

JELENA T. PETROVI¹, MARIJA L. MIHAJLOVI¹, MIRJANA
D. STOJANOVI¹, MARIJA R. STANOJEVI¹, MARIJA S.
PETROVI¹, JELENA V. MILOJKOVI¹, ASLAV M. LA NJEVAC²

Pregledni rad
UDC:628.4.042.004.8
doi:10.5937/ZasMat1502206P

Održiva konverzija otpadne biomase primenom postupka hidrotermalne karbonizacije

Hidrotermalna karbonizacija predstavlja postupak prevodjenja vlažnog organskog materijala primenom povišene temperature i pritiska u hidro a , proizvod sli an uglju. Dobijena hidro a , u zavisnosti od prirode biomase, može biti upotrebljena kao zamena za fosilni ugalj, adsorbent razli itih polutanata, dodatak za poboljšanje plodnosti zemljišta i dr. Ovaj rad pruža uvid u osnovne reakcione mehanizme, kao i uticaj procesnih parametara na dobijanje hidro a i. Tako e, istaknut je zna aj i prednost postupka hidrotermalne karbonizacije otpadne biomase u odnosu na tradicionalne metode konverzije, kao i aktuelne primene dobijenih proizvoda.

Ključne reči: hidrotermalna karbonizacija, hidro a , biomasa, gorivo

1. UVOD

Ogromna potrošnja fosilnih goriva i rast svetske populacije dovode do sve ve e potrebe za proizvodnjom energije iz obnovljivih izvora [1]. Otpadna biomasa, ima ogroman potencijal kao sirovina za proizvodnju goriva i toplotne energije. Do sada su se za konverziju biomase koristili razli iti biološki i termo-hemijski postupci [2]. U biološkim transformacijama dominiraju gasoviti ili te ni proizvodi (biogas ili alkohol), dok su vrste materije glavni komercijalni proizvodi termo-hemijskog procesa. Tradicionalna konverzija biomase procesima gasifikacije ili pirolize, ima niz prednosti u odnosu na biološku, kao što su kra e vreme reakcije i ve i prinos proizvoda [3]. Me utim direktno sagorevanje vlažne biomase snižava temperaturu gorenja i poveava emisiju CO₂, što dovodi do pove anja efekta staklene bašte i zaga enja vazduha. Osim toga, biomasu je potrebno prethodno osušiti, što dodatno poskupljuje proces sagorevanja [4]. Zbog toga se poslednjih godina, nau na javnost sve više okre e ka ispitivanju novih, ekološki unapre enih tehnologija prerade otpadne biomase sa akcentom na dizajniranje proizvoda nove upotrebne vrednosti. Jedan od aktuelnih procesa konverzije otpadne biomase je i postupak hidrotermalne karbonizacije (HTC). Za razliku od tradicionalnih procesa konverzije, HTC omogu ava koriš enje biomase sa visokim sadržajem vlage bez potrebe za intenzivnim i skupim predtretmanom sušenja [5].

Pojednostavljeno, HTC se može opisati kao proces konverzije biomase u hidrougalj ili hidro a . Primenom temperature od 180°C do 280°C i povišenog pritiska u vodenim suspenzijama, dolazi do transformacije delova biljaka u proizvode nalik lig

nitru [5, 6]. Proces pretvara sav ugljenik iz biljnog otpada u ugalj sa 100% efikasnosti, bez osloba anja CO₂ ili metana u atmosferu. Friedrich Bergius je ovim postupkom još 1913. godine objasnio prirodni proces nastajanja uglja [7]. Smešu celuloze i vode je grejao u zatvorenom reaktoru na temperaturi od 250°C do 310°C. vrst, crni proizvod je imao niži O/C odnos (O/C=0.1-0.2) od polazne sirovine, što je ukazalo na karbonizaciju celuloze. Iako industrijalizacijom gotovo zaboravljen, ovaj proces se tokom 19. veka koristio za hidrotermalnu degradaciju organskog materijala iz kog su se dobijale bitne hemikalije i te na ili gasovita goriva [8]. Dobijena HTC hidro a , koja nastaje kao proizvod reakcije vode i lignocelulozne biomase, je hidrofoban, porozan, vrst material sa visokim sadržajem ugljenika [9]. Pored hidro a i pri HTC procesu generišu se ve e koli ine procesne vode, bogate fenolnim komponentama i rastvorenim organskim fragmentima, kao i male koli ine gasa, uglavnom CO₂ [10, 11]. Prinos i karakteristike ovih proizvoda zavise od reakcionih uslova, ali i od biomase koja se koristi kao sirovina [2].

