

**KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS**

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Greta Žilė

**BIOANGLIES GAMYBOS PIROLIZĖS BŪDU IR JOS PRITAIKYMO  
GALIMYBIŲ VERTINIMAS**

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos

Magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovė: prof. dr. Olga Anne

Klaipėda, 2021

## MAGISTRO BAIGIAMŲJŲ DARBŲ LYDRAŠTIS

### Pildo magistro baigiamojo darbo autorius

**Žilė Greta**

(magistro baigiamojo darbo autoriaus vardas, pavardė)

*Bioanglies gamybos pirolizės būdu ir jos pritaikymo galimybių vertinimas*

(magistro baigiamojo darbo pavadinimas lietuvių kalba)

Patvirtinu, kad magistro baigiamasis darbas parašytas savarankiškai, nepažeidžiant kitiems asmenims priklausančių autorių teisių, visas baigiamasis magistro darbas ar jo dalis nebuvo panaudotas Klaipėdos universitete ir kitose aukštosiose mokyklose.

**Žilė Greta**

(magistro baigiamojo darbo autorius ir parašas)

Sutinku, kad magistro baigiamasis darbas būtų naudojamas neatlygintinai 5 m. Klaipėdos universiteto studijų procese.

**Žilė Greta**

(magistro baigiamojo darbo autorius ir parašas)

### Pildo magistro baigiamojo darbo vadovas

Magistro baigiamąjį darbą ginti ..... leidžiu .....  
(įrašyti – leidžiu arba neleidžiu)

2021 12 22

(data )

**prof. dr. Olga Anne**

(magistro baigiamojo darbo vadovo vardas, pavardė ir parašas)

### Pildo katedros, kuruojančios studijų programą, administratorius (sekretorius)

Baigiamasis darbas įregistruotas katedroje.....61JG-M-BD-I.....

(data)

**A. Klemanskytė**

(katedros sekretorės vardas, pavardė ir parašas)

### Pildo katedros, kuruojančios studijų programą, vedėjas

Magistro baigiamąjį darbą ginti .....  
(įrašyti – leidžiu arba neleidžiu)

(data)

**doc. dr. A. Senulis**

(katedros vedėjo vardas, pavardė ir parašas)

Recenzentu (-ais) skiriu prof. dr. Audronę Žukauskaitę ir doc. dr. Žilviną Kryževičių.

(įrašyti recenzento (ų) vardą, pavardę)

**doc. dr. A. Senulis**

(data)

(katedros vedėjo vardas, pavardė ir parašas)

Klaipėdos Universitetas

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos magistro baigiamasis darbas

## **BIOANGLIES GAMYBOS PIROLIZĖS BŪDU IR JOS PRITAIKYMO GALIMYBIŲ VERTINIMAS**

Autorė: Greta Žilė

Darbo vadovė: prof. dr. Olga Anne

### **ANOTACIJA**

Bioatliekų kiekis kasmet didėja, todėl siekiant pritaikyti žiedinės ekonomikos principą galima iš biomasės atliekų gaminti ne tik biokurą, tačiau galima panaudoti ir šalutinį produktą – bioanglį. Bioanglis gali būti puiki priemonė dirvožemio fizikinėms ir cheminėms savybėms pagerinti, padidinti augalų derlingumą, išvalyti dirvožemį nuo teršalų ir t.t.

Eksperimento metu atlikta lėta pirolizė atmosferiniame slėgyje, laipsniškai keliant temperatūrą. Pirolizės proceso vietinės žaliavos - rapsų išspaudos po biodyzelino gamybos, nuotekų dumblas, kukurūzų stiebai. Išanalizuota pirolizės proceso eiga, gautų produktų išeigos. Pirolizės proceso tikslas – pagaminti bioanglį. Taip pat ištirtos pagamintos bioanglies fizikinės ir cheminės savybės - elementinė sudėtis (C,H,N,P), organinės anglies kiekis, pH, tankis. Tada išbandytas bioanglies pritaikymas žemės ūkiui - pagaminta bioanglis terpiama į dirvožemį auginant dvi skirtingas kultūras – grikius ir garstyčias, tiriamas bioanglies poveikis sunkiųjų metalų imobilizacijai dirvožemyje, dirvožemio pH, augalų biomasei bei aukščiui.

Baigiamąjį darbą sudaro: 63 puslapiai, 4 lentelės, 37 paveikslai, 2 priedai.

**Raktiniai žodžiai:** pirolizė, bioanglis, dirvožemis, sunkieji metalai, pH, derlingumas.

# TURINYS

ANOTACIJA.....	3
ĮVADAS.....	6
I. LITERATŪROS APŽVALGA.....	8
1.1 Atliekų panaudojimas – žiedinės ekonomikos principas .....	8
1.2 Bioanglies iširtumo lygis bei panaudojimas pramonėje.....	9
1.3 Bioanglies gamybos pagrindiniai būdai .....	11
1.3.1 Pirolizė .....	11
1.3.2 Dujinimas .....	12
1.3.3 Hidroterminė karbonizacija.....	13
1.3.4 Torefakcija .....	14
1.4 Bioanglies įtaka dirvožemiui ir augalams .....	14
1.4.1 Bioanglies poveikis dirvožemio fizikinėms ir cheminėms savybėms.....	14
1.4.2 Bioanglies įtaka mikroorganizmų sudėčiai ir veiklai.....	15
1.4.3 Bioanglies poveikis augalų augimui ir biomasei .....	15
1.5 Bioanglies taikymas sunkiųjų metalų adsorbacijai ir imobilizavimui užterštose aplinkos substratuose.....	16
1.5.1 Bioanglies savybės .....	18
1.5.2 Sunkiųjų metalų adsorbacijos ir imobilizacijos bioanglimi mechanizmai .....	19
II. TYRIMŲ METODIKA .....	24
2.1 Tyrimų objektas .....	24
2.2 Pirolizės proceso aprašymas.....	26
2.3 Tankio nustatymas.....	27
2.3 Bioanglies pH nustatymas .....	27
2.4 Elementinės sudėties nustatymas .....	27
2.5 Bendrojo fosforo nustatymas.....	28
2.6 Organinės anglies kiekio nustatymas .....	29
2.7 Bioanglies terpimas į dirvožemį ir kultūrų auginimas .....	29

2.8 Augalų antžeminės dalies bei šaknų biomasės skaičiavimas, bei jų ilgiai .....	32
2.9 Sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymas .....	33
2.10 Dirvožemio pH nustatymas .....	34
III. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	36
3.1 Biosubstratų pirolizės procesų rezultatai .....	36
3.2 Bioanglies fizikinių ir cheminių tyrimų rezultatai: tankis, pH, elementinė sudėtis, organinė anglis.....	38
3.3 Bioanglies bei nuotekų dumblo pritaikymo žemės ūkio kultūrų auginimui rezultatai.....	42
3.3.1 Nuotekų dumblo sudėties tyrimų rezultatai.....	42
3.3.2 Bioanglies įtaka dirvožemio pH.....	42
3.3.3 Bioanglies įtaka sunkiųjų metalų koncentracijoms dirvožemyje, augalų antžeminei daliai, šakninei sistemai bei drenažiniam vandeniui .....	43
3.3.4 Augalų biomasės bei morfologinių tyrimų rezultatai, pritaikant bioanglies terpimą į dirvožemį.....	48
IŠVADOS .....	51
LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	52
SUMMARY .....	60
PRIEDAI .....	62

## IVADAS

Bioatliekos yra pasaulinė aplinkos užterštumo, ekonominė ir socialinė problema. Labai svarbu sumažinti bioatliekų kiekį. Vienas iš būdų yra pirolizė. Jos metu žymiai sumažinamas biologinių atliekų kiekis, naikinami patogenai ir parazitai, taip pat sumažinamas reikšmingas organinių teršalų kiekis (Devi ir Saroha, 2014). Kaip pirolizės produktą galime naudoti ne tik bioalyvą, bet ir bioanglį. Ji prisideda prie žiedinės ekonomikos ir gali būti gaminama iš įvairios biomasės, pavyzdžiui, pramoninių atliekų, gyvulių mėšlo ir nuotekų dumblo, sumedėjusių medžiagų, maisto atliekų ir kitų žemės ūkio atliekų (Khan et al, 2020). Taip pat pastaraisiais dešimtmečiais dirvožemio tarša ir degradacija tapo viena iš svarbiausių pasaulio tvarumo ir aprūpinimo maistu problemų (FAO ir UNEP, 2021). Viena iš siūlomų dirvožemio valymo strategijų yra anglies pagrindu pagamintų sorbentų naudojimas dėl jų fizikinių ir cheminių savybių, leidžiančių sorbuoti daugelio tipų teršalus, o jų gamybos būdai yra gana paprasti ir pigūs. Bioangliai per pastaruosius du dešimtmečius buvo daug dėmesio skirta moksliniams tyrimams ir daugelis įmonių ją komercializavo naudodamos kaip dirvožemio pagerinimą žemės ūkyje (Gabhane et al, 2020). Bioanglys padidina maistinių medžiagų sulaikymą dirvožemyje, kurios padidina mikrobu bendrijas (Fuke et al, 2021), dirvožemio pH, dirvožemio organines medžiagas, dirvožemio derlingumą, drėgmės sulaikymą, dirvožemio agregatų stabilumą ir anglies sekvestraciją (He et al, 2021). Bioanglies įdėjimas į dirvą tiesiogiai veikia jo fizikines-chemines ir mikrobines savybes (Xu et al, 2017). Bioanglis gali būti naudojama kaip ekonomiškai anglies pagrindu pagamintas absorbentas, skirtas pašalinti sunkiuosius metalus ar organinius teršalus (Shen, 2015).

**Darbo tikslas** – išanalizuoti pirolizės metu susidariusios bioanglies savybes (iš skirtingų substratų) ir įvertinti jos pritaikymo galimybes.

