

Właściwości elektryczne biowęgla pozyskiwanego metodą pirolizy z roślin energetycznych

Streszczenie. Celem badań była analiza przewodności elektrycznej biowęgla uzyskanego z materiału organicznego metodą pirolizy. W celu wykonania pomiarów właściwości elektrycznych biowęgla, zbudowano prototypowe urządzenie. Oprócz pomiarów właściwości elektrycznych umożliwia ono m.in. pomiar gęstości właściwej dowolnej próbki materiału sypkiego. W rozpatrywanym przypadku po napełnieniu komory roboczej i zagęszczeniu proszku otrzymywano pastylkę węglową. Dla niej określano pomiarami bezpośrednimi właściwości elektryczne tj.: spadek napięcia przy przepływie prądu przez próbkę (prąd stały i przemienny), oporność rezystora węglowego, wartość prądu przepływającego przez rezystor, indukcyjność oraz pojemność. Ponadto przy pomocy oscyloskopu rejestrowano charakterystyki dynamiczne napięcia w odniesieniu do prądu przemiennego przepływającego przez rezystor węglowy. Stwierdzono, że badanym próbkom można przypisać cechy obiektu elektronicznego o charakterze pojemnościowym.

Abstract. The aim of the research was to analyze the electrical conductivity of the obtained coal from organic material by pyrolysis. In order to take measurements of the electrical properties of the biochar, a prototype device was built. In addition to measurements of electrical properties, it enables measurement of the specific density of any sample of bulk material. In the case under consideration, after filling the working chamber and concentrating the powder, a carbon pellet was obtained. For it, direct electrical properties were determined by direct measurements, it is: voltage drop at the current flow through the sample (direct and alternating current), resistance of the carbon resistor, value of current flowing through the resistor, inductance and capacity. In addition, the dynamic characteristics of the voltage with respect to the alternating current flowing through the carbon resistor were recorded using the oscilloscope. It has been noted that capacitive features can be attributed to the test samples. (**Electrical properties of biocoal obtained by pyrolysis from energy plants**)

Słowa kluczowe: biowęgiel, właściwości elektryczne, przewodność elektryczna, piroliza,

Keywords: biochar, electrical properties, electrical conductivity, pyrolysis.

Wprowadzenie

Biowęgiel można otrzymywać m.in. w procesie pirolizy surowca pochodzenia roślinnego. Takim surowcem z uwagi na korzystne znaczenie środowiskowe, mogą być rośliny uprawiane na cele energetyczne. Proces ten polega na rozkładzie cząsteczek związku chemicznego pod wpływem podwyższonej temperatury (200 – 300°C) bez obecności tlenu lub innego czynnika utleniającego. Zazwyczaj w czasie procesu pirolizy następuje rozkład złożonych związków chemicznych do związków o mniejszej masie cząsteczkowej.

Procesowi pirolizy mogą być poddawane zarówno materiały organiczne (np. węgiel, biomasa, odpady), jak i nieorganiczne (surowce ceramiczne). Piroliza substancji organicznych prowadzi do otrzymania stałej pozostałości, tzw. karbonizatu i wydzielenia części lotnych w postaci smoły pirolitycznej i gazu pirolitycznego. Substraty do produkcji biowęgla mogą pochodzić z różnych źródeł, mogą nimi być: rośliny energetyczne, odpady z przetwórstwa drewna, biomasa rolnicza, komunalne osady ściekowe, frakcje organiczne odpadów komunalnych stałych lub pozostałości z przetwórstwa rolno-spożywczego. Dużą część tych materiałów stanowi biomasa odpadowa, która ze względów ekonomicznych i środowiskowych nadaje się najbardziej do wytwarzania biowęgla. W skali przemysłowej celem procesu pirolizy materiałów organicznych jest przetwarzanie surowców (węgiel, biomasa) do użytecznych form energii [1, 3, 10].

