

JELENA T. PETROVIĆ¹, MARIJA L. MIHAJLOVIĆ¹, MIRJANA
D. STOJANOVIĆ¹, MARIJA R. STANOJEVIĆ¹, MARIJA S.
PETROVIĆ¹, JELENA V. MILOJKOVIĆ¹, ČASLAV M. LAČNJEVAC²

Pregledni rad
UDC:628.4.042.004.8

doi:10.5937/ZasMat1502206P

Održiva konverzija otpadne biomase primenom postupka hidrotermalne karbonizacije

Hidrotermalna karbonizacija predstavlja postupak prevođenja vlažnog organskog materijala primenom povišene temperature i pritiska u hidročađ, proizvod sličan uglju. Dobijena hidročađ, u zavisnosti od prirode biomase, može biti upotrebljena kao zamena za fosilni uglj, adsorbent različitih polutanata, dodatak za poboljšanje plodnosti zemljišta i dr. Ovaj rad pruža uvid u osnovne reakcione mehanizme, kao i uticaj procesnih parametara na dobijanje hidročađi. Takođe, istaknut je značaj i prednost postupka hidrotermalne karbonizacije otpadne biomase u odnosu na tradicionalne metode konverzije, kao i aktuelne primene dobijenih proizvoda.

Ključne reči: hidrotermalna karbonizacija, hidročađ, biomasa, gorivo

1. UVOD

Ogromna potrošnja fosilnih goriva i rast svetske populacije dovode do sve veće 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 različiti biološki i termo-hemijski postupci [2]. U biološkim transformacijama dominiraju gasoviti ili tečni proizvodi (biogas ili alkohol), dok su čvrste materije glavni komercijalni proizvodi termo-hemijskog procesa. Tradicionalna konverzija biomase procesima gasifikacije ili pirolize, ima niz prednosti u odnosu na biološku, kao što su kraće vreme reakcije i veći prinos proizvoda [3]. Međutim direktno sagorevanje vlažne biomase snižava temperaturu gorenja i povećava emisiju CO₂, što dovodi do povećanja efekta staklene bašte i zagađenja vazduha. Osim toga, biomasu je potrebno prethodno osušiti, što dodatno poskupljuje proces sagorevanja [4]. Zbog toga se poslednjih godina, naučna javnost sve više okreće ka ispitivanju novih, ekološki unapređenih 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 omogućava korišćenje biomase sa visokim sadržajem vlage bez potrebe za intenzivnim i skupim predtretmanom sušenja [5].

Pojednostavljeno, HTC se može opisati kao proces konverzije biomase u hidrouglj ili hidročađ. 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 uglj sa 100% efikasnosti, bez oslobađanja 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. Čvrst, 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 tečna ili gasovita goriva [8]. Dobijena HTC hidročađ, koja nastaje kao proizvod reakcije vode i lignocelulozne biomase, je hidrofoban, porozan, čvrst material sa visokim sadržajem ugljenika [9]. Pored hidročađi pri HTC procesu generišu se veće količine procesne vode, bogate fenolnim komponentama i rastvorenim organskim fragmentima, kao i male količine gasa, uglavnom CO₂ [10, 11]. Prinos i karakteristike ovih proizvoda zavise od reakcionih uslova, ali i od biomase koja se koristi kao sirovina [2].

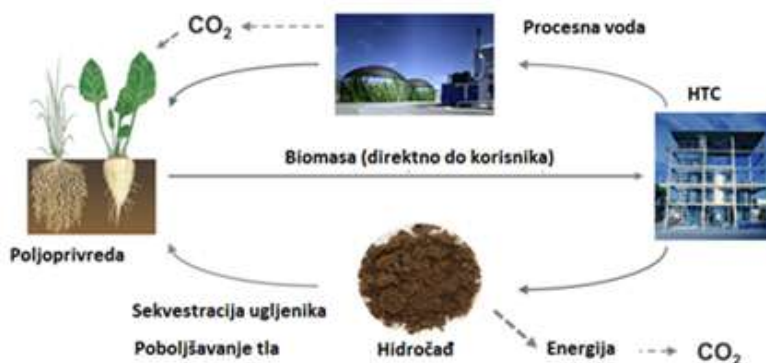
Postupak se može odvijati direktno (samo biomasa i voda) ili uz dodatak katalizatora (najčešće limunska kiselina ili metalni joni). Dodatak katalizatora poboljšava fizičko-hemijske karakteristike hidročađi, smanjuje reakcioni pritisak, temperaturu, kao i potreban maseni odnos čvrste biomase i procesne vode [12, 13, 14]. Međutim, pri izboru katalizatora treba biti veoma oprezan jer može izazvati nagrizanje reaktora.