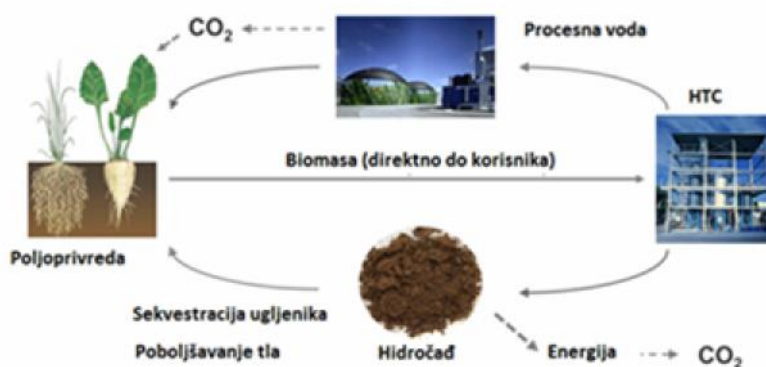
Postupak se može odvijati direktno (samo biomasa i voda) ili uz dodatak katalizatora (naj eš e limunska kiselina ili metalni joni). Dodatak katalizatora poboljšava fizi ko-hemijske karakteristike hidro a i, smanjuje reakcioni pritisak, temperaturu, kao i potreban maseni odnos vrste biomase i procesne vode [12, 13, 14]. Me utim, pri izboru katalizatora treba biti veoma oprezan jer može izazvati nagrizanje reaktora.

2. REAKCIONI MEHANIZMI TOKOM HTC PROCESA

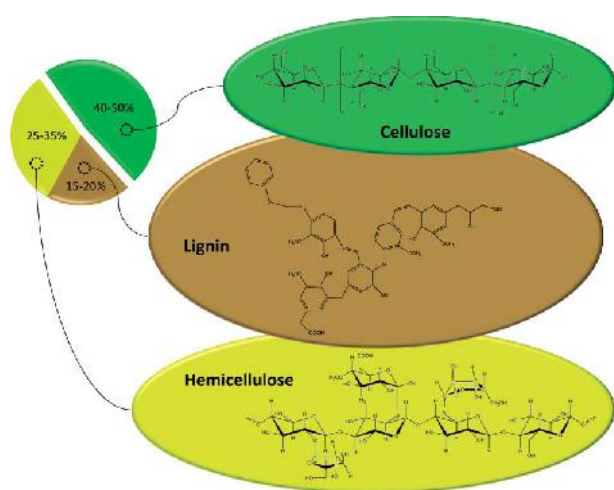
Mehanizmi reakcija transformacije biomase u hidro a su sli ni transformacijama pri suvoj pirolizi i podrazumevju hidrolizu, dehidraciju, dekarboksilaciju, kondenzionu polimerizaciju i aromatizaciju [5]. Udeo pojedinih mehanizama u celokupnom HTC procesu nije precizno utvr en i prevashodno zavisi od tipa biomase i reakcionih uslova [10].

Adrese autora: ¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina ITNMS, Beograd, Srbija, ² Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Srbija
Rad je primljen 10. 02. 2015.

Rad prihva en 29. 03. 2015.



Slika 1 - Šema postupka hidrotermalne karbonizacije [15]



Slika 2 - Struktura celuloze, hemiceluloze i lignina [16]

2.1. Hidroliza

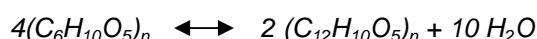
Prisustvo vode u podkritičnim uslovima, na povišenim temperaturama olakšava hidrolizu organskih jedinjenja, odnosno cepanje hemijskih veza biomakromolekula [12]. Hidroliza ima manju energiju aktivacije nego vežna reakcija koje se odvijaju tokom suve pirolize što dovodi do degradacije organskih jedinjenja na nižim temperaturama. Pri ovoj degradaciji nastaju saharidne jedinice iz celuloze ili fenolne komponente iz lignina [5, 17]. Pod hidrotermalnim uslovima, celuloza znatno hidrolizuje iznad 200°C [10], hemiceluloza između 180-200°C, a lignin se razgrađuje iznad 220°C [5]. Održavanje reakcije u alkalnoj sredini daje veće reakcione brzine u poređenju sa kiselim ili neutralnim sredinama. Na pH od 3 do 7 stepen reakcije zavisi od koncentracije H⁺ i OH⁻ jona jer je vodonična veza između celuloze i vode jača od uticaja pH. Degradacija lignina je moguća na temperaturi većoj od 220°C zbog visokog sadržaja etarskih veza. Nukleofilnim reakcijama tokom ovih degradacija nastaju veoma reaktivni proizvodi, malih molekula

skih masa [18]. Najčešći proizvod je sirćetna kiselina, koja se formira hidrolizom spoljašnjih lanaca. Količina različitih fragmenata je veoma velika [19].