Otrzymywany tą metodą biowęgiel stosowany jako paliwo, ale także ze względu na swoje właściwości chemiczne i fizyczne znajduje inne zastosowania. Od dawna stosowany jest również jako dodatek do gleby (szczególnie w Ameryce Południowej) w celu poprawy właściwości sorpcyjnych, tj. zatrzymywania i pobierania wody oraz składników odżywczych przez rośliny. Stwierdzono na podstawie prac badawczych, że dodatek biowęgla do gleby w ilości 5–20 ton/ha, poprawia jej właściwości wodno-powietrzne [8, 9, 16, 18].

Zastosowanie biowęgla ma wpływ na zmianę przewodnictwa elektrycznego gleby. Wiele ośrodków naukowych badało przewodność elektryczną gleby i jej wpływ na właściwości utrzymywania - wiązania cząsteczek

wody z glebą. Zauważone, że osobliwe właściwości fizykochemiczne, takie jak: wysoka zawartość węgla organicznego, stabilność pod względem chemicznym, mocno rozwinięta powierzchnia właściwa i porowatość decydują o tym, że może on być wykorzystywany do przechwytywania pożądanych substancji odżywczych w glebie. Ponadto w optymalizacji procesu kompostowania i produkcji nawozów na bazie biowęgla. Kolejnym takim obszarem działania biowęgla jest remediacja (oczyszczenie, uzdatnienie) gleb zanieczyszczonych substancjami organicznymi i nieorganicznymi, poprawy właściwości gleb i stymulacji wzrostu roślin, ograniczania zanieczyszczenia wód podziemnych i powierzchniowych oraz usuwania zanieczyszczeń [4, 6, 13].

Rozpoznanie właściwości elektrycznych biowęgla jest wstępnym krokiem do wyjaśnienia jego wpływu na procesy fizyczne i chemiczne zachodzące w glebie. Zwiększenie retencji wody deszczowej w glebie) oraz migracja anionów i kationów w wodnych roztworach gleby są w rzeczywistości związane z obecnością biowęgla w glebie [2,7].

Analizując właściwości węgla, należy zwrócić uwagę na jego duże znaczenie, między w zastosowaniach przemysłowych m.in. w nanotechnologii, w której stosuje się jego podwójne oblicze. Raz przyjmuje postać twardego diamentu, a kiedy indziej miękkiego grafitu, raz jest dobrym materiałem na elektrody, a innym razem świetnie się sprawdza jako izolator [4, 6, 13, 14, 15]. Wszystko zależy od rozmieszczenia atomów w sieci krystalicznej, którego konsekwencją są różne właściwości pierwiastka – zjawisko to nazywa się alotropią [8, 10, 16]. Najbardziej znanymi odmianami alotropowymi węgla są grafit i diament, dwa materiały o zupełnie odmiennych cechach. Coraz częściej węgiel uzyskuje się z materiału organicznego i dla takiego przeprowadzono badania doświadczalne polegające na pomiarach o ocenie jego właściwości elektryczne [13, 15, 17].

Cel i zakres

Celem badań laboratoryjnych była ocena właściwości elektryczny biowęgla uzyskanego metodą pirolizy z materiału organicznego pochodzącego z roślin energetycznych. Do pomiaru właściwości elektrycznych

wykonano prototypowy przyrząd, który pozwala na pomiar gęstości właściwej oraz właściwości elektrycznych próbki materiału sypkiego. W rozpatrywanym przypadku próbka stanowiła opornik węglowy, dla którego wyznaczano właściwości elektryczne:

- spadek napięcia prądu elektrycznego (stałego oraz zmiennego) przepływającego przez złożę węgla,
- rezystancja opornika węglowego,
- wartość prądu przepływającego przez opornik,
- charakterystyki pojemnościowe oraz indukcyjne w odniesieniu do prądu zmiennego przepływającego przez opornik węglowy;

oraz geometryczne:

- objętość,
- średnica,
- długość.

Badania doświadczalne

Pomiary prowadzono na prototypowym stanowisku, którego głównym elementem była tuleja cylindryczna z dwoma tłoczkami. Tuleja była wykonana z materiału dielektrycznego. W niej umieszczano sproszkowaną próbkę biowęgla, która była poddawana zagęszczaniu metodą prasowania. Do tłoków (elektrod) podłączono przewody, celem przyłączenia do obwodu elektrycznego i urządzeń pomiarowych. Stanowisko wyposażono w cyfrowy przyrząd do pomiaru przesunięcia liniowego oraz wagę laboratoryjną do ustalania masy próbek.