### **Uždaviniai:**

1. Pirolizės būdu pagaminti bioanglį iš skirtingų vietinių bioatliekų substratų (rapsų išspaudų po biodyzelino gamybos, nuotekų dumblo, kukurūzų stiebų) ir įvertinti susidariusių produktų išėigas;
2. Išanalizuoti bioanglies, pagamintos prie skirtingų temperatūrų (450 °C ir 700 °C) iš skirtingų substratų, fizikines ir chemines savybes – elementinę sudėtį (C,H,N,P), organinę anglį, pH, tankį;
3. Išanalizuoti bioanglies įtaka augalų biomasei bei morfologinėms savybėms, įterpant bioanglį į dirvožemį ir auginant dvi skirtingas kultūras;

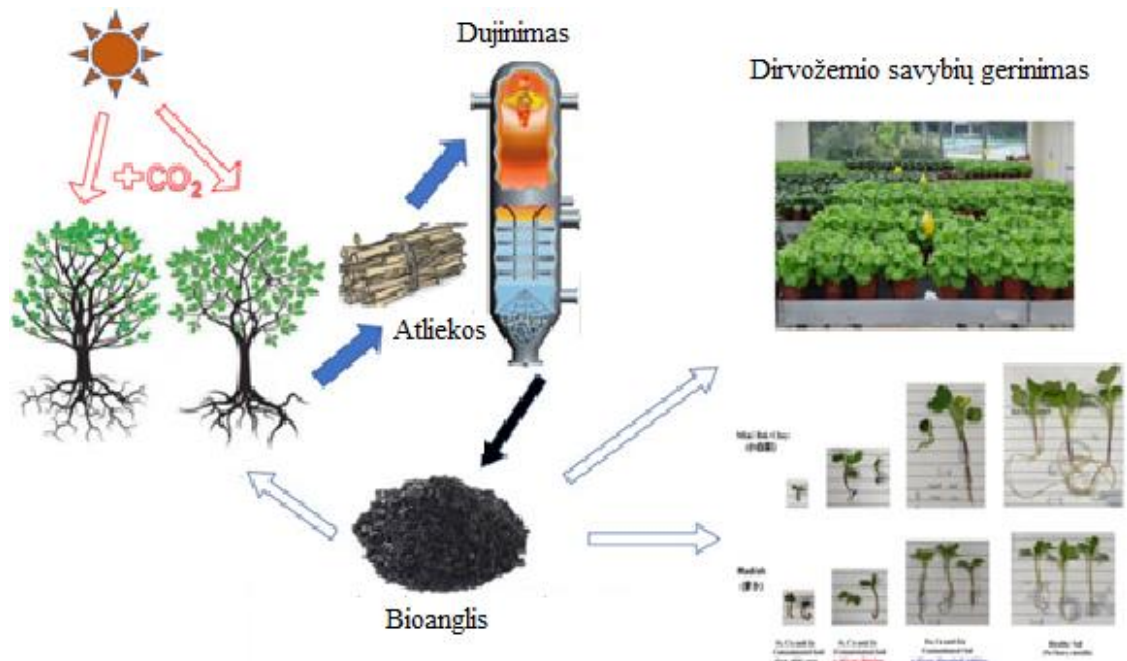
4. Nustatyti, kokį poveikį bioanglis turi dirvožemio/grunto pH ir sunkiųjų metalų (Cd, Cr, Ni, Pb, Cu, Zn) imobilizacijai. Ištirti sunkiųjų metalų patekimo į augalo antžeminę dalį, šaknis, dirvožemį bei drenažinius vandenis tendencijas, pritaikant bioanglį.

# I. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Atliekų panaudojimas – žiedinės ekonomikos principas

Uždaro ciklo struktūroje žiedinė ekonomika atspindi medžiagų ir energijos atliekų pavertimo kapitalu kitiems tikslams koncepciją. Pagrindinis žiedinės ekonomikos tikslas – sumažinti energijos ir medžiagų švaistymą. Geriausias scenarijus būtų pašalinti atliekas ir jas panaudoti iš naujo, o tai yra vienas iš pagrindinių žiedinės ekonomikos tikslų. Vienas iš svarbiausių žiedinės ekonomikos integravimo tikslų yra aplinkos taršos mažinimas ir tvarios plėtros gerinimas. Žiedinė ekonomika yra ilgalaikio tvarumo pagrindas, kuriuo siekiama sumažinti medžiagų ir energijos švaistymą. Medžiagų ciklai yra pagrindinis žiedinės ekonomikos principas, kuriuo siekiama kuo labiau sumažinti neigiamą poveikį aplinkai, sumažinti energijos suvartojimą ir skatinti ekonomikos augimą. Linijinės ekonomikos modelis dominavo pramonės augime, dėl kurio atsiranda tarša ir perteklinis ribotų gamtos išteklių naudojimas. Pakartotinis prekių ar medžiagų naudojimas, perdirbimas, restauravimas ir atnaujinimas yra žiedinės ekonomikos dalis. Žiedinė ekonomika energetikos sektoriuje yra orientuota į atsinaujinančius energijos šaltinius, tokius kaip saulės, vėjo, biomasės ir iš atliekų gaunama energija. Vienas iš svarbiausių žiedinės ekonomikos principų yra naudoti biologiškai skaidžias medžiagas, kurias atmetus galima grąžinti į atmosferą, kad nebūtų atliekų (Petkovic et al, 2021).

Žiedinė ekonomika – tai tvarus ekonomikos augimo būdas, pagrįstas efektyviu energijos ir materialinių išteklių naudojimu bei aplinkos apsauga (Tang et al, 2020).

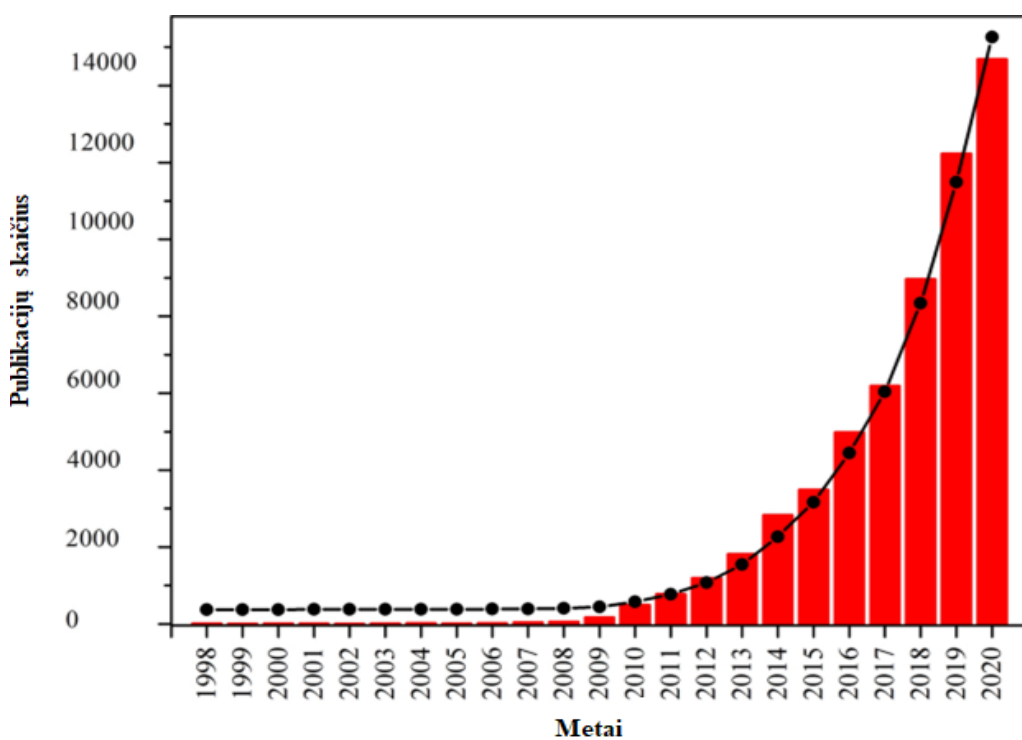


**1 pav.** Žiedinės ekonomikos pavyzdys, naudojant bioanglies gamybą ir taikymą žemės ūkyje ir sodininkystėje (Qiang Hu et al, 2021).

Kaip matoma iš pirmojo paveikslėlio – bioanglis taip pat gali būti puikus žiedinės ekonomikos pavyzdys. Iš augalų atliekų yra pagaminama bioanglis. Tada ji naudojama dirvožemio kokybei gerinti (maistinių medžiagų sulaikymui, sunkiųjų metalų imobilizacijai, anglies sekvestracijai), kuriame vėl augs augalai ir susidarys jų atliekos bioanglies gamybai (Qiang Hu et al, 2021).

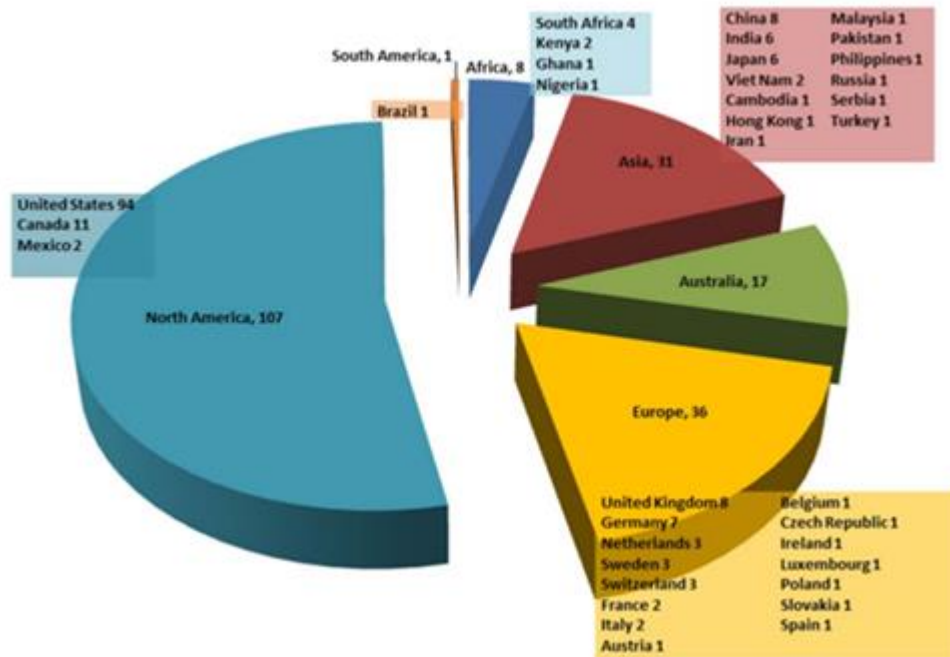
## 1.2 Bioanglies ištirtumo lygis bei panaudojimas pramonėje

Bioanglis bėgant laikui sulaukė didžiulio susidomėjimo, kadangi ji padeda spręsti globalias problemas, tokias kaip bioatliekų kiekio didėjimas, dirvožemio degradacija ir užterštumas. 2 paveiksle pavaizduotas paskelbtų mokslinių publikacijų skaičius tam tikrais metais. Kaip matoma iš grafiko, susidomėjimas bioanglimi eksponentiškai didėja, todėl galima spręsti, kad bioanglis padeda spręsti anksčiau minėtas problemas.