Interakcija između različitih komponenta biomase i njenih fragmenata se ne može izbjeći. Efekti svake interakcije tokom hidrolize do danas nisu precizno utvrđeni. Pretpostavlja se da fragmenti hemiceluloze reaguju sa ligninom i ovo povećava rastvorljivost njihovih aromatičnih struktura. Ovo je potvrđeno činjenicom da lignin i hemiceluloza grade oligomere koji su stabilni pri HTC uslovima [10].

2.2. Dehidratacija

Dehidratacija se objašnjava eliminacijom hidroksilnih grupa [10]. Ona obuhvata kako hemijsku reakciju, tako i fizičke procese pri kojima se uklanja voda iz matriksa biomase bez promene hemijskog sastava. Proces dehidratacije može se potvrditi značajnim smanjenjem H/C i O/C odnosa. Eksperimenti su pokazali da je razgradnja celuloze tokom dehidratacije u skladu sa reakcijom:



Voda se formira cepanjem fenolnih i alkoholnih grupa na temperaturama iznad 150°C i 200°C [20], kao i kondenzacijom fragmenata [10]. Kada se na biomasu primene HTC uslovi, fizičko uklanjanje vode je usko povezano sa gore navedenim hemijskim promenama. Zbog niže viskoznosti vode, degradacija koloidnih struktura manje hidrofilnih funkcionalnih grupa i fizičko uklanjanje vode su značajno poboljšani pri HTC procesu [10].

2.3. Dekarboksilacija

Dekarboksilacijom, karboksilne (-COOH) i karbonilne (-C=O) grupe se degradiraju, daju i CO₂ i CO. Ovaj proces se dešava brzo na temperaturi iznad 150°C. Tokom ove reakcije formira se više CO₂, što se može objasniti eliminacijom karboksilne grupe [21]. Jedan izvor CO₂ je mravlja kiselina, koja se formira tokom degradacije celuloze i raz-

gra uje tokom HTC-a daju i primarno CO₂ i vodu. Drugi izvor je formiranje CO₂ tokom reakcije kondenzacije, kao i raskidanje intramolekulskih veza. Pretpostavlja se da voda deluje kao oksidaciono sredstvo na temperaturama iznad 300°C i da se CO₂ dodatno formira termalnom razgradnjom oksidacionih grupa [10, 22].

2.4. Polimerizacija

Eliminacija hidroksilnih (-OH) i karboksilnih grupa dovodi do stvaranja nezasi enih fragmenata biomakromolekula. Neki od ovih fragmenata su visoko reaktivni i udružuju se uglavnom kondenzacionom polimerizacijom, procesom u kom se dva molekula spajaju dovode i do gubitka malog molekula (esto vode). Aromati ne strukture koje proisti u iz aromatizacije polimera su veoma stabilne pod hidrotermalnim uslovima i stoga se smatraju gradivnim blokovima hidro a i [10]. Polimerizacija 5-hidroksi-metil-furfurala iz celuloze ili furfurala iz hemiceluloze, najverovatnije dovodi do gra enja ugljenikom-bogate hidro a i [23].

U slu aju veoma reaktivih fragmenata lignina polimerizacija se završava za nekoliko minuta na temperaturi iznad 300°C, dok su na sobnoj temperaturi potrebni meseci. Kondenzacione reakcije monosaharida su još sporije. Fragmenti hemiceluloze stabilizuju fragmente lignina, usporavaju i kondenzaciju. Ostaje nepoznato da li rastvorljive frakcije hidro a i predstavljaju nepotpunu kondenzaciju prekursora nerastvorljivih frakcija, ili su ove dve frakcije proizvodi razli itih reakcionih puteva [10].

2.5. Aromatizacija

Iako su celuloza i hemiceluloza sastavljene iz karbohidrata, u stanju su da formiraju aromati ne strukture u nevodenim i vodenim sredinama. Alkalna sredina ubrzava formiranje aromati ne strukture. Pored aromati nih struktura, gradivnim blokovima hidro a i se može smatrati i kondenzacija aromati nog prstena, što može objasniti dobro slaganje izme u prirodnog ugljenisanja i HTC procesa. Aromatizacija zna ajno zavisi od temperature. Dosadašnji eksperimenti ukazuju na pojavu aromatizacije iznad 270°C [10].

3. UTICAJ PROCESNIH PARAMETARA

Na HTC proces uti u procesni parametri:

- temperatura
- vreme trajanja procesa
- pritisak
- pH
- koli ina biomase u procesnoj vodi [24]

3.1. Temperatura

Temperatura je parametar koji ima najve i uticaj na karakteristike proizvoda. Visoke temperature dovode do ve eg stepena degradacije i imaju presudan uticaj na broj jedinjenja koja mogu da hidrolizuju. Visoke temperature i duže vreme trajanja

reakcije e pove ati transformaciju biomase i dovesti do nastanka manjeg prinosa hidro a i sa ve im sadržajem ugljenika [10, 24].