Próbkę pomiarową stanowiła zagęszczona tabletką o średnicy 13,2 mm, uzyskana z proszku węglowego, jej rezystancja po maksymalnym zagęszczeniu wynosiła 80kΩ. Należy zauważyć, że w trakcie prasowania (ściskania) pastylki rezystancja zmniejszała się od początkowych 300kΩ do 80kΩ, pomiary prowadzono wraz z wyznaczaniem gęstości węgla.

Pomiary statyczne przeprowadzono z wykorzystaniem miernika DT-9935 z mostkiem pomiarowym RLC (produkcja CEM), przeznaczonego do pomiar rezystancji, indukcyjności i pojemności. Z jego pomocą wyznaczono wybrane właściwości elektryczne, mające wpływ na przewodność elektryczną węgla (rys. 1).



Rys. 1 Wielofunkcyjny miernik RLC CEM DT-9935

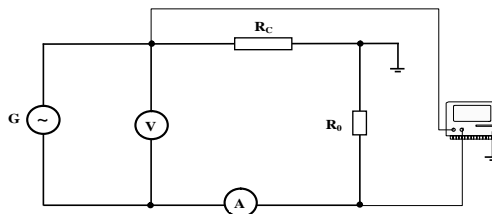
Wybrane parametry dotyczące pomiarów elektrycznych:

- indukcyjność: 20uH..2 000H +/-0,2,
- pojemność elektryczna: 20pF..20mF +/-0,2,
- rezystancja: 20Ω...2000MΩ, rozdzielczość 0,2Ω

Charakterystyki dynamiczne przebiegów zmian wybranych wielkości elektrycznych sporządzono wg układu pomiarowego przedstawionego na rysunku 2.

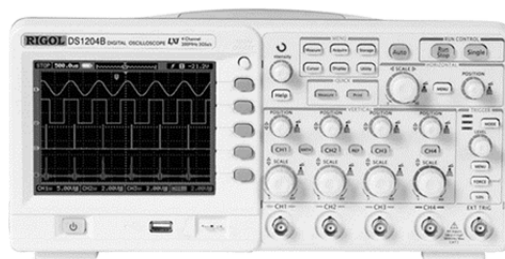
Pomiary właściwości statycznych prowadzono z zastosowaniem zasilacza prądu stałego i autotransformatora w pomiarach właściwości dynamicznych dla układu RLC. Element badany oznaczono jako RC, dodatkowo wprowadzono opornik R0 celem zabezpieczenia obwodu przed zwarcieniem, rezystancja jego wynosiła 100kΩ. Na oscyloskopie cyfrowym rejestrowano przebieg czasowy

napięcia zasilającego oraz napięcia pomiędzy opornikiem R0 a elektrodą z węglem.



Rys. 2. Schemat elektryczny układu do pomiaru wielkości elektrycznych węgla

Pomiary oscyloskopowe charakterystyk dynamicznych wykonano przy użyciu urządzenia Rigol DS 1204B przedstawionego na rysunku 3.



Rys. 3. Oscyloskop Rigol DS 1204B

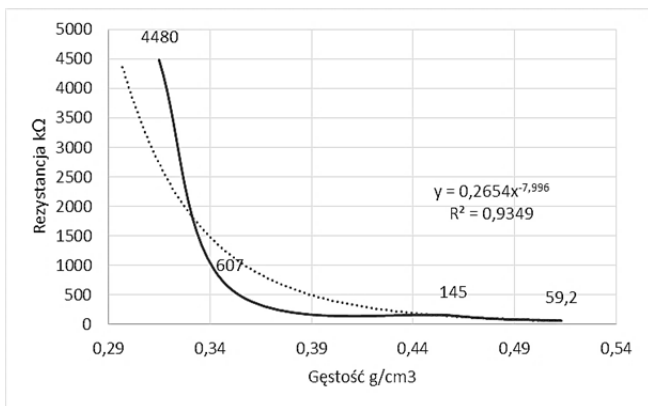
Wyniki pomiarów laboratoryjnych

W tabeli 1 zestawiono wyniki pomiarów statycznych dla węgla pochodzącego z odpadów komunalnych o dużym stopniu rozdrobnienia. Materiał badawczy pozbawiono wilgotności w suszarce laboratoryjnej. Zauważono, że wraz ze wzrostem gęstości próbki węgla dynamicznie spada jej rezystancja oraz rośnie pojemność elektryczna. Pomiary prowadzono dla ustalonych częstotliwości.