2. REAKCIONI MEHANIZMI TOKOM HTC PROCESA

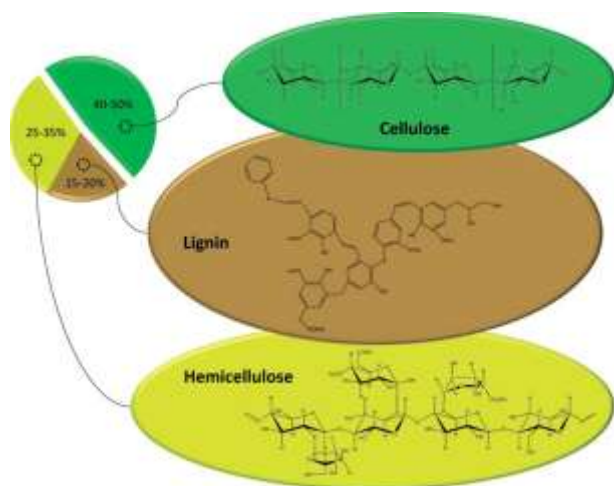
Mehanizmi reakcija transformacije biomase u hidročađ su slični transformacijama pri suvoj pirolizi i podrazumevju hidrolizu, dehidraciju, dekarboksilaciju, kondenzionu polimerizaciju i aromatizaciju [5]. Udeo pojedinih mehanizama u celokupnom HTC procesu nije precizno utvrđen i prevashodno zavisi od 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 prihvaćen 29. 03. 2015.



Slika 1 - Šema postupka hidrotermalne karbonizacije [15]



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

2.1. Hidroliza

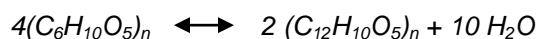
Prisustvo vode u podkritičnim uslovima, na povišenim temperaturama olakšava hidrolizu organskih jedinjenja, odnosno cepanje hemijskih veza biomakromolekula [12]. Hidroliza ima manju energiju aktivacije nego većina reakcija koje se odvijaju tokom suve pirolize što dovodi do degradacije organskih jedinjenja 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]. Odiigravanje 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 molekul-

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

Interakcija između različitih komponenata biomase i njenih fragmenata se ne može izbeći. Efekti svake interakcije tokom hidrolize do danas nisu precizno utvrđeni. Pretpostavlja se da fragmenti hemiceluloze reaguju sa ligninom i ovo povećava rastvorljivost njihove aromatične strukture. 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, dajući 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-

građuje tokom HTC-a dajući 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 nezasićenih fragmenata biomakromolekula. Neki od ovih fragmenata su visoko reaktivni i udružuju se uglavnom kondenzacionom polimerizacijom, procesom u kom se dva molekula spajaju dovodeći do gubitka malog molekula (često vode). Aromatične strukture koje proističu iz aromatizacije polimera su veoma stabilne pod hidrotermalnim uslovima i stoga se smatraju gradivnim blokovima hidročađi [10]. Polimerizacija 5-hidroksi-metil-furfurala iz celuloze ili furfurala iz hemiceluloze, najverovatnije dovodi do građenja ugljenikom-bogate hidročađi [23].

U slučaju veoma reaktivnih 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, usporavajući kondenzaciju. Ostaje nepoznato da li rastvorljive frakcije hidročađi predstavljaju nepotpunu kondenzaciju prekursora nerastvorljivih frakcija, ili su ove dve frakcije proizvodi različitih reakcionih puteva [10].