Pove anje temperature favorizuje reakcije dehidratacije i dekarboksilacije, koje su odgovorne za smanjenje sadržaja kiseonika u tretiranoj biomasi i za posledicu ima smanjenje O/C odnosa. Ako je temperatura niža od 180°C karbonizacija se otežano izvodi, jer celuloza i hemiceluloza degradiraju na nešto višim temperaturama. Temperature koje su više od 180°C e dati proizvod bolje homogenosti i uniformnosti estica [24].

Temperatura kontroliše reakcionu kinetiku. Tipna kinetika reakcije je pseudo-prvog reda. Prilikom modelovanja HTC reakcije razmatrane su razlike u brzini reakcione konstante. Ovo može da se objasni injenicom da na nižim temperaturama prevla uje degradacija celuloze i hemiceluloze, dok je na višim temperaturama dominantnija degradacija lignina [24].

Temperatura pove ava i pH hidro a i, kapacitet katjonske izmene, kao i aktivnu površinu [24].

3.2. Vreme trajanja procesa

Ta no vreme trajanja procesa se ne može dati, jer reakciona brzina ostaje uglavnom nepoznata, ali tipni no vreme varira izme u 1 i 72 h. Eksperimenti sa kratkim vremenom reakcije (manje od sat vremena) daju hidro a sa zna ajnim pove anjem toplotne vrednosti [10]. Me utim duže vreme trajanja reakcije dovodi do ve e degradacije i smanjuje koli inu organskih gubitaka u otpadnim vodama. Ekonomian na in pove anja vremena zadržavanja se može posti i recirkulacijom procesne vode. Tako e se dužim vremenom reakcije izbegava upotreba katalizatora [25].

3.3. Pritisak

Pritisak treba da bude takav da voda ostaje u te noj fazi. Porast pritiska je rezultat porasta temperature i ako temperatura poraste iznad 100°C, nastaje zasi eni pritisak vodene pare, što zna i da e dalje isparavanje vode dovesti do kondenzovanja iste koli ine vodene pare (ravnoteže). Na primer, u posudi pod pritiskom na temperaturi od 180°C do 220°C, pritisak vodene pare se (pritisak zasi ene pare) kre e izme u 9-22 bara [26].

Ako se posuda pod pritiskom zagreva iznad 100°C sadržaj biomase kao i dobijeni pritisak e biti ve i od pritiska zasi enja zbog formiranja gasova. Na primer, tokom HTC-a, pritisak u reaktoru zagrevanom na 185°C može da dostigne 22-24 bara. Koriš enje visoke temperature kako bi se pove ao stepen transformacije biomase može rezultirati visokim pritiscima koji mogu da podrazumevaju visoku cenu investicija za opremu pod pritiskom [10].

3.4. pH

Dodavanje kiselina ima uticaj na kinetiku reakcije kao i na reakcione uslove. Slabo kiseli uslovi imaju tendenciju da pove aju ukupan prinoc HTC-a, po-

ve aju prinos ugljenika u hidro a i i pove avaju H/C odnos. Neutralna do slabo kisela sredina je neophodna za simulaciju prirodnog procesa nastajanja uglja. HTC reakcija može zapo eti i na jako kiselom pH, što e ubrzati hidrolizu ugljenih hidrata, ali potom proizvesti inhibiraju i efekat na reakciju [25, 27].

Tokom HTC procesa pH opada zbog formiranja naj eš e sir etne, mravlje, mle ne i levulinske kiseline. Kisela reakciona sredina katalizuje proces karbonizacije biomase, dovode i do hidrolize celuloze, dok se uticaj na procese kao što su dekarboksilacija i kondenzaciona polimerizacija i dalje ispituje [10].

3.5. Koli ina biomase u procesnoj vodi

Ve a koli ina biomase u procesnoj vodi može dovesti do smanjenja ukupnog vremena reakcije. U cilju maksimiziranja proizvodnje hidro a i u reaktoru, koli ina vrste supstance treba da bude velika koliko je mogu e, ali pod uslovom da ulazna biomasa bude potpuno pokrivena vodom i da je smeša u stanju da se pumpa ili meša ako ure aj poseduje pumpe ili mešalice [25].

4. PROIZVODI HTC PROCESA

Po završetku HTC procesa, vrsti deo se odvaja od te nosti filtracijom. Nakon toga se suši i dalje koristi. Hidro a strukturom podse a na prirodni ugalj. Osnovna karakteristika hidro a i je u tome što ima ve i sadržaj C i niže H/C i O/C koeficijente od polazne sirovine. Ovo je rezultat procesa dehidratacije i dekarboksilacije tokom HTC-a [25].