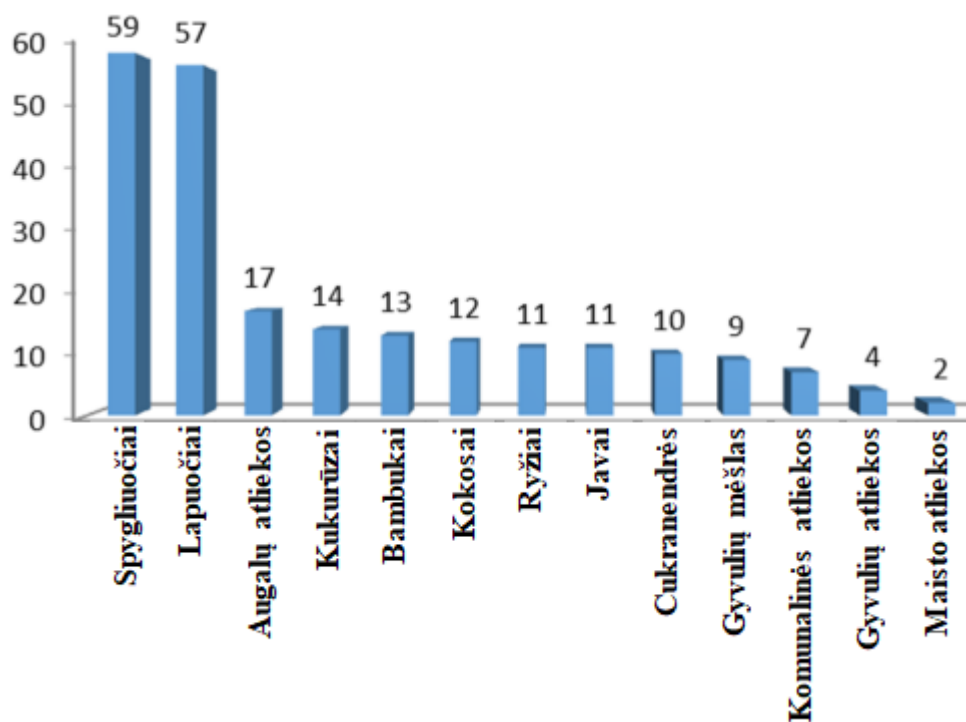
2 pav. Paskelbtų bioanglies tyrimų publikacijų skaičius (Ping et al, 2021).

Pastebėjus teigiamą bioanglies poveikį, ją pradėjo gaminti vis daugiau gamyklų visame pasaulyje (3 pav.). Labiausiai bioanglies pramonė išvystyta Šiaurės Amerikoje, antroje vietoje Europa. Taip pat nemažai bioanglies pramonės išvystyta ir Azijoje bei Australijoje.



3 pav. Žemynai pagal pramonių skaičių, išgaunančių bioanglį (Stefan et al, 2015).

Populiariausios žaliavos bioanglies gamybai pavaizduotos 4 paveiksle. Dominuoja kieta bei minkšta mediena. Taip pat bioanglis gaminama iš augalų atliekų, kukurūzų, bambukų, kokosų, ryžių, kviečių, cukranendrių, gyvulių mėšlo bei kitų gyvūninių atliekų ir t.t.



4 pav. Populiariausios žaliavos, naudojamos bioanglies gamybai pramonėje (Stefan et al, 2015).

### 1.3 Bioanglies gamybos pagrindiniai būdai

- Pirolizė
- Dujinimas
- Hidroterminė karbonizacija
- Torefakcija

**1 lentelė.** Termocheminės konversijos būdai ir jų proceso sąlygos (Yaashikaa et al, 2020).

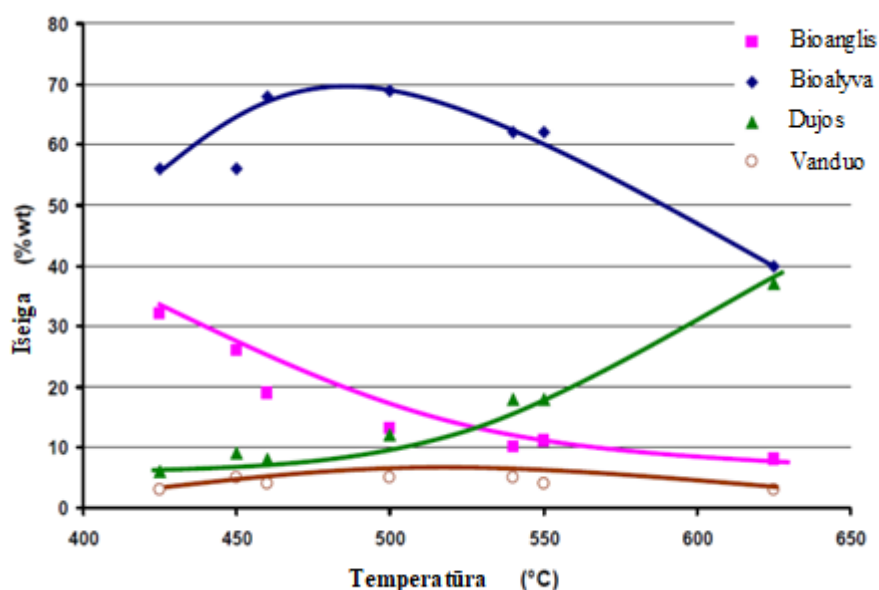
Technika		Temperatūra (°C)	Proceso trukmė	Bioanglies išeiga (%)	Alyvos išeiga (%)	Dujų išeiga (%)	Šaltinis
Pirolizė	Lėta	300-700	minutės - valandos	35	30	35	Cantrell et al, 2012
	Greita	500-1000	sekundės	12	75	13	
Hidroterminė karbonizacija		180-300	1-16 h	50-80	5-20	2-5	Funke et al, 2010
Dujinimas		750-900	10-20 s	10	5	85	Klinghoffer et al, 2015
Torefakcija		290	10-60 min	80	0	20	Bergman et al, 2005

Kaip matoma iš 1 lentelės, bioanglies išeiga didžiausia taikant hidroterminės karbonizacijos metodą (50-80%) bei torefakciją (80%). Mažiausiai bioanglies susidaro dujinimo procese (10%). Lėtos pirolizės procese susidaro 35% bioanglies, tuo tarpu greitos pirolizės būdu jos susidaro 12%. Termocheminės konversijos proceso produktų išeišos priklauso nuo substrato, todėl bioanglies, alyvos ir dujų išeišos gali šiek tiek skirtis nuo pavaizduotų 1 lentelėje.

#### 1.3.1 Pirolizė

Organinių medžiagų terminio skilimo procesas aplinkoje, kurioje nėra deguonies, esant 250–900 °C temperatūros diapazonui, vadinamas pirolize (Osayi et al, 2014). Šis procesas yra alternatyvi strategija, skirta biomasės atliekų pavertimui pridėtinės vertės produktais, tokiais kaip bioanglys, sintetinės dujos ir bioalyva. Proceso metu lignoceliuliozės komponentai, tokie kaip celiuliozė, hemiceliuliozė ir ligninas, tam tikroje temperatūroje vyksta reakcijos procesai, tokie kaip depolimerizacija, suskaidymas dėl kurių susidaro skirtingi produktai - kietas, skystas ir dujinis. Kietus ir skystus produktus sudaro anglis ir bioalyva, o dujiniai produktai yra anglies dioksidas, anglies monoksidas ir vandenilis, taip pat sintezės dujos (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> angliavandeniliai) (Wei et al, 2019). Paprastai bioanglies išeiga mažėja, o sintetinių dujų gamyba didėja, kai pirolizės proceso metu pakeliamas temperatūra, bioalyvos išeiga didėja iki tam tikros ribos, o paskui pradeda mažėti (5

pav.). Pirolizė gali būti klasifikuojama kaip greitas ir lėtas pirolizės procesas, priklausomai nuo kaitinimo greičio, temperatūros, buvimo trukmės ir slėgio.