Tabela 1. Wyniki pomiarów podstawowych wielkości elektrycznych

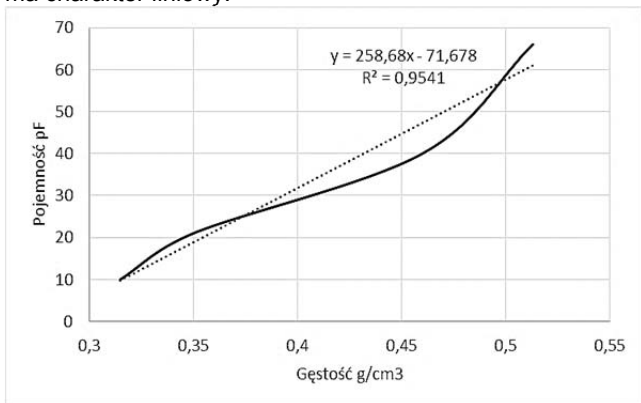
	Gęstość	Objętość	Częstotliwość	Rezystancja	Pojemność	Współczynnik rozproszenia
Pomiar	(g/cm ³)	(cm ³)	Hz	kΩ	pF	Df
1	0,315	3,173	100	4480	10	334
			120	4479	9,298	29,6
			1000	4250	5,6	6,6
			10000	3380	3,36	1,35
			100000	1757	2,46	0,36
2	0,35	2,800	100	607	21	123
			120	608	18	111
			1000	599	9,3	26
			10000	572	5,79	4,78
			100000	440	4,04	0,89
3	0,46	2,397	100	145	40	266
			120	144,8	33	274
			1000	144	15,2	72
			10000	141	9,9	11,3
			100000	129	7	1,77
4	0,513	2,188	100	59,2	66	492
			120	59,2	58	390
			1000	59	20	135
			10000	58,4	10,8	25,3
			100000	55,5	7,6	3,8

Na rys. 4 zamieszczono wykres wpływu zagęszczenia próbki na jej rezystancję. Najwyższą jakość dopasowania uzyskano dla funkcji potęgowej, wykres przybliżenia (dopasowania) tą funkcją oznaczono linią kropkowaną. Widoczna jest dynamiczna zmian wartości rezystancji w wąskim zakresie zmiany gęstości, przy dalszym zagęszczaniu próbki następuje stabilizacja rezystancji.



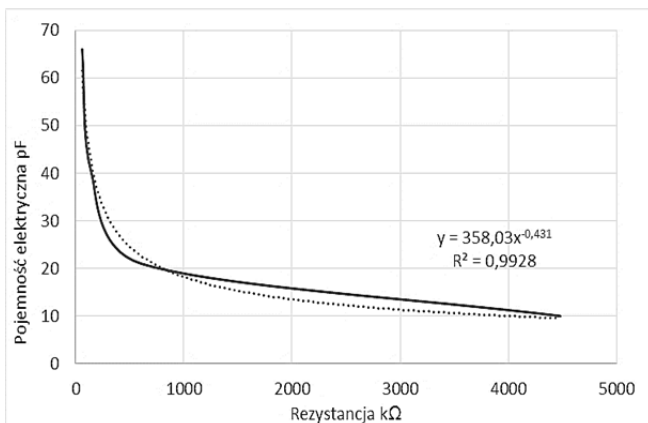
Rys. 4. Przebieg zależności rezystancji od gęstości próbki węgla

Wyznaczono również charakterystykę wpływu gęstości próbki węgla na pojemność elektryczną, co zostało przedstawione na rys. 5. Można przyjąć, że zależność ta ma charakter liniowy.