Procesna voda je te nost koja ostaje nakon filtracije suspenzije hidro a i. Ona obi no ima visok sadržaj organskih i neorganskih jedinjenja, deo azota, fosfora kao i mineralnih komponenti iz originalne biomase [25, 28]. Može se reciklirati, pri emu se pove ava energetski prinos hidro a i jer se delovi organskih materija u vodi mogu dodatno polimerizovati [29]. Tako e se zbog mineralnog sastava može koristiti kao supstrat za gajenje mikroalgi, kao ubrivo ili kao biogorivo visoke toplotne mo i [30, 31].



Slika 3 - Izgled osušene hidro a i [28]

5. PREDNOSTI HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE

U pore enju sa biološkim metodama (kao što su anaerobne digestije ili alkoholna fermentacija), karbonizacija biomase na visokom pritisku ima niz

prednosti. Prvo reakcija traje samo nekoliko sati u odnosu na dane ili mesece potrebne za biološke procese. Osim toga, visoke temperature procesa eliminišu patogene i deaktiviraju druge potencijalne zaga iva e stvaraju i iste i sterilne proizvode [25].

Konverzija biomase u proizvod sa ve im sadržajem ugljenika može se odvijati razli itim termohemijskim procesima. Piroлиза je na primer, proces koji se dešava na visokoj temperaturi i u odsustvu kiseonika i dovodi do formiranja uglja [5]. Me utim, prilikom direktnog sagorevanja biomase dolazi do nastanka šljake, prljanja, formiranja klinkera ili korozije, zbog velikog sadržaja alkalnih i zemnoalkalnih metala. Kako se HTC odvija u prisustvu vode, dolazi do demineralizacije neorganskih komponenti iz biomase u procesnu vodu. Ona se može koristiti u narednom HTC postupku i na taj na in rešiti problem nagomilavanja metala [28].

U odnosu na suhu pirolizu, koja zahteva biomasu sa niskim sadržajem vode (obi no od drveta ili biljnih ostataka), glavna prednost HTC-a je ta što se sirovine ne moraju sušiti pre ili tokom procesa. HTC se zahvaljuju i tome može primeniti na širok spektar biogenih materijala. Osim toga, ovaj proces zahteva nižu temperaturu [25]. Tokom pirolize ili torefrakcije, razgradnja hemiceluloze zapo inje na temperaturi izme u 200°C i 300°C, zatim e na 400°C do i do razgradnje celuloze, dok se razgradnja lignina može o ekivati tek oko 600°C, jer je termostabilniji [32]. Nasuprot tome, prilikom HTC-a degradacija ovih komponenti biomase zapo inje ve na 180°C [33].

Krajnja suspenzija (voda-ugljenik smeša) iz HTC procesa se lako suši. Pore enjem osobina odvodnjavanja vlažne biomase pre i nakon HTC-a ukazuje na to da su osobine odvodnjavanja zapravo mnogo bolje nakon HTC procesa. To ga ini zanimljivim za koriš enje organskog otpada sa visokim sadržajem vlage, na primer u postrojenjima za tretman otpadnih voda [25].

Tako e, HTC je efikasan proces za smanjenje emisije CO₂ tokom konverzije biomase. U pore enju sa drugim procesima konverzije ugljenih hidrata koji transformišu biomasu u proizvode sa ve im sadržajem ugljenika i drugih goriva, HTC je zapravo najefikasniji. Kada se biomasa anaerobno digestira ili fermentiše, deo ugljenika iz sirovine se pretvara u CO₂ i gubi u atmosferu. Sa HTC procesom me utim, ve ina ugljenika prisutnog u sirovini ostaje vezana do finalnog proizvoda, hidro a i [25].

6. PRIMENA PROIZVODA HTC PROCESA

HTC se može primeni na širok spektar biogenih materijala. Neke od njih su klip kukuruza [34], kanalizacioni mulj [35], vlakna kokosa i liš e eukaliptusa [36], slama je ma [37], ljuska oraha i stabljika suncokreta [38], miskantus [39], bambus [40]... HTC materijali su ve pronašli brojne primene ukljuju i oboga ivanje zemljišta, katalizu, pre iš avanje vode, izvor su energije, skladište CO₂. Skla-

dištenje CO₂ se zasniva na afinitetu amino-funkcionalnih grupa prisutnih u hidroa i ka CO₂ [36].

6.1. Upotreba proizvoda HTC procesa kao goriva

Jedan od glavnih primena hidroa i je da se koristiti kao izvor toplotne energije. Specifičan energetska sadržaj može biti značajno povećan u odnosu na polazne sirovine. Može se koristiti kao gorivo u industrijskim postrojenjima samostalno ili u kombinaciji toplotne i električne energije [10, 25]. Jedna od pionira u industrijskoj primeni HTC procesa je španska kompanija Ingelia, koja od 2010. godine proizvodi vrstu gorivo od različitih biljnih biomasa [41].