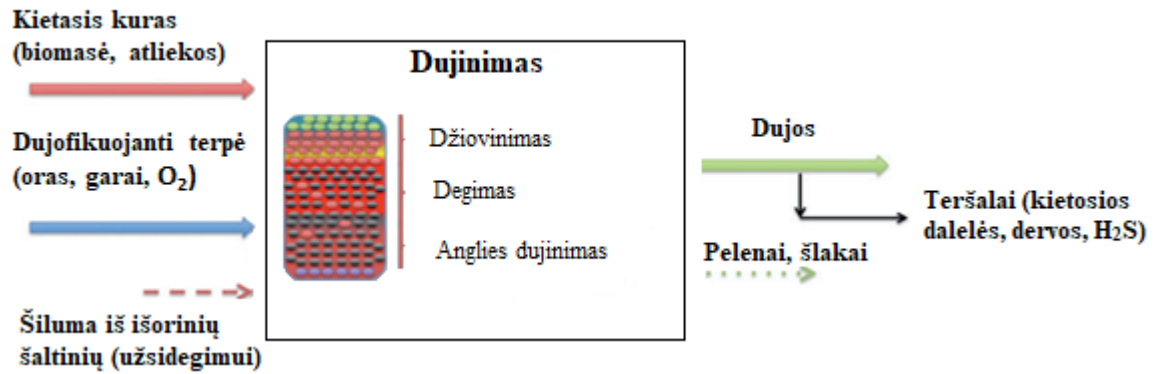


**5 pav.** Santykinės produktų išeigos greitos pirolizės metu, keliant temperatūrą. (IEA Bioenergy, 2015)

Pirolizės procesui yra naudojami tam tikri reaktoriai. Kiekvienas reaktoriaus tipas turi specifines charakteristikas, bioalyvos našumą, privalumus ir trūkumus. Iš įvairių konstrukcijų reaktorių populiariausios rūšys yra šios: *Batch*, *Fixed Bed*, *Fluidized-Bed*, *Bubbling Fluidized-Bed*, *Circulating Fluidized-Bed*, *Ablative*, *Vortex*, *Rotating Cone*, *Plasma*, *Auger* (Mohammad et al, 2012).

### 1.3.2 Dujinimas

Sintetinės dujos ir bioanglys yra du pagrindiniai biomasės dujinimo produktai. Siekiant palengvinti dujofikavimo sistemų energijos vartojimo efektyvumo ir ekonominio gyvybingumo optimizavimą, buvo sukurtas išsamus fiksuoto sluoksnio dujinimo modelis, leidžiantis prognozuoti tiek bioanglies, tiek sintetinių dujų produkto normą ir kokybę (Zhiyi et al, 2018).



6 pav. Dujinimo procesas (IEA Bioenergy, 2015)

Dujinimo procesas apjungia kelis žingsnius: pirminis žaliavos apdorojimas, pats dujifikavimas, dujų valymas ir dujų panaudojimas. Daugeliu atvejų atliekamas išankstinis žaliavos apdorojimas, siekiant padidinti dujų išėigą. Kaip matoma iš 6 paveikslėlio dujinimo procese biomasė ir dujinimo terpės (oras, deguonis, garai arba jų mišinys) suleidžiami į dujofikatorių. Deguonis arba oras uždega dalį biomasės kuro šildymui įeinantį kurą iki proceso temperatūros ir suteikia reikiamą reakcijos šilumą taip, kad srauto greitis valdytų dujinio katilo temperatūrą. Gali vykti dalinis degimas tiesiai dujofikatoriuje, kaip ir yra dauguma pritaikymų arba netiesiogiai gretimose degimo kameroje ir iš kurios gaunama šiluma cirkuliaciniu būdu perkeliama į vidutinį dujintuvą. Netiesioginis degimas leidžia susidaryti dujoms be  $N_2$  su visiška biomasės konversija. Dujifikavimo efektyvumas yra didesnis, nes gali būti vykdomas didesniu greičiu nei torefakcija. 70–80 % energijos, esančios žaliavoje, paverčiama energijos kiekiu, likusi dalis – šiluma ir nuostoliai. Įvairūs dujifikavimo procesai yra taikomi atsižvelgiant į reaktoriaus tipą, kontaktą su kuro ir dujinimo terpėmis. Yra trys pagrindiniai reaktorių tipai: *fixed bed*, *fluidized bed* ir *entrained flow* (IEA Bioenergy, 2015).

### 1.3.3 Hidroterminė karbonizacija

Hidroterminė karbonizacija laikoma ekonomiškai efektyviu bioanglies gamybos metodu, nes procesas gali būti atliekamas žemoje, maždaug 180–250 °C temperatūroje (Lee et al, 2018). Produktas, kuriame naudojamas hidroterminis procesas, vadinamas angliavandeniu, kad būtų galima atskirti produktą, pagamintą iš sausų procesų, tokių kaip pirolizė ir dujinimas (Fang et al, 2018). Proceso metu biomasė sumaišoma vandeniu ir dedama į uždara reaktorių. Temperatūra lėtai didinama, kad būtų išlaikytas stabilumas. Esant skirtingoms temperatūroms, produktai gaminami taip: bioanglys žemesnėje nei 250 °C temperatūroje, vadinamos hidroterminė karbonizacija, bioalyva 250–400 °C temperatūroje, vadinama hidroterminiu suskystėjimu, ir dujiniai produktai,

sintezės dujos, tokios kaip CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ir CH<sub>4</sub>, gaminami aukštesnėje nei 400 °C temperatūroje, vadinami hidroterminiu dujofikavimu (Khorram et al, 2016). Hidrolizuotas produktas apdorojamas per kelias reakcijas, tokias kaip dehidratacija, fragmentacija ir izomerizacija, kad susidarytų tarpinis produktas 5-hidroksimetilfurfurolas ir jo dariniai. Be to, reakcija vyksta kondensacijos, polimerizacijos ir intramolekulinės dehidratacijos būdu, kad susidarytų hidroanglis (Bakraoui et al, 2020). Didelė molekulinė masė ir sudėtingas lignino pobūdis apsunkina mechanizmą. Lignino skilimas prasideda per dealkilinimo ir hidrolizės reakciją, gaminant fenolinius produktus, tokius kaip fenoliai, katecholiai, siringoliai ir tt. (Jain et al, 2016). Galiausiai, anglis susidaro repolimerizuojant ir sujungiant tarpinius produktus. Lignino komponentai, kurie nėra ištirpę skystoje fazėje, paverčiami angliavandeniliais, panašiai kaip pirolizės reakcijos metu.

### 1.3.4 Torefakcija

Torefakcija yra termocheminis procesas temperatūroje nuo 200 iki 300 °C, kai daugiausia depolimerizuojami hemiceliuliozės pluoštai. Šis procesas vykdomas esant atmosferos slėgiui ir anaerobinėmis sąlygomis; kaitinimo koeficientas mažas (<50°C/min), o buvimo laikas santykinai ilgas, iki 1 val. Proceso metu biomasė dalinai suyra ir susidaro skirtingos kondensuojančios ir nekondensuojančios dujos. Galutinis produktas yra pastovi medžiaga, turinti daug anglies, kuri vadinama sudeginta (torefikuota) biomase – bioanglimi. Šiuo metu didėjantis energijos poreikis daro didelį poveikį aplinkai. Torefakcijos procesas gali būti atliekamas įvairių tipų reaktoriuose, naudojant įvairias technologijas. Iš šios įvairovės galima išskirti dvi pagrindines reaktorių grupes su tiesioginiu ir netiesioginiu šildymu. Tiesioginio šildymo grupę sudaro kelių konstrukcijų reaktoriai, tokie kaip *Multiple Zones*, *Microwave*, *Moving bed*, *Vibrating belt*, *Belt*, ir *Auger*. Netiesioginio šildymo reaktoriai yra mažiau paplitę ir šią grupę sudaro *Rotating drum* ir *Auger* reaktoriai (Pawel et al, 2017).

## 1.3 Bioanglies įtaka dirvožemiui ir augalams

### 1.4.1 Bioanglies poveikis dirvožemio fizikinėms ir cheminėms savybėms

Per pastarąjį dešimtmetį buvo nemažai tyrinėta bioanglies įtaka dirvožemio savybėms. Naudojant bioanglį, pagerėjo dirvožemio fizinės ir cheminės savybės, įskaitant dirvožemio pH, maistines medžiagas, katijonų mainus ir dirvožemio stochiometrija. Kai kuriuose tyrimuose teigiama, kad bioanglies naudojimas pagerina dirvožemio fizinės savybes - padidindamas poringumą, mažindamas tūrinį tankį ir padidindamas agregaciją ir vandens sulaikymą (Ding et al, 2016). Bioanglys sumažina dirvožemio rūgštingumą 31,9 % dėl kalkinimo (šarminės pušies

bioanglys gali kalkinti dirvožemį 1,0–1,4 vieneto) (Rogovska et al, 2014). Be to, bioanglies naudojimas turi teigiamą poveikį katijonų mainams ir elektriniam laidumui. Bioanglis gali padidinti katijonų mainų pajėgumą 20 % ir dirvožemio elektrinį laidumą 124,6 % (Foster et al, 2016). Buvo ištirtas padidėjęs vandens sulaikymas dirvožemyje naudojant bioanglį dėl didelio bioanglies poringumo. Mokslininkai nustatė, kad naudojant bioanglį padidėja dirvožemio vandens sulaikymo pajėgumas ir sumažėja reikalingų drėkinimų skaičius. Be to, bioanglies įterpimas keičia dirvožemio stochiometriją dėl bioanglies organinės C. Pasak tyrimų, kai kuriose vidutinio klimato ekosistemose padidėjusios dirvožemio organinės C sąnaudos (dėl bioanglies) labai imobilizuoja mikrobinį N į biomasę ir stabilizuoja dirvožemio mikrobinį N (Foster et al, 2016). Bioanglis pakeičia dirvožemio pH, pagerina vandens sulaikymą, taip pat sugeria ir prijungia dirvožemyje daugiau maistingų medžiagų (Arif et al, 2017).

#### **1.4.2 Bioanglies įtaka mikroorganizmų sudėčiai ir veiklai**

Bioanglies naudojimas pagerina ne tik dirvožemio fizines ir chemines savybes, bet taip pat dirvožemio mikroorganizmų savybes (Ding et al, 2016). Didelis bioanglies paviršiaus plotas ir reaktyvumas pritraukia jonus ir organinius junginius, padidina galimas mikro-substratų sąveikos vietas (Gul et al, 2015). Dėl to bioanglies naudojimas turi potencialą keisti dirvožemio mikrobu sudėtį, daryti įtaką mikroorganizmų veiklai ir paveikti dirvožemio fermentų aktyvumą, turintį įtakos įvairiems biogeocheminiams procesams (Zhu et al, 2017). Naudojant bioanglį, padidėja dirvožemio mikroorganizmų populiacijos - naudingi grybai ir augalų augimą skatinančios rizobakterijos. Fox ir kiti (2016) nustatė, kad naudojant bioanglį padidėja fosforo (P) mobilizuojančių, bei šaknų bakterijų genčių gausa. Bioanglys gali suaktyvinti dirvožemio mikroorganizmus (Gluszek et al, 2017). Liang ir kt. (2010) ištyrė, kad bioanglis padidina dirvožemio mikroorganizmų biomasę nuo 43 % iki 125%.

