкій фазі, перетворюються на гідрочар. Для використання такого продукту переробки біомаси в компості можуть потребуватися додаткові процедури по його висушуванню.

Метод газифікації використовують для виробництва синтез-газу, що містить CO , CO_2 , H_2 , CH_4 і залишки вуглеводнів у присутності агентів газифікації (кисень, пара), тоді як біочар, в даному випадку, є побічним продуктом. Тому, цей метод не є доцільним для виробництва біочару у великих масштабах.

Флеш-піроліз є відносно новою модифікацією швидкого піролізу. Температури від 900 до 1200°C досягаються протягом секунд. Така швидкість нагрівання призводить до високого виробництва біомасла, але використання цього методу є досить обмеженим через конструкцію реактора, який повинен працювати при високих температура і швидкостях нагрівання [20].

Основною технологією виробництва біочару вважають торрефікацію, при якій використовується низька швидкість нагрівання, тому такий процес ще називають помірним піролізом. Кисень, волога та CO_2 , присутні в біомасі, видаляються за допомогою інертного

атмосферного повітря за відсутністю кисню при температурі 300°C за допомогою різних процесів розкладання. В результаті змінюються властивості біомаси, такі як розмір частинок, вміст вологи, площа поверхні, швидкість нагрівання, щільність енергії тощо [18]. На сьогоднішній день торрефікацію в лабораторних умовах можна провести за допомогою двох способів: традиційна торрефікація в конвекційній печі та торрефікація в мікрохвильовій печі.

Традиційна торрефікація проводиться в трубчастій печі з кварцовою трубкою для відводу газів, яка живиться від електрики. Завдяки регульованій швидкості нагріву температуру реакції можна точно контролювати, але для сильнішої карбонізації потрібна більша тривалість процесу.

На відміну від попереднього методу, піроліз в мікрохвильовій печі це процес перетворення біомаси за допомогою електромагнітного опромінення. Останнім часом мікрохвильовий піроліз привертає все більшу увагу наукової спільноти, як альтернативний метод нагрівання біомаси. Серед головних переваг такого методу виділяють: можливість безконтактного, швидкого, селективного нагрівання, швидкий старт і зупинка нагрівання, високий рівень безпеки при виробництві біочару і можливість нагрівання біомаси зсередини, а не ззовні, як це відбувається при використанні практично всіх інших методів. Повідомляється, що біочар, виготовлений завдяки методу мікрохвильового піролізу має більшу площу поверхні та об'єм пор, в порівнянні з іншими методами виробництва біочару [21, 22]. Крім того, мікропори біочару досить однорідні і чисті, тобто не є контамінованими біомаслом, що виділяється при розкладанні біомаси [23]. За цими даними можна зробити висновок, що біочар з такими характеристиками, має великий потенціал для використання його в якості добавки для компосту. Оскільки, одними з головних властивостей біочару у компості є збільшення площі поверхні для іммобілізації мікроорганізмів компосту, за рахунок мікро- і макропор, що підвищує швидкість і якість процесу компостування. Окрім того, мікрохвильовий піроліз можна провести в звичайній побутовій мікрохвильовій печі без додаткових модифікацій і устаткування для відводу синтез-газу і біомасла [24]. Таким чином, таку технологію можна назвати майже безвідходною, у тому розумінні, що побічні продукти піролізу біомаси використовуються в самому процесі піролізу. Синтез-газ в мікрохвильовій печі створює безкисневе середовище, завдяки чому не потрібно використовувати додаткове джерело азоту.

Аналіз методів виробництва біочару дозволяє зробити висновок про перспективність мікрохвильового піролізу, який вирізняється з-поміж інших методів виробництва біочару своєю інноваційністю і застосовується саме для виробництва біочару, а не побічних продуктів переробки біомаси, таких як синтез-газ і біомасло. Біочар, що отримують таким методом, має саме ті властивості, які, при внесенні його в компост, можуть позитивно впливати на процеси компостування.

Також важливим аспектом є простота виробництва біочару методом мікрохвильового піролізу, оскільки процес розкладання біомаси протікає при відносно низьких температурах, в порівнянні з традиційними методами, і такий біочар не потребує додаткових процедур його активації, висушування і очищення від домішок, наприклад, біомасла. Тому використання в процесі компостування біочару, що був вироблений за допомогою мікрохвильового піролізу, є досить перспективним завданням для подальшого дослідження біотехнологічної утилізації органічних відходів.