2.5. Aromatizacija

Iako su celuloza i hemiceluloza sastavljene iz karbohidrata, u stanju su da formiraju aromatične strukture u nevodenim i vodenim sredinama. Alkalna sredina ubrzava formiranje aromatične strukture. Pored aromatičnih struktura, gradivnim blokovima hidročađi se može smatrati i kondenzacija aromatičnog prstena, što može objasniti dobro slaganje između prirodnog ugljenisanja i HTC procesa. Aromatizacija značajno zavisi od temperature. Dosadašnji eksperimenti ukazuju na pojavu aromatizacije iznad 270°C [10].

3. UTICAJ PROCESNIH PARAMETARA

Na HTC proces utiču procesni parametri:

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

3.1. Temperatura

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

reakcije će povećati transformaciju biomase i dovesti do nastanka manjeg prinosa hidročađi sa većim sadržajem ugljenika [10, 24].

Povećanje 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 će dati proizvod bolje homogenosti i uniformnosti čestica [24].

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

Temperatura povećava i pH hidročađi, kapacitet katjonske izmene, kao i aktivnu površinu [24].

3.2. Vreme trajanja procesa

Tačno vreme trajanja procesa se ne može dati, jer reakciona brzina ostaje uglavnom nepoznata, ali tipično vreme varira između 1 i 72 h. Eksperimenti sa kratkim vremenom reakcije (manje od sat vremena) daju hidročađ sa značajnim povećanjem toplotne vrednosti [10]. Međutim duže vreme trajanja reakcije dovodi do veće degradacije i smanjuje količinu organskih gubitaka u otpadnim vodama. Ekonomičan način povećanja vremena zadržavanja se može postići recirkulacijom procesne vode. Takođe se dužim vremenom reakcije izbegava upotreba katalizatora [25].

3.3. Pritisak

Pritisak treba da bude takav da voda ostaje u tečnoj fazi. Porast pritiska je rezultat porasta temperature i ako temperatura poraste iznad 100°C, nastaje zasićeni pritisak vodene pare, što znači da će dalje isparavanje vode dovesti do kondenzovanja iste količine vodene pare (ravnoteže). Na primer, u posudi pod pritiskom na temperaturi od 180°C do 220°C, pritisak vodene pare se (pritisak zasićene pare) kreće između 9-22 bara [26].

Ako se posuda pod pritiskom zagreva iznad 100°C sadržaj biomase kao i dobijeni pritisak će biti veći od pritiska zasićenja zbog formiranja gasova. Na primer, tokom HTC-a, pritisak u reaktoru zagrevanom na 185°C može da dostigne 22-24 bara. Korišćenje visoke temperature kako bi se povećao 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 povećaju ukupan prinoc HTC-a, po-

većaju prinos ugljenika u hidročađi i povećavaju H/C odnos. Neutralna do slabo kisela sredina je neophodna za simulaciju prirodnog procesa nastajanja uglja. HTC reakcija može započeti i na jako kiselom pH, što će ubrzati hidrolizu ugljenih hidrata, ali potom proizvesti inhibirajući efekat na reakciju [25, 27].

Tokom HTC procesa pH opada zbog formiranja najčešće sirćetne, mravlje, mlečne i levulinske kiseline. Kisela reakciona sredina katalizuje proces karbonizacije biomase, dovodeći do hidrolize celuloze, dok se uticaj na procese kao što su dekarboksilacija i kondenzaciona polimerizacija i dalje ispituje [10].

3.5. Količina biomase u procesnoj vodi

Veća količina biomase u procesnoj vodi može dovesti do smanjenja ukupnog vremena reakcije. U cilju maksimiziranja proizvodnje hidročađi u reaktoru, količina čvrste supstance treba da bude velika koliko je moguće, ali pod uslovom da ulazna biomasa bude potpuno pokrivena vodom i da je smeša u stanju da se pumpa ili meša ako uređaj poseduje pumpe ili mešalice [25].

4. PROIZVODI HTC PROCESA

Po završetku HTC procesa, čvrsti deo se odvaja od tečnosti filtracijom. Nakon toga se suši i dalje koristi. Hidročađ strukturom podseća na prirodni ugalj. Osnovna karakteristika hidročađi je u tome što ima veći 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 tečnost koja ostaje nakon filtracije suspenzije hidročađi. Ona obično ima visok sadržaj organskih i neorganskih jedinjenja, deo azota, fosfora kao i mineralnih komponenti iz originalne biomase [25, 28]. Može se reciklirati, pri čemu se povećava energetska prinos hidročađi jer se delovi organskih materija u vodi mogu dodatno polimerizovati [29]. Takođe se zbog mineralnog sastava može koristiti kao supstrat za gajenje mikroalgi, kao đubrivo ili kao biogorivo visoke toplotne moći [30, 31].