#### **1.4.3 Bioanglies poveikis augalų augimui ir biomasei**

Nors bioanglies poveikis skiriasi, atsižvelgiant į eksperimentines sąlygas, pvz., augalų rūšis, dirvožemio tipus ir aplinką, bioanglies savybes ir bioanglies naudojimą, augalų biomasė dažnai padidinama naudojant bioanglį. Pavyzdžiui, Novak ir kt. (2016) ištyrė, kad žieminių kviečių auginimas, naudojant bioanglį, padidino antžeminę ir šaknų biomasę 81 %, palyginti su kontrole (be bioanglies). Vidutinis žemės ūkio augalų biomasės padidėjimas naudojant bioanglį yra 10% - 30% (Biederman et al, 2013). Kai kurie tyrimai nustatė, kad ankštinių augalų augimo reakcija paprastai buvo didesnė nei neankštinių augalų (Thomas et al, 2015). Taip pat ištirta, kad bioanglies įterpimas į dirvožemį turi stiprų teigiamą poveikį augalams rūgščiuose, nederlinguose atogražų dirvožemiuose, dėl tirpaus P iš bioanglies ir P sulaikymo bioanglyje, druskų sorbcijos ir dirvožemio

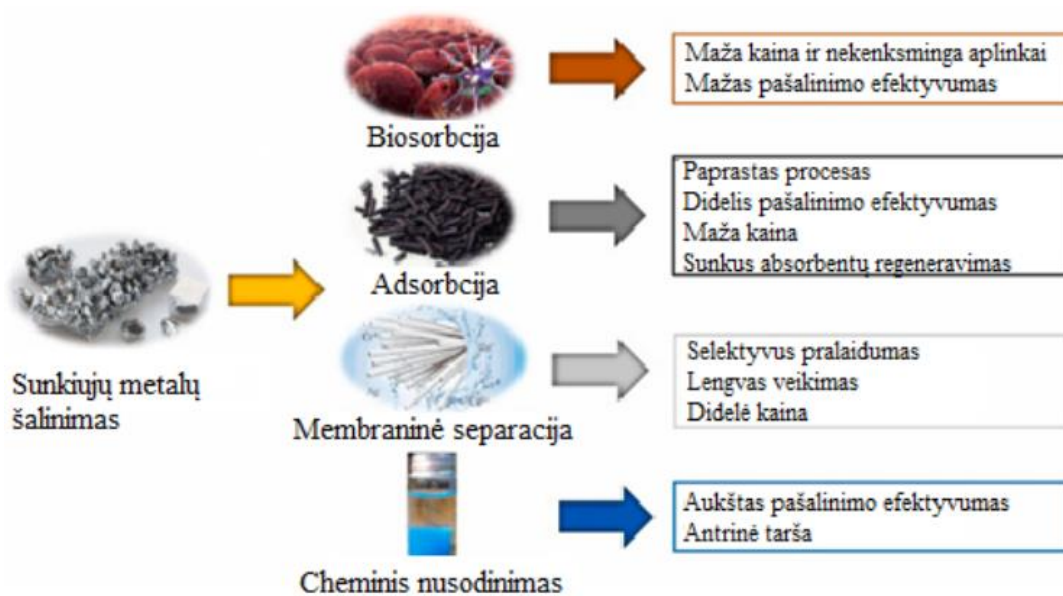
šarminimo. Augalų derlius dažnai pagerėja naudojant bioanglį, ypač smėlio ir vidutiniškai rūgščiuose dirvožemiuose. Pasak tyrimų bioanglies įtaką augalų biomasei. Jos padidėjimas buvo nuo 20% iki 120 %. Panaudojus bioanglį kukurūzų grūdų derlius gali gerokai padidėti 98–150 % (Uzoma et al, 2011). Augalų derliaus padidėjimas daugiausia siejamas su tuo, kad naudojant bioanglį pagerėja dirvožemio fizinės ir cheminės savybės, aprūpinimas maistinėmis medžiagomis, arba trąšų naudojimo efektyvumas (Arif et al, 2017). Sumažėjęs augalų derlius gali būti siejamas su toksiškumu ir kenksmingumu bioanglyje esančių medžiagų, kurios gali sumažinti maistinių medžiagų pasisavinimą ir slopinti augalų augimą.

### **1.5 Bioanglies taikymas sunkiųjų metalų adsorbicijai ir imobilizavimui užterštose aplinkos substratuose**

Pastaraisiais dešimtmečiais sunkiųjų metalų tarša buvo laikoma rimta grėsmė aplinkai ir žmonėms dėl savo toksiškų ir biologiškai neskaidžių savybių. Pastaruoju metu buvo atliekami platūs sunkiųjų metalų šalinimo tyrimai, sėkmingai kuriamos įvairios adsorbcinės medžiagos. Bioanglys yra perspektyvus pasirinkimas dėl įvairių biomasės šaltinių, gausių mikroporinių kanalų ir paviršiaus funkcinių grupių pranašumų bei patrauklaus ekonominio pagrįstumo (Yuanling Li et al, 2021).

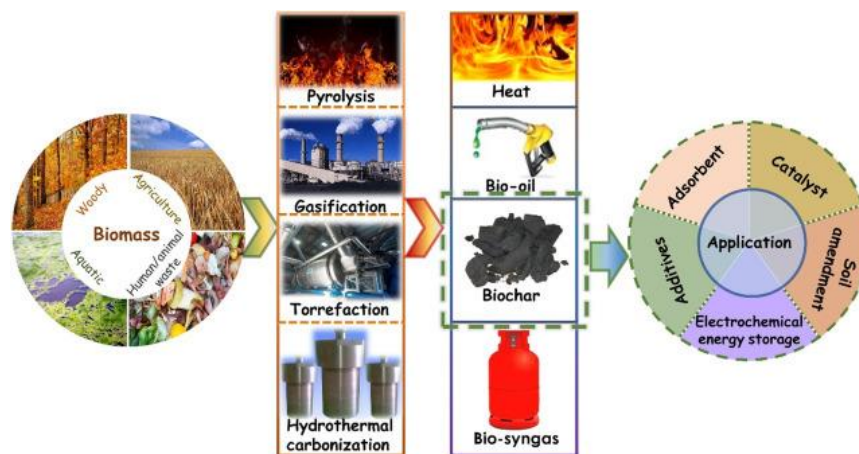
Sparti industrializacija ir urbanizacija neišvengiamai sukelia rimtą sunkiųjų metalų taršą, kuri kelia grėsmę ekosistemų ir žmonių sveikatai. Sunkieji metalai apibrėžiami kaip metalai, kurių tankis didesnis nei  $4,5 \text{ g/cm}^3$ . Jie daugiausia kilę iš įvairių šaltinių, susijusių su pramone, transportu, gyvenamąja, kasybos ir žemės ūkio veikla (El-Kady et al, 2018). Šios antropogeninės veiklos metu išmetami sunkieji metalai išmetamosiose dujose, nuotekose ir kietosiose atliekose, todėl atmosfera, hidrosfera ir pedosfera tiesiogiai užteršiama. Tuo tarpu atmosferoje ir nuotekose esantys sunkieji metalai taip pat gali būti pernešami ir kaupiasi dirvožemyje per kritulius. Tai ne tik pablogina dirvožemio kokybę, mikrobo aktyvumą ir pasėlių produktyvumą, bet ir kelia pavojų ekologiškai saugai ir žmonių sveikatai (Lan et al, 2017). Be to, sunkieji metalai gali būti biologiškai kaupiami maisto grandinėje, sukeldami rimtų problemų gyviems organizmams, įskaitant mikrobus, augalus, gyvūnus ir žmones. Įrodyta, kad jie gali sutrikdyti žmogaus metaboliką, sukelti sergamumą ir net mirtinumą (Rai et al, 2019). Pavyzdžiui, kadmio (Cd), vieno toksiškiausių žmogui kancerogenų, poveikis gali pakenkti inkstams ir neigiamai paveikti plaučių, širdies ir kraujagyslių bei raumenų ir skeleto sistemas. Be to, kvėpavimo, širdies ir kraujagyslių bei virškinimo trakto organai yra jautrūs stibio (Sb) toksiškumui (Services, 2019). Dėl jų toksiškumo, biologinio neskaidymo ir kaupiamųjų savybių vandeninėse ir dirvožemio sistemose labai svarbu ieškoti veiksmingų sunkiųjų metalų pašalinimo iš užterštų aplinkos substratų metodų ir sukėlė didelį susirūpinimą (Sarwar et al, 2017).

Ankstesniuose tyrimuose buvo sukurti įvairūs sunkiųjų metalų pašalinimo metodai, įskaitant cheminį nusodinimą, membranų atskyrimą, biosorbciją, adsorbciją ir kt. (Uddin, 2017). Šie metodai ir atitinkamos jų charakteristikos suskirstytos į kategorijas (7 pav.). Adsorbcijos technologija yra plačiausiai naudojama sunkiųjų metalų pašalinimui iš užteršto vandens, oro, dirvožemio ir nuosėdų (Ghosh et al, 2011) dėl didelio pašalinimo efektyvumo, mažų sąnaudų ir paprasto proceso. Sėkmingai susintetinti įvairūs adsorbentai, tokie kaip kompozitai chitozono pagrindu, molekuliniai sietai, metalo ir organinių karkasų, kovalentinių organinių karkasų, inžinerijos būdu sukurtos anglies nanomedžiagos ir bioanglys (Efome et al, 2018). Be to, bioanglys yra perspektyvus pasirinkimas dėl nebrangių, didelio specifinio paviršiaus ploto, gausių biomasės šaltinių ir gausių paviršiaus funkcinų grupių (Kah et al, 2017).