Література:

1. M. Reyes-Torres, E.R. Oviedo-Ocaña, I. Dominguez, D. Komilis, A. Sánchez, A systematic review on the composting of green waste: Feedstock quality and optimization strategies, *Waste Management*, Vol. 77, pp. 486-499, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.04.037.
2. Z. Li, H. Lu, L. Ren, L. He, Experimental and modeling approaches for food waste composting: A review, *Chemosphere*, Vol. 93, No. 7, pp. 1247-1257, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.06.064.
3. M. Pilar Bernal, S. G. Sommer, D. Chadwick, C. Qing, L. Guoxue, F. C. Michel Jr., Current Approaches and Future Trends in Compost Quality Criteria for Agronomic, Environmental, and Human Health Benefits, *Advances in Agronomy*, Vol. 144, pp. 143-233, 2017, doi: 10.1016/bs.agron.2017.03.002

4. Gowe C., Review on Potential Use of Fruit and Vegetables By-Products as A Valuable Source of Natural Food Additives, *Food Science and Quality Management*, Vol. 45, pp. 47-61, 2015.
5. W. Chung, J. Shim, S. W. Chang, B. Ravindran, Effect of Biochar Amendments on the Co-Composting of Food Waste and Livestock Manure, *Agronomy*. 2023., Vol. 13, No. 35, doi: 10.3390/agronomy13010035.
6. M. Kopec, A. Baran, M. Mierzwa-Hersztek et al., Effect of the Addition of Biochar and Coffee Grounds on the Biological Properties and Ecotoxicity of Composts, *Waste Biomass Valor*, Vol. 9, pp. 1389-1398, 2018, doi: 10.1007/s12649-017-9916-y.
7. L. Zhang, X. Sun, Effects of bean dregs and crab shell powder additives on the composting of green waste, *Bioresource Technology*, Vol. 260, pp. 283-293, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.03.126.
8. M. K. Nguyen, C. Lin, H. G. Hoang, P. Sanderson et al., Evaluate the role of biochar during the organic waste composting process: A critical review, *Chemosphere*, Vol. 299:134488, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134488.
9. H. Wang, T. Shao, Y. Zhou, X. Long et al., The effect of biochar prepared at different pyrolysis temperatures on microbially driven conversion and retention of nitrogen during composting, *Heliyon*. Vol. 9, No. 3, e13698, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13698>.
10. P. Harris, On charcoal, *Interdisciplinary Science Reviews*, Vol. 24, No. 4, pp. 301-306, 1999, doi: 10.1179/030801899678966.
11. S. Pang, Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals, *Biotechnology Advances*, Vol. 37, No. 4, pp. 589-597, 2019, doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.11.004.
12. B. Glaser, L. Haumaier, G. Guggenberger, W. Zech, The 'Terra Preta' phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics, *The Science of Nature*, Vol. 88, No. 1, pp. 37-41, 2001, doi: 10.1007/s001140000193.
13. J. Wei, C. Tu, G. Yuan, Y. Liu et al., Assessing the effect of pyrolysis temperature on the molecular properties and copper sorption capacity of a halophyte biochar, *Environmental Pollution*, Vol. 251, No. 1, pp. 56-65, 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.04.128.
14. W. Mu, H. Ben, A. Ragauskas, Y. Deng, Lignin Pyrolysis Components and Upgrading—Technology Review, *BioEnergy Research*, Vol. 6, pp. 1183-1204, 2013, doi: 10.1007/s12155-013-9314-7.
15. J. Fang, L. Zhan, Y. S. Ok, B. Gao, Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 57, pp. 15-21, 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.08.026.
16. Y. Wang, R. Yin, R. Liu, Characterization of biochar from fast pyrolysis and its effect on chemical properties of the tea garden soil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 110, No. 1, pp. 375-381, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.10.006.
17. W. J. Liu, H. Jiang, H. Q. Yu, Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material, *Chemical Reviews*, Vol. 115, No. 22, pp. 12251-12285, 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00195.
18. U. Morali, S. Şensöz, Pyrolysis of hornbeam shell (*Carpinus betulus L.*) in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil and biochar, *Fuel*, Vol. 150, pp. 672-678, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.02.095.
19. D. Prabakar, V. T. Manimudi, S. Suvetha K, S. Sampath et al., Advanced biohydrogen production using pretreated industrial waste: Outlook and prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 96, pp. 306-324, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.08.006.
20. L. Li, J. Rowbotham, H. C. Greenwell, P. W. Dyer, An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion, *New and Future Developments in Catalysis: catalytic biomass conversion: book*, Topic 8, pp. 173-208, 2013, doi: 10.1016/B978-0-444-53878-9.00009-6.
21. S. S. Lam, H. A. Chase, Review on Waste to Energy Processes Using Microwave Pyrolysis, *Energies*, Vol. 5, No. 10, pp. 4209-4232, 2012, doi: 10.3390/en5104209.
22. J. A. Menéndez, A. Domínguez, Y. Fernández, and J. J. Pis, Evidence of Self-Gasification during the Microwave-Induced Pyrolysis of Coffee Hulls, *Energy & Fuels*, Vol. 21, No. 1, pp. 373-378, 2007, doi: 10.1021/ef060331i.
23. M. Miura, H. Kaga, A. Sakurai, T. Kakuchi et al., Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 71, No. 1, pp. 187-199, 2004, doi: 10.1016/S0165-2370(03)00087-1.
24. J. C. C. Quillope, R. B. Carpio, K. M. Gatdula, M. C. M. Detras et al., Optimization of process parameters of self-purging microwave pyrolysis of corn cob for biochar production, *Heliyon*, Vol. 7, No. 11, pp. 2405-8440, 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e08417.