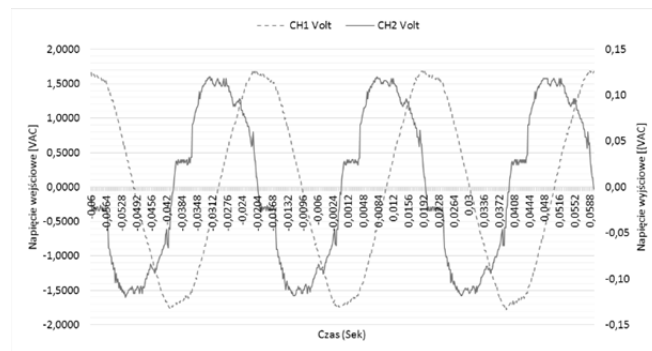
Rys. 5. Przebieg zależności pojemności od gęstości próbki węgla

Uzupełnieniem przedstawionych analiz jest związek rezystancji i pojemności elektrycznej węgla dla pomiarów przy określonych gęstościach właściwych (rys. 6).

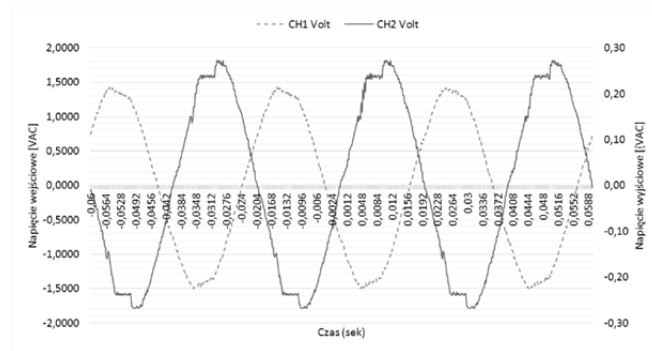


Rys. 6. Przebieg zależności pojemności od gęstości próbki węgla

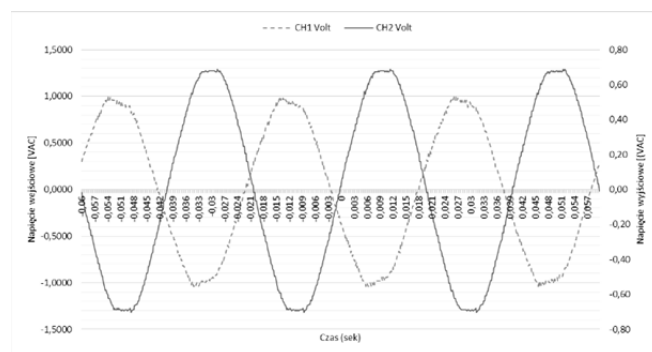
Następnie zmodyfikowano schemat pomiarowy, gdzie wprowadzono rejestrację pomiarów za pomocą oscyloskopu cyfrowego. Umieszczenie sond pomiarowych zostało przedstawione na rys. 2. Wyniki pomiarów oscyloskopowych dla próbki o rosnącej gęstości od 0,315 g/cm³ do 0,513 g/cm³ przedstawiają wykresy na rysunkach 7 do 10. Na wejście układu pomiarowego (CH1 – linia przerywana) wprowadzono prąd sinusoidalnie zmienny o wartości napięcia znamionowego 25 VAC. Widoczna na wykresie obniżona wartość napięcia wynika z ustawień sondy pomiarowej, obie sondy pomiarowe miały identyczne ustawienia. Na wyjściu układu pomiarowego (CH2) rejestrowano prąd po przepłynięciu przez opornik węglowy. Wpływ gęstości na otrzymane wyniki pomiarów należy rozpatrywać kilku obszarach. Pierwszy wynik przy stosunkowo niskim zagęszczeniu charakteryzuje się zaszumieniem sygnału, natomiast ostatni wykres ma wręcz idealną charakterystykę. Również wzrostowi gęstości próbki towarzyszy wzrost przesunięcia sygnału CH2 względem sygnału wejściowego. Analizując właściwości rezystancyjne, ich spadek objawia się wzrostem napięcia wyjściowego (CH2) i spadkiem wejściowego (CH1) w badanym układzie elektrycznym.