**7 pav.** Sunkiųjų metalų šalinimo metodų klasifikacija ir charakteristikos. (Yuanling Li et al, 2021).

Bioanglis yra šalutinis biomasės termocheminės konversijos, vykstančios pirolizės, dujinimo, hidroterminės karbonizacijos ir torefakcijos procesuose, produktas (8 pav.). Jis gali būti naudojamas kaip ekonomiškai anglies pagrindu pagamintas absorbentas, skirtas pašalinti sunkiuosius metalus ar organinius teršalus (Chen et al, 2015), nes jame yra daug aktyvių funkcinų grupių, tokių kaip deguonies, azoto ir sieros (Yang et al, 2019). Konkrečiai, kaip funkcinis produktas anglies pagrindu, bioanglis gali būti naudojamas įvairiems energijos ir aplinkosaugos aspektams kaip adsorbentas, katalizatoriaus pirmtakas, dirvožemio pakeitimas, priedai anaerobiniam skaidymui ir kompostavimui bei elektrocheminės energijos kaupimo medžiagos, pagrįstos įvairiomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis (Zhang et al, 2019).



**8 pav.** Biomasės, gautos iš skirtingų šaltinių, konversijos metodai į bioanglį (Tripathi et al., 2016).

### 1.5.1 Bioanglies savybės

Bioanglies adsorbcijos gebėjimui didelę įtaką daro jo fizikinės ir cheminės savybės, įskaitant specifinį paviršiaus plotą, poringumą, paviršiaus funkcines grupes ir kt. (Li et al, 2017). Be to, mineraliniai komponentai (pvz., kalis, kalcis, magnis ir fosforas) bioanglyje gali sumažinti sunkiųjų metalų prieinamumą per jonų mainus ir nusodinimą. Šios fizikinės ir cheminės savybės yra glaudžiai susijusios su bioanglies gamybos sąlygomis (pvz., pirolizės temperatūra ir buvimo trukme) (Gai et al, 2014). Pavyzdžiui, didėjant pirolizės temperatūrai, didėja bioanglies poringumas, savitasis paviršiaus plotas, pH, tačiau rūgščių funkcinių grupių (pvz., fenolio -OH ir -COOH) kiekis labai sumažėja, o tai gali sumažinti sunkiųjų metalų adsorbcijos gebėjimą dėl komplekso susidarymo (Qambrani et al, 2017). Per didelę pirolizės temperatūra (>900 oC) sukelia porų užsikimšimą ir jų skaičiaus sumažėjimą dėl porų išsiplėtimo ir gretimų porų susijungimo, taip pat pelenų minkštėjimo ir tirpimo (Li et al, 2020). Mikroporinės struktūros griūtis, kurią sukelia antrinės reakcijos tarp koksų ir lakiųjų medžiagų, taip pat gali išprovokuoti paviršiaus ploto sumažėjimą aukštesnėje temperatūroje.

Žaliavų sudėtis yra dar vienas veiksnys, turintis įtakos bioanglies savybėms. Li ir kiti (2017) ištyrė, kad iš lignino turinčios biomasės susidarė makroporinga (porų dydis > 50 nm) bioanglis, o biomasėje esant dideliame kiekiui celiuliozės daugiausia išsivystė mikroporinė (porų dydis < 2 nm) bioanglis. Mikroporos paprastai yra atsakingos už didelį paviršiaus plotą ir puikų sugerties pajėgumą (Qambrani et al, 2017). Be to, bioanglies pelenų komponentai labai skiriasi įvairiose žaliavose. Didesnis pelenų kiekis nustatytas bioanglyje, gautoje iš biologinių kietųjų medžiagų ir gyvūninių atliekų, o mažesnis pelenų kiekis – iš žolinių žaliavų (pvz., kukurūzų, runkelių, saldžiųjų bulvių) (Li et al, 2019). Didesnis pelenų kiekis gali prisidėti prie didesnio katijonų mainų pajėgumo ir didesnio tam tikrų metalų, tokių kaip Pb (II), adsorbcijos (Hopkins ir Hawboldt, 2020). Tačiau

per didelis pelenų kiekis yra nepalankus sunkiųjų metalų adsorbacijai, nes neorganinės mineralinės kompozicijos gali užkimšti bioanglies poras ir taip apriboti metalų prieinamumą sorbcijos vietose (Li et al, 2019).

### **1.5.2 Sunkiųjų metalų adsorbacijos ir imobilizacijos bioanglimi mechanizmai**

Sunkiųjų metalų adsorbacijos, naudojant bioanglį, mechanizmai yra sudėtingi. Jie skirstomi į fizines adsorbcijas, elektrostatinės sąveikos, jonų mainų, paviršiaus kompleksavimo ir nusodinimo grupes (Yang et al, 2019). Fizinė adsorbcija yra ribota dėl mažesnio specifinio paviršiaus ploto ir mažesnių bioanglies adsorbcijos vietų, palyginti su kitais anglies pagrindu pagamintais absorbentais (Liu et al, 2011). Be to, dominuojantis mechanizmas gali labai skirtis bioanglims, turinčioms įvairias fizikines ir chemines savybes. Pavyzdžiui, bioanglis, turinti didesnę elektronegatyvumą, turi stipresnę elektrostatinę trauką teigiamai įkrautiems metalų jonams. Didesnę katijonų mainų gebą turinti bioanglis gali išskirti katijonus (pvz., Ca (II) ir Mg (II)), o tai gali padidinti jos adsorbcijos gebėjimą keistis sunkiųjų metalų jonais (Tang et al, 2013). Gausios funkcinės grupės bioanglyje gali sudaryti sunkiųjų metalų surišimo vietas, kad susidarytų kompleksai. Be to, bioanglyje esantys mineraliniai elementai taip pat yra palankūs sunkiųjų metalų adsorbacijai, nusodinant sunkiaisiais metalais, kad susidarytų metalų oksidai, chloridai, sulfatai ar kitos nuosėdos (Liu et al, 2016). Verta paminėti, kad elektrostatinė sąveika, jonų mainų ir paviršiaus kompleksavimo mechanizmai yra glaudžiai susiję su sąveika tarp paviršiaus funkcinių grupių ir sunkiųjų metalų, sukuriant elektrostatines jėgas, surišimo vietas ir kovalentinę ryšį (Yang et al, 2019). Funkcinės grupės, kuriose yra deguonies, azoto ir sieros, yra labai svarbios sunkiųjų metalų adsorbacijai. Tarp jų deguonies turinčios funkcinės grupės veiksmingiausiai veikia paviršiaus reakcijas, hidrofiliškumą ir bioanglies adsorbcijos gebėjimus.

Bioanglis taip pat gali pašalinti ir imobilizuoti sunkiuosius metalus užterštoje dirvoje. Bioanglies poveikis metalų judrumui ir biologiniam prieinamumui dirvožemyje apima du aspektus: 1) tiesioginę metalų ir bioanglies sąveiką; 2) netiesioginę metalų ir bioanglies sąveiką, darant įtaką dirvožemio savybėms. Galimi tiesioginės sąveikos mechanizmai, susiję su sunkiųjų metalų imobilizavimu dirvožemyje, taip pat apima elektrostatinį pritraukimą, jonų mainus, kompleksų susidarymą ir nusodinimą, kurie yra panašūs į sunkiųjų metalų adsorbacijos mechanizmus (He et al, 2019). Be to, bioanglies įdėjimas į užterštą dirvą taip pat galėtų pagerinti sunkiųjų metalų imobilizaciją, pagerindamas dirvožemio fizines ir chemines savybes, tokias kaip pH vertė, katijonų mainų pajėgumai (CEC), mineralai ir ištirpusi organinė anglis (DOC) (Jiang et al, 2012). Detaliau, pH verčių padidėjimas galėtų palengvinti metalų katijonų hidrolizę, kuri pagreitina oksiduojamų ir

likutinių sunkiųjų metalų frakcijų virsmą ir padidina metalų adsorbcijos gebėjimą dirvožemyje (Bolan et al, 2014). Bioanglies pridėjimas skatina dirvožemio CEC, mažindamas sunkiųjų metalų koncentraciją, tirpumą ir išplovimą (Bashir et al, 2018). Be to, didelis mineralinių medžiagų (pvz., natrio, kalcio, fosforo, magnio, kalio) kiekis bioanglyje gali būti išleistas į dirvožemį ir taip pagerinti sunkiųjų metalų adsorbciją, nes bioanglies paviršiuje susidaro mineralinės fazės (Rees et al, 2014). . DOC kiekis dirvožemyje taip pat gali būti padidintas pridėjant bioanglies, o tai padeda sumažinti metalų judrumą ir biologinį prieinamumą dėl deguonies turinčių funkcinų grupių ir sunkiųjų metalų komplekso susidarymo (Liu et al, 2018).

Pirolizės temperatūra ir trukmė taip pat yra svarbūs parametrai, kurie daro įtaką bioanglies savybėms ir išeigai. Padidėjus pirolizės temperatūrai, bioanglies išeiga gali sumažėti apie 10–30%, nes sunkiųjų angliavandenilių terminis krekingas aukštesnėje temperatūroje skatina dujinių ir skystų produktų susidarymą (Shabangu et al, 2014). Aukštoje pirolizės temperatūroje pagamintoje bioanglyje buvo didelis fiksuotos anglies ir pelenų kiekis bei mažas lakiųjų medžiagų kiekis, o tai rodo aukštą karbonizacijos lygį (Huang et al, 2017). Be to, aukšta pirolizės temperatūra taip pat paspartino porų susidarymą (Xu et al, 2019). Taigi pirolizės temperatūros optimizavimas yra labai svarbus siekiant gauti bioanglį su patenkinama išeiga ir fizikinėmis cheminėmis savybėmis (Tripathi et al, 2016).