Hidroa dobijena od bora ili miskantusa, se veoma uspešno koristi za proizvodnju peleta. Pelet dobijen od ovakvih materijala je trajniji i oslobađa ve u energiju prilikom sagorevanja nego pelet od suve termički netretirane biomase [39, 42].

Pored vrstog goriva, ovim procesom se može dobiti tečno gorivo ili bioulje [43].

6.2. Poboljšanje zemljišta

Proizvodi ovog procesa se mogu koristiti kao komponente za poboljšanje kvaliteta i plodnosti zemljišta [5, 44]. Procesna voda može poboljšati sadržaj nutritivnih elemenata u zemljištu, dok hidroa velikom aktivnom površinom i poroznom strukturom poboljšava zadržavanje vode i hranljivih materija. Pretpostavlja se da su dva procesa odgovorna za ovo. Prvi, hranljive materije su zarobljene u fine pore hidroa i, i drugi, spora biološka oksidacija proizvodi karboksilne grupe na ivicama aromatičnog prstena na hidroa i što povećava kapacitet zadržavanja nutrijenata [45].

Istraživanja potvrđuju prednosti HTC proizvoda koja uključuju:

- Smanjenje prodiranja azota u podzemne vode
- Moguće smanjenje emisija azot-oksida
- Povećanje kapaciteta razmene katjona što dovodi do poboljšanja plodnosti zemljišta
- Ublažavanje kiselosti
- Povećanje zadržavanja vode
- Povećanje broja korisnih mikroba zemljišta

Hidroa može poboljšati skoro svako zemljište. Područja sa malom količinom padavina ili zemljište siromašno hranljivim materijama je najverovatnije imati najveće poboljšanje dodatkom ovog materijala [25]. Istraživači esto koriste „Terra Preta“ zemljište za ilustraciju poboljšavajućeg efekta hidroa i u zemljištima. Terra Preta (crnica na portugalskom) je tamne boje, nalazi se u brazilskom Amazon basenu. Odlikuje se višim sadržajem organske materije, visokog kapaciteta zadržavanja vlage i nutrijenata, kao što su azot, fosfor, kalijum, kalcijum, nego u okolnim zemljištima. Ključni

ni faktor za poboljšanje plodnosti je visok sadržaj antropogenog drvenog uglja pronađenog u zemljištu, koji potiče od ostataka nepotpunog sagorevanja uglavnom usled požara [25].

6.3. Adsorbent

Jedna od važnijih primena je adsorpcija, posebno za prečišćavanje vode. Hidroa može biti aktivirana fizičkim ili hemijskim putem tako da se povećava veličina površine i aktivna površina. Fizičko aktiviranje se vrši sa aktivirajućim agensima, kao što su CO₂ ili gasovi, dok se hemijska aktivacija obavlja mešanjem sa hemijskim aktivirajućim agensima (kao što su kalijum soli, natrijum-hidroksida, magnezijum-hlorid,...) i zagrevanjem smeše na različitim temperaturama u inertnoj atmosferi. Zahvaljujući povećanom kapacitetu sorpcije, hidroa može adsorbovati veliki dijapazon zagađivača iz vode [25].

Kikiriki, uljana repica, sojina slama su takođe korišćeni za dobijanje materijala koji se koristi za adsorpciju Cu²⁺. Sve tri hidroa i imaju veće adsorpcione kapacitete od komercijalnog aktivnog uglja na pH 3.5-5.0 [46]. Zn²⁺, Cu²⁺ i fenoli su uklanjani pomoću materijala dobijenog od *Panicum virgatum*, etinara i mekšeg drveta [47]. Pb²⁺ je uklonjeno pomoću hidroa i od sirove i anaerobno digestovane šećerne trske [48].

6.4. Ostale primene

Nedavno istraživanje je pokazalo da se HTC može koristiti za proizvodnju nanostrukturnih ugljenih materijala iz biomase, izborom pravog tipa sirovina i kroz dodavanje određenih jedinjenja. Osobine ovih nanoestica sfernog oblika mogu biti interesantne za različite primene kao što su proizvodnja nosača katalizatora i fiksiranje ugljenika [6, 49]. Osim toga, estice karbona proizvedene HTC-om pokazuju potencijal za druge primene kao što su skladištenje vodonika, skladištenje elektrohemijske energije litijum-jonskim baterijama, u superkondenzatorima ili kao materijal za gorivne ćelije [5].

7. ZAKLJUČAK

Hidrotermalna karbonizacija je relativno jednostavan egzoterman proces koji karakteriše minimalan gubitak energije, odsustvo buke, zagađivanja životne sredine. Ovim postupkom od otpadne biomase nastaju proizvodi visoke ekonomske, ekološke i društvene vrednosti. Tehnologija hidroa i nudi revolucionarni pristup ublažavanja rasta njihovih energetskih potreba i globalnih klimatskih promena.