Slika 3 - Izgled osušene hidročađi [28]

5. PREDNOSTI HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE

U poređenju sa biološkim metodama (kao što su anaerobna digestija 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 zagađivače stvarajući čiste i sterilne proizvode [25].

Konverzija biomase u proizvod sa većim sadržajem ugljenika može se odvijati različitim termohemijskim procesima. Piroлиза je na primer, proces koji se dešava na visokoj temperaturi i u odsustvu kiseonika i dovodi do formiranja uglja [5]. Međutim, 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 način rešiti problem nagomilavanja metala [28].

U odnosu na suhu pirolizu, koja zahteva biomasu sa niskim sadržajem vode (obično od drveta ili biljnih ostataka), glavna prednost HTC-a je ta što se sirovine ne moraju sušiti pre ili tokom procesa. HTC se zahvaljujući tome može primeniti na širok spektar biogenih materijala. Osim toga, ovaj proces zahteva nižu temperaturu [25]. Tokom pirolize ili torefrakcije, razgradnja hemiceluloze započinje na temperaturi između 200°C i 300°C, zatim će na 400°C doći do razgradnje celuloze, dok se razgradnja lignina može očekivati tek oko 600°C, jer je termostabilniji [32]. Nasuprot tome, prilikom HTC-a degradacija ovih komponenti biomase započinje već na 180°C [33].

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

Takođe, HTC je efikasan proces za smanjenje emisije CO₂ tokom konverzije biomase. U poređenju sa drugim procesima konverzije ugljenih hidrata koji transformišu biomasu u proizvode sa većim 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 međutim, većina ugljenika prisutnog u sirovini ostaje vezana do finalnog proizvoda, hidročađi [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 lišće eukaliptusa [36], slama ječma [37], ljuska oraha i stabljika suncokreta [38], miskantus [39], bambus [40]... HTC materijali su već pronašli brojne primene uključujući obogaćivanje zemljišta, katalizu, prečišćavanje vode, izvor su energije, skladište CO₂. Skla-

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

6.1. Upotreba proizvoda HTC procesa kao goriva

Jedan od glavnih primena hidročađi 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 čvrsto gorivo od različitih biljnih biomasa [41].

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

Pored čvrstog 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 hidročađ 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 hidročađi, i drugi, spora biološka oksidacija proizvodi karboksilne grupe na ivicama aromatičnog prstena na hidročađi što povećava kapacitet zadržavanja nutrijenata [45].

Istraživanja potvrđuju prednosti HTC proizvoda koja uključuju:

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

Hidročađ može poboljšati skoro svako zemljište. Područja sa malom količinom padavina ili zemljište siromašno hranljivim materijama će najverovatnije imati najveće poboljšanje dodatkom ovog materijala [25]. Istraživači često koriste „Terra Preta“ zemljište za ilustraciju poboljšavajućeg efekta hidročađi 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

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. Hidročađ može biti aktivirana fizičkim ili hemijskim putem tako da se poveća veličina pora 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, hidročađ 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 hidročađi 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*, četinara i mekšeg drveta [47]. Pb²⁺ je uklonjeno pomoću hidročađi od sirove i anaerobno digestovane šećerne trske [48].

6.4. Ostale primene

Nedavno istraživanje je pokazalo da se HTC može koristiti za proizvodnju nanostrukturnih ugljeničnih materijala iz biomase, izborom pravog tipa sirovina i kroz dodavanje određenih jedinjenja. Osobine ovih nanočestica sfernog oblika mogu biti interesantne za različite primene kao što su proizvodnja nosača katalizatora i fiksiranje ugljenika [6, 49]. Osim toga, čestice 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, zagađenja životne sredine. Ovim postupkom od otpadne biomase nastaju proizvodi visoke ekonomske, ekološke i društvene vrednosti. Tehnologija hidročađi nudi revolucionarni pristup ublažavanja rastućih energetske 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 corn cob 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 Energy 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.