## **pH vertė**

pH vertė yra svarbus parametras, kurį reikia optimizuoti adsorbcijos procese. Paprastai šarminis tirpalas, kurio pH vertė yra didesnė, skatina sunkiųjų metalų jonų nusodinimą. Be to, tirpalo pH vertė stipriai daro įtaką bioanglies paviršiaus krūviui. Kai pH yra didesnis nei  $pH_{pzc}$ , biochar yra neigiamai įkrauta ir jungiasi su metalo katijonais. Priešingai, esant žemesniam nei  $pH_{pzc}$  pH, biochar yra teigiamai įkrauta ir jungiasi su metalų anijonais (Chen et al, 2014). Todėl tirpalo pH vertė ir bioanglies paviršiaus krūvis lemia ant bioanglies adsorbuotų sunkiųjų metalų rūšis ir kiekius.

## **Sunkiųjų metalų imobilizavimas bioanglyje**

Bioanglis turi didelį potencialą imobilizuoti sunkiuosius metalus kietuose mėginiuose. Viena vertus, ji buvo plačiai naudojama kaip veiksmingas dirvožemio pakeitimas, nes ji puikiai sumažina sunkiųjų metalų dirvožemyje mobilumą, biologinį prieinamumą, toksiškumą ir galimą ekologinę riziką (Zhao et al, 2017). Kita vertus, bioanglys taip pat gali imobilizuoti savo sunkiuosius metalus ir sumažinti galimą grėsmę aplinkai. Šis metodas dažniausiai taikomas sunkiųjų metalų

imobilizavimui komunalinių nuotekų dumble arba gyvulių mėšle, nes juose yra daug sunkiųjų metalų. Sunkiųjų metalų imobilizavimo efektyvumas paprastai vertinamas pagal tris cheminės specifikacijos, biologinio prieinamumo ir galimos sunkiųjų metalų rizikos aspektus. Sunkiųjų metalų rūšims kietuose mėginiuose daugiausia įtakos turi pH, redokso potencialas (Eh) ir kiti junginiai. Įvairios sunkiųjų metalų rūšys atitinkamomis aplinkos sąlygomis gali virsti viena kita ir sukelti skirtingą efektyvumą bei toksiškumą.

Pirolizės bioanglys ne tik imobilizuoja sunkiuosius metalus, esančius pačioje bioanglyje, bet ir yra laikomos veiksmingu dirvožemio pakeitimu, mažinančiu sunkiųjų metalų koncentraciją užterštoje dirvoje. Dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais tampa vis rimtesnis ir sulaukė didelio dėmesio, nes rodo neigiamą poveikį dirvožemio savybėms, mikrobų veiklai, pasėlių derliui ir požeminio vandens kokybei (He ir kt., 2019), todėl galima imobilizuoti sunkiuosius metalus dirvožemyje. Sunkiųjų metalų imobilizavimas bioanglimi paprastai pasiekiamas sumažinus sunkiųjų metalų biologinį prieinamumą katijonų mainų, sorbcijos, nusodinimo ir paviršiaus kompleksavimo būdu (Liu et al, 2020). Ankstesni tyrimai atskleidė, kad fosforo ir fosfatų turintys junginiai buvo veiksmingi priedai pirolizės procese, siekiant padidinti sunkiųjų metalų imobilizavimo bioanglimi efektyvumą. Viena vertus, fosforas pirolizės metu gali reaguoti su biomase, todėl ant bioanglies paviršiaus susidaro apsauginiai sluoksniai, kita vertus,  $\text{PO}_4^{3-}$  gali reaguoti su sunkiaisiais metalais užterštuose dirvožemiuose, sudarydamas fosfatų mineralus, skatindamas sunkiųjų metalų imobilizaciją, todėl Zhao ir kt. (2016) prieš pirolizę tiesiogiai į biomasę įmaišė fosfatinių trąšų ir atrado, kad pirolizės bioanglies gebėjimas imobilizuoti sunkiuosius metalus dirvožemyje buvo žymiai padidintas. Cao ir kt. (2011) taip pat nustatė, kad mėšlo bioanglys gali veiksmingai imobilizuoti Pb dirvožemyje dėl didelio P kiekio mėšle. Be to, naudojant bioanglį, gautą pirolizuojant žolės žolę, pridėdant kaulų miltų kaip fosfatinę trąšą, Pb, Cu ir Cd imobilizacijos greitis padidėjo atitinkamai maždaug 4, 2 ir 1 kartus. Be bioanglies gebėjimo imobilizuoti sunkiuosius metalus stiprinimo, išankstinis biomasės apdorojimas reagentu, kurio sudėtyje yra P, taip pat galėtų pagerinti dirvožemio derlingumą (Chen et al, 2015). Be to, fosfatas šaknyse taip pat gali sudaryti netirpų metalo fosfatą, todėl slopina metalų migraciją iš šaknų į ūglius.

### **Pirolizės temperatūros bei laiko poveikis bioanglies savybėms**

Pirolizės temperatūra yra pagrindinis veiksnys, darantis įtaką bioanglies sunkiųjų metalų imobilizavimo pajėgumui, nes visi termocheminiai pokyčiai, tokie kaip lakiųjų ir kondensuojamų junginių išsiskyrimas iš neorganinės biomasės fazės, priklauso nuo pirolizės temperatūros (Zhang et al, 2020). Pirolizės temperatūros padidėjimas gali labai paveikti bioanglyje esančių sunkiųjų metalų

mobilumą, biologinį prieinamumą, išplovimo galimybes ir pavojų aplinkai (Udayanga et al, 2019). Sunkiųjų metalų rūšys taip pat gali keistis kylant temperatūrai. Lin ir kt. (2013) atskleidė, kad organiniai Cu ir Zn junginiai (Cu-citratas ir  $ZnAc_2$ ) bioanglyje suyra ir virsta mineralinėmis ir karbonizuotomis organinėmis Cu ir Zn rūšimis (Cu-cisteinas, CuO ir ZnS) aukštesnėje temperatūroje. Zhang ir kt. (2020) taip pat nustatė, kad keičiamos, rūgštyse tirpios ir redukuojamos Cd ir Zn frakcijos bioanglyje buvo paverstos stabilesnėmis oksiduojančiomis ir likutinėmis frakcijomis, kai pirolizės temperatūra buvo padidinta nuo 300 iki 700 °C. Tai prisidėjo prie sumažėjusių išplovimo koncentracijų ir mažesnio Cd ir Zn biologinio prieinamumo bioanglyje, susintetintoje aukštesnėje temperatūroje. Be to, kai kurie sunkieji metalai, kurių virimo temperatūra žema, pvz., Pb, Zn ir Cd, lengviau išgaruoja į dujines ir skystąsias fazes ir pašalinami iš bioanglies pirolizės procese esant aukštesnei pirolizės temperatūrai (Wang et al, 2018). Pavyzdžiui, Cd ir Pb gali būti perkelti į dujų ir naftos fazes maždaug 700 °C temperatūroje (Cantrell et al, 2012). Sunkiųjų metalų išplovimo bioanglyje rizika taip pat priklauso nuo bioanglies buvimo laiko pirolizės procese. Cd, Ni, Cr, Zn, Cu ir Pb rizikos lygis mažėja ilgėjant pirolizės proceso laikui. Cd rizikos lygis sumažėjo nuo labai didelės iki mažos rizikos, o Pb rizikos lygis sumažėjo nuo vidutinės iki jokios rizikos. Dėl to ilgesnis buvimo laikas yra palankus nestabilioms sunkiųjų metalų frakcijoms virsti stabiliomis frakcijomis ir sumažinti jų galimą pavojų aplinkai bioanglyje (Wang et al, 2019)

### **Bioanglies savybių poveikis**

Sunkiųjų metalų imobilizacijos efektyvumui dirvožemyje taip pat gali turėti įtakos pirolizės bioanglies fizikinės ir cheminės savybės (Touray et al, 2014). Pirolizės temperatūra yra laikoma vienu iš labiausiai dominuojančių parametru, turinčių įtakos bioanglies savybėms, taip pat jos gebėjimui imobilizuoti sunkiuosius metalus. Aukštesnė pirolizės temperatūra prisidėjo prie didesnio ir mikroporuoto paviršiaus ploto, didesnio bendro porų ir mikroporų tūrio (Wang et al, 2018). Šios savybės buvo vertingos gerinant dirvožemio savybes, didinant vandens sulaikymo pajėgumą ir skatinant sunkiųjų metalų imobilizaciją. Be to, bioanglies pH vertė buvo didesnė nei 8,0 pirolizės temperatūroje iki 750°C, o tai palengvino Pb, Ni ir Cd imobilizavimą kartu nusodinant su karbonatu ir fosfatu bioanglyje (Uchimiya et al, 2011). Kitos savybės, pvz., funkcinės bioanglies grupės, taip pat gali turėti įtakos sunkiųjų metalų imobilizavimui dirvožemyje. Buvo įrodyta, kad deguonies turinčios karboksilo, hidroksilo ir fenolio grupės bioanglyje turi stiprų gebėjimą imobilizuoti sunkiuosius metalus, tokius kaip Cu, Zn ir As (Yang et al, 2016).

## Dirvožemio savybių įtaka

Dirvožemio cheminės savybės, tokios kaip organinės anglies kiekis, ištirpusios organinės medžiagos (DOM), pH, mineraliniai komponentai ir Eh vaidina svarbų vaidmenį imobilizuojant sunkiuosius metalus. Pavyzdžiui, organinė anglis neigiamai veikia Cu ir Cd biologinį prieinamumą (Qaswar et al, 2020). Be to, sunkiųjų metalų imobilizacijos gebėjimas dirvožemyje gali būti padidintas padidinus DOM koncentraciją, nes tam tikros funkcinės grupės (tioliai, aminai) DOM gali sudaryti stabilius kompleksus su sunkiaisiais metalais (Kubier et al, 2019). PH mažinimas skatino sunkiųjų metalų išsiskyrimą ir migraciją, nes didėjančios  $H^+$  jonų koncentracijos gali trukdyti sunkiųjų metalų adsorbicijai, mažindamos neigiamą krūvį dirvožemio dalelių paviršiuje. Karbonato ir fosfato mineralai dirvožemyje taip pat gali nusėsti kartu su sunkiųjų metalų jonais taip paskatindami sunkiųjų metalų imobilizaciją (Huang et al, 2019). Dirvožemio Eh gali tiesiogiai paveikti sunkiųjų metalų specifikaciją, kombinuotas būsenas ir jonų koncentracijas. Pavyzdžiui, Fe ir Mn gali būti nusodinami netirpių ir stabilių Fe ir Mn oksidų pavidalu oksiduojančiomis sąlygomis, o tai padidino sunkiųjų metalų imobilizacijos efektyvumą (Mayanna et al, 2015). Apibendrinant galima teigti, kad didesnės organinės anglies, DOM ir mineralinių komponentų koncentracijos bei didesnės dirvožemio pH ir Eh vertės prisideda prie didesnio sunkiųjų metalų imobilizacijos efektyvumo.