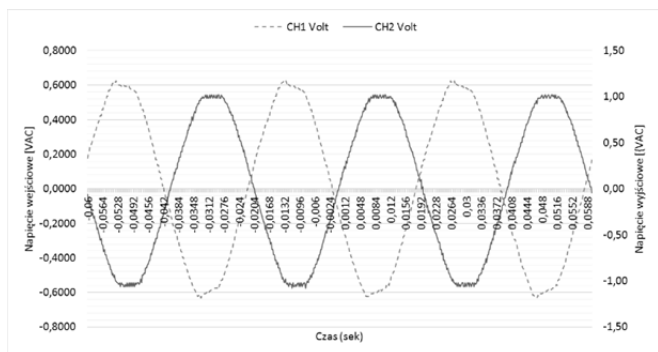
Rys. 7. Charakterystyka spadku napięcia po przejściu przez rezystor węglowy – gęstość 0,315g/cm³



Rys. 8. Charakterystyka spadku napięcia po przejściu przez rezystor węglowy – gęstość 0,35 g/cm³



Rys. 9. Charakterystyka spadku napięcia po przejściu przez rezystor węglowy – gęstość 0,46 g/cm³



Rys. 10. Charakterystyka spadku napięcia po przejściu przez rezystor węglowy – gęstość 0,513 g/cm³

W trakcie przeprowadzania badań zauważono, że zmniejszenie rezystancji pomocniczej R0 do 4kΩ powoduje przepływ prądu o dużym natężeniu w układzie pomiarowym, co powodowało uszkodzenie opornika pomocniczego.

Badane próbki pochodziły z jednej partii produkcyjnej, a ponieważ wśladem w tym procesie jest materia organiczna można stawiać hipotezę, że również ona poprzez swoje zróżnicowane pochodzenie może mieć wpływ na właściwości elektryczne biowęgla.

Podsumowanie

Na podstawie wstępnych badań można stwierdzić iż biowęgiel wykazuje znaczne zmiany mierzonych wielkości elektrycznych wraz ze zmianą gęstości. Ze wzrostem gęstości próbki biowęgla maleje wartość rezystancji, przy czym również występuje zależność malejącej rezystancji wraz ze wzrostem częstotliwości napięcia próbkowania. Wzrost gęstości próbki z 0,315 do wartości 0,513 g/cm³ powoduje spadek rezystancji z wartości kilku MΩ do kilku dziesięciu kΩ. Odmiennej wpływ ma wzrost gęstości na pojemność. Wraz ze wzrostem gęstości biowęgla wzrasta pojemność elektryczna badanej próbki. Należy również zwrócić uwagę iż wraz ze wzrostem częstotliwości maleje pojemność elektryczna próbki. Znaczna zmienność wybranych parametrów elektrycznych biowęgla może wskazywać na jego przydatność sensoryczną. Szczególnie dobrze należy ocenić stabilizację właściwości elektrycznych, którą oddaje charakterystyka oscyloskopowa, uzyskana dla sprasowanej próbki. Węgiel uzyskany w wyniku pirolizy biomasy roślinnej może znaleźć zastosowanie w elektronice, np. być alternatywnym „zielonym” źródłem węgla do produkcji czujników ciśnienia opartych na piankach polimerowych.

Autorzy: dr inż. Marcin Tomasik, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki, ul. Balicka 116B, 30-149 Kraków, E-mail: marcin.tomasik@urk.edu.pl; dr hab. inż. Jarosław Knaga, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki, ul. Balicka 116B, 30-149 Kraków, E-mail: jaroslaw.knaga@urk.edu.pl; prof. dr hab. inż. Tadeusz Juliszewski, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki, ul. Balicka 116B, 30-149 Kraków, E-mail: tadeusz.juliszewski@urk.edu.pl; dr inż. Stanisław Lis, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki, ul. Balicka 116B, 30-149 Kraków, E-mail: stanislaw.lis@urk.edu.pl; dr inż. Tomasz Szul, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki, ul. Balicka 116B, 30-149 Kraków, E-mail: tomasz.szul@urk.edu.pl.