Međutim, HTC otpadne biomase je još uvek u ranoj fazi razvoja i zbog toga postoje mnogi aspekti koji zahtevaju dodatna istraživanja kako bi se što bolje iskoristio potencijal samog procesa i dobijenih materijala.

Zahvalnica

Autori rada se ovom prilikom zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja R. Srbije, koje je svojim finansiranjem kroz projekat br. TR 31003 pomoglo ova istraživanja.

LITERATURA

- [1] Demirbas A. (2001), Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energ Convers Manage*, 42, 11, 1357-1378
- [2] Liu Z., Quek A., Hoekman S.K., Balasubramanian R. (2013), Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization, *Fuel*, 103, 943-949
- [3] Kumar S., Gupta R.B. (2009), Biocrude production from switchgrass using subcritical water, *Energ Fuel*, 23, 10, 5151-5159
- [4] Khan A.A., Jong W., Jansens P.J., Spliethoff H. (2009), Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies, *Fuel Process Technol*, 90, 1, 21-50
- [5] Libra J., Ro K., Kamman C., Funke A., Berge N.D., Neubauer Y., Titirici M.M., Fuhner C., Bens O., Kern J., Emmerich K.H. (2011), Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis, *Biofuels*, 2, 1, 89-124
- [6] Titirici M.M., Thomas A., Antonietti M. (2007), Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?; *New J Chem*, 31, 787-789
- [7] Bergius F. (1931), Chemical reactions under high pressure, Nobel Foundation (Lecture Note), 1-33
- [8] Mumme J., Eckervogt L., Pielert J., Diakite M., Rupp F., Kern J. (2011), Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage, *Bioresource Technol*, 102, 19, 9255-9260
- [9] Reza M.T., Becker W., Sachsenheimer K., Mumme J. (2014), Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage, *Bioresource Technol*, 161, 91-101
- [10] Funke A., Ziegler F. (2010), Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, *Biofuels Bioprod Bioref*, 4, 2, 160-177
- [11] Xiao L.P., Zheng-Jun S., Feng X., Run-Cang S. (2012), Hydrothermal Carbonization of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technol*, 118, 619-623
- [12] <http://www.hrastovic-inzenjering.hr/primjena-energije/energetski-clanci/item/364-hidrotermalna-karbonizacija-biomase.html>, 10.10.2014.
- [13] Lynam J., Coronella C., Yan W., Reza M., Vasquez V. (2011), Acetic acid and lithium chloride effect on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technol*, 102, 10, 6192-6199
- [14] Lynam J., Reza M., Vasquez V., Coronella C. (2012), Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass, *Fuel*, 99, 271-273
- [15] <http://www.ufz.de/index.php?en=30766>, 11.08.2014.
- [16] Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. (2010), Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chem*, 12, 1493-1513
- [17] Antal M.J., Mok W.S.L., Richards G.N. (1990), Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose, *Carbohydr Res*, 199, 1, 91-109
- [18] Saisu M., Sato T., Watanabe M., Adschiri T., Arai K. (2003), Conversion of lignin with supercritical water-phenol mixtures, *Energ Fuel*, 17, 4, 922-928
- [19] Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P., Froling Jr.M., Antal M.J., Tester J.W. (2008), Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ Sci*, 1, 32-65
- [20] Ross D.S., Loo B.H., Tse D.S., Hirschon A.S. (1991), Hydrothermal treatment and the oxygen functionalities in Wyodak coal, *Fuel*, 70, 3, 289-295
- [21] Murray J.B., Evan D.G. (1972), The brown-coal/water system: Part 3. Thermal dewatering of brown coal, *Fuel*, 51, 4, 290-296
- [22] Michels R., Langlois E., Ruau O., Mansuy L., Elie M., Landais P. (1996), Evolution of asphaltenes during artificial maturation: A record of the chemical processes, *Energ Fuel*, 10, 1, 39-48
- [23] Titirici M.M., Antonietti N., Baccile N. (2008), Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from polyto monosaccharides and pentoses/hexoses, *Green Chem*, 10, 11, 1204-1212
- [24] Basso D., Castello D., Baratieri M., Fiori L., Hydrothermal carbonization of waste biomass: profress report and prospects, 21st European Biomass Conference and Exhibition, (ISSN: 2282-5819), Denmark, June (2013), 1478-1487
- [25] Robbiani Z., Hydrothermal carbonization of bio-waste/fecal sludge: Conception and construction of a HTC prototype research unit for developing countries (Master Thesis), Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Swiss, (2013), 1-75
- [26] Ramke H., Blohse D., Lehmann H., Fetting J., Hydrothermal carbonization of organic waste, Sardinia, Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, CISA Publisher (ISBN 978-88-6265-007-6), Italy, October (2009), 4-16
- [27] Liang J., Liu Y., Zhang J. (2011), Effect of Solution pH on the Carbon Microsphere Synthesized by Hydrothermal Carbonization, *Procedia Environ Sci*, 11, 1322-1327
- [28] Kambo S.H., Dutta A. (2015), A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications, *Renew Sust Energ Rev*, 45, 359-378
- [29] Stemann J., Ziegler F., Assessment of the energetic efficiency of a continuously operating plant for hydrothermal carbonisation of biomass, World Renewable Energy congress, (ISBN 978-91-7393-070-3), Sweden, May (2011), 125-132
- [30] Du Z., Hu B., Shi A., Ma X., Cheng Y., Chen P., Liu Y., Lin X., Ruan R. (2012), Cultivation of a microalga *Chlorella vulgaris* using recycled aqueous phase nutrients from hydrothermal carbonization process, *Bioresource Technol*, 126, 354-357