LITERATURA

- [1] Brevik E.C, Fenton T.E., Lazari A. Soil electrical conductivity as a function of soil water content and implications for soil mapping. *Precision Agriculture*, (2006), nr 7(6), 393-404
- [2] Chan KY, Van Zwieten L., Meszaros I., Downie A., Joseph S., Agronomic values of green waste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, (2007) nr 45, 629–634
- [3] Glaser B., Lehannes J., Steiner C., Nehls T., Yousaf M., Zech W., Potential of pyrolyzed organic matter in soil amelioration. In '12th ISCO Conference'. Beijing (2002), 421–427
- [4] Gliniak M., Tomasik M., Popardowski E., Knaga J., Lis A., Gliniak M., Application of natural luminescence for analysis of the radionuclide migration path during hard coal combustion. *Applications of Electromagnetics in Modern Techniques and Medicine (PTZE), Raclawice*, (2018) 61-64
- [5] Gliniak M., Tomasik M., Popardowski E., Knaga J., Lis A., Gliniak M. Application of natural luminescence for assessment of hard coal quality. *Applications of Electromagnetics in Modern Techniques and Medicine (PTZE), Raclawice*, (2018), 57-60
- [6] Guerrero M., Ruiz MP., Alzueta MU., Bilbao R., Millera A., Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of biochar characterisation and oxidative reactivity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2005) nr 74, 307–314
- [7] Indren M., Cheruvu N., Birzer C., Medwell P., Biochar production and characterisation – A field study, *IEEE Global Humanitarian Technology Conference (GHTC), San Jose, CA*, (2017), 1-5
- [8] Islam KR., Weil RR., Microwave irradiation of soil for routine measurement of microbial biomass carbon. *Biology and Fertility of Soils*, (1998) nr 27, 408–416
- [9] Jingyu L., Jingjing M., Shaopeng H., The development and prospect of biochar carbon sequestration based on agriculture and forestry resources in China, *Second International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering, Hohhot*, (2011), 6970-6972
- [10] Juliszewski T., Ogrzewanie biomasą. Wyd. PWRiL Sp. z o.o. Poznań (2009)
- [11] Juliszewski T., Kiełbasa P., Zagórda M., Tomecka S., Karczewski J., Akinniyi A., The comparison of the results of the examination of cultivated soil thickening by means of penetration and georadar methods, *Przegląd Elektrotechniczny*, (2019), nr 95(1), 12-16
- [12] Kiełbasa P., Drózd T., Zagórda M., Kurpaska S., Posytek Z., The use of resistance tensometry to space identification of differentiation of selected properties of soil, *Przegląd Elektrotechniczny*, (2019), nr 95(1), pp. 53-56
- [13] Korzeniewska E., Jakubas A., Pomiar rezystancji powierzchniowej warstw cienkich o dowolnych kształtach wytworzonych na podłożach elastycznych, *Przegląd Elektrotechniczny*, (2014) nr 12, 233-236
- [14] Korzeniewska E., Szczyński A., Parasitic parameters of thin film structures created on flexible substrates in PVD process, *Microelectronic Engineering*, (2018) nr 193, 62-64
- [15] Krawczyk A., Korzeniewska E., Łada-Tondyry E., Magnetophosphenes - history and contemporary implications, *Przegląd Elektrotechniczny*, (2018), nr 94(1), 61-64
- [16] Nguyen TH., Brown RA, Ball WP., An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment, *Organic Geochemistry* (2004), nr 35, 217–234
- [17] Talib N., Rusli NA., Meri NH., Alias AB., Karim SFA., Production and characterization of blending hydrogel biochar from sugarcane bagasse and fly ash, *4th IET Clean Energy and Technology Conference (CEAT 2016), Kuala Lumpur*, (2016), 1-6
- [18] Wahi R., Aziz SMA., Hamdan S., Ngaini Z., Biochar production from agricultural wastes via low-temperature microwave carbonization, *IEEE International RF and Microwave Conference (RFM), Kuching*, (2015), 244-247
- [19] Weiming Z., Wenfu Ch., Application Effect of Biochar on Rice, *International Conference on New Technology of Agricultural, Zibo*, (2011), 731-736