- [31] Jermakka J., Gronberg V., Wikberg H., Arnold M., Wastewater sludge as a resource for energy and material using hydrothermal carbonization, Symposium Water Week Latinoamerica, Viña del Mar, Chile, March (2013), 1-7
- [32] Gronli M.G., Varhegyi G., Di Blasi C. (2002), Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood, *Ind Eng Chem Res*, 41, 17, 4201-4208
- [33] Yan W., Acharjee T.C., Coronella C.J., Vasquez V.R. (2009), Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass, *Environ Prog Sustainable Energy*, 28, 3, 435-440
- [34] Liu K., Lin X., Yue J., Li X., Fang X., Zhu M., Lin J., Qu Y., Xiao L. (2010), High Concentration ethanol production from corncob residues by fed-batch strategy, *Bioresource Technol*, 101, 13, 4952-4958
- [35] 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, *Appl Energ*, 111, 257-266
- [36] Liu Z., Quek A., Hoekman S.K., Balasubramania R. (2012), Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion, *Bioresource Technol*, 123, 646-652
- [37] Sevilla M., Macia-Agullo J.A., Fuertes A.B. (2011), Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products, *Biomass Bioenerg*, 35, 7, 3152-3159
- [38] Roman S., Nabais J.M.V., Laginhas C., Ledesma B., Gonzales J.F. (2012), Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass, *Fuel Process Technol*, 103, 78-83
- [39] Kambo S.H., Dutta A. (2014), Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization, *Appl Energ*, 135, 182-191
- [40] Schneider D., Escala M., Supawittayayothin K., Tippayawong N. (2011), Characterization of biochar from hydrothermal carbonization of bamboo, *Int J Environ*, 2, 4, 647-652
- [41] <http://www.ingeliahtc.com/English/index.htm>
- [42] Reza M.T., Uddin M.H., Lynam J.G., Coronella C.J. (2014), Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends, *Biomass Bioenerg*, 63, 229-238
- [43] Kaushik R., Parshetti G.K., Liu Z., Balasubramanian R. (2014), Enzyme-assisted hydrothermal treatment of food waste for co-production of hydrochar and bio-oil, *Bioresource Technol*, 168, 267-274
- [44] Abel S., Peters A., Trinks S., Schonsky H., Facklam M., Wessolek G. (2013), Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil, *Geoderma*, 202-203, 183-191
- [45] Glaser B., Haumaier L., Guggenberger G., Zech G. (2001), The "Terra Preta" phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics, *Naturwissenschaften*, 88, 37-41
- [46] Tong X.J., Li J.Y., Yuan J.H., Xu R.K. (2011), Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws, *Chem Eng J*, 172, 2-3, 828-834
- [47] Han Y., Boateng A.A., Qi P.X., Lima I.M., Chang J. (2013), Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties, *J Environ Manage*, 118, 196-204
- [48] Inyang M., Gao B., Ding W., Pullammanappallil P., Zimmerman A.R., Cao X. (2011), Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse, *Separ Sci Technol*, 46, 12, 1950-1956
- [49] Hu B., Yu S.H., Wang K., Liu L., Xu X.W. (2008), Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process, *Dalton Trans*, 40, 5414-5423

ABSTRACT

SUSTAINABLE CONVERSION OF WASTE BIOMASS USING HYDROTHERMAL CARBONIZATION METHOD

Hydrothermal carbonization represents a process for converting a wet organic material at elevated temperature and pressure in hydrochar, coal-like product. The resulting hydrochar, depending on the nature of biomass, can be used as a substitute for fossil coal, adsorbent of various pollutants, soil fertility supplement and others. This paper provides insight into the reaction mechanisms, as well as the influence of process parameters. It also highlighted the importance and advantage of the process of hydrothermal carbonization of biomass compared to traditional methods of conversion, as well as the actual implementation of the product.

Keywords: *hydrothermal carbonization, hydrochar, biomass, fuel.*

Review paper

Paper received: 10. 02. 2015.

Paper accepted: 29. 03. 2015.