## II. TYRIMŲ METODIKA

### 2.1 Tyrimų objektas

Eksperimentui atlikti buvo naudojamos Vakarų Lietuvoje surinktos vietinės bioatliekos:

- 1) „Klaipėdos vandenų“ nuotekų dumblas po biodujų gamybos (21 pav.);
- 2) „Mestilos“ granuluotos rapsų išspaudos (22 pav.);
- 3) Kukurūzų stiebai po nukūlimo (20 pav.).

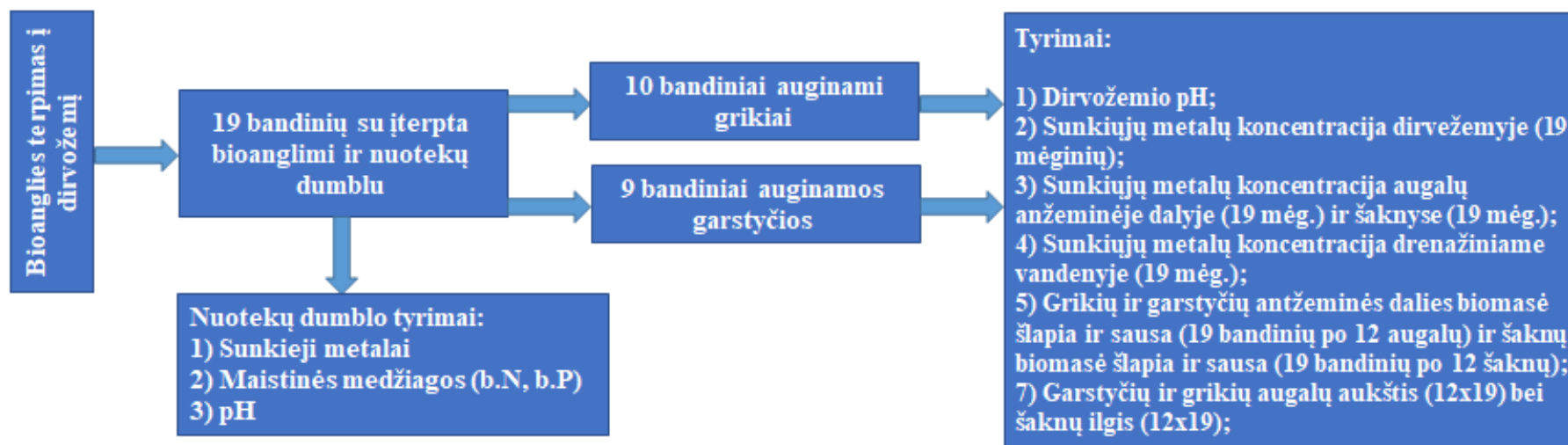
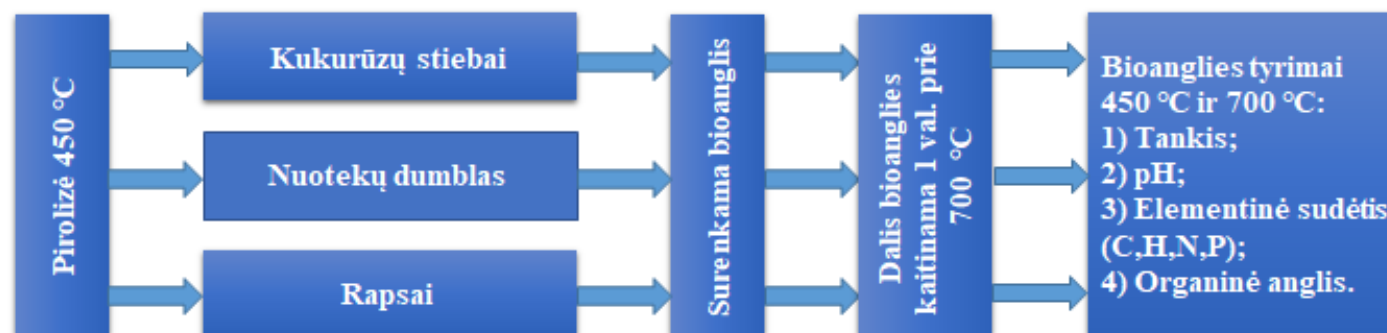
### Eksperimento schema

Surinkus ir paruošus reikalingus substratus pirolizės procesams buvo atliekami tyrimai pagal 9 paveiksle pateiktą eksperimento schema.

Eksperimentas buvo vykdomas dviem etapais:

1. Pirmo etapo metu buvo atliktos 3 kukurūzų siebų, 2 nuotekų dumblo ir 2 rapsų pirolizės. Proceso metu buvo gauti trys produktai: skysta alyva, bioanglis ir dujos. Išsamesniems tyrimams buvo pasirinkta tik bioanglis. Dalis jos buvo kaitinama 700 °C temperatūroje. Vėliau buvo atliekami bioanglies tyrimai, tokie kaip tankis, pH, elementinė sudėtis (C, H, N, P), organinė anglis.
2. Antro etapo metu buvo vykdomas bioanglies terpimas į dirvožemį. Tyrimui atlikti buvo naudojama 19 bandinių ir auginamos dvi skirtingos kultūros – grikliai (10 bandinių) ir garstyčios (9 bandiniai). Taip pat eksperimentui buvo naudojamas ir nuotekų dumblas tam, kad augalai gautu maistinių medžiagų tokių kaip azotas, fosforas. Prieš terpiant jį į dirvožemį buvo atlikti jo tyrimai – sunkiųjų metalų analizė, b.N, b. P, pH, organinė anglis. 4 bandiniai buvo kontroliniai – tik dirvožemis, 4 dirvožemis su nuotekų dumbliu ir 11 bandinių buvo dirvožemis sumaišytas su nuotekų dumbliu bei tam tikru bioanglies substratu. Užaugus kultūroms, atlikti tokie tyrimai – dirvožemio pH; sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemyje (19 mėginių), augalų antžeminėje dalyje (19 mėginių), augalų šaknyse (19 mėginių) bei surinktame vandenyje (19 mėginių). Vėliau buvo skaičiuojama užaugintų augalų biomasė (atskirai kiekvieno augalo, bei vieno bandinio bendra augalų biomasė). Taip pat buvo išmatuotas kiekvieno augalo aukštis, bei šaknų ilgis – viso 228 augalai.

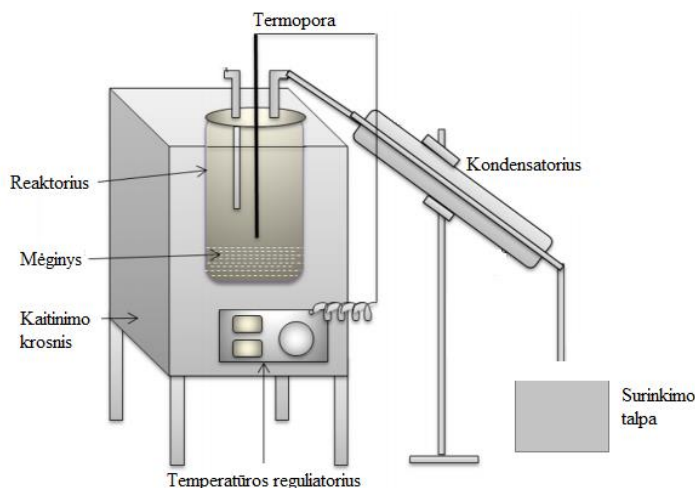
Eksperimento metu atlikti tyrimai vykdyti pagal nustatytus atitinkamus standartus ar metodus.



9 pav. Eksperimento schema

## 2.2 Pirolizės proceso aprašymas

Ekperimentui atlikti buvo pasirinktas vienkartinės įkrovos reaktorius (Batch reactor). Reaktoriuje vykdomos nuotekų dumblo, kukurūzų stiebų bei rapsų išspaudų pirolizės. Reaktorius sudarytas iš plieninio reaktoriaus, kaitinimo krosnies, vandens kondensatoriaus, termoporos (pavaizduotas 10 pav.).



**10 pav.** Vienkartinės įkrovos pirolizės reaktorius (Gaurh 2018).

Pirolizės procesų žaliavos: kukurūzų stiebai, rapsai bei nuotekų dumblas. Pirolizės proceso sąlygos:

- Išdžiovintų kukurūzų stiebų pirolizė. Siekiant gauti reikiamą bioanglies kiekį, buvo atliktos 3 pirolizės. Kukurūzų stiebai buvo smulkinami Bosh 2500 smulkintuvu iki  $< 3$  cm dydžio dalelių ir džiovinami iki pastovios masės. Vienos pirolizės įkrova buvo 400 gramų kukurūzų stiebų. Vidutinis temperatūros kilimo greitis  $1,588$  °C per minutę. Proceso trukmė – 4 val. 20 min. Galutinė pasiekta pirolizės temperatūra –  $420$  °C.
- Išdžiovintų rapsų pirolizė. Siekiant gauti reikiamą bioanglies kiekį, buvo atliktos 2 pirolizės. Vienos pirolizės įkrova buvo 1,5 kg rapsų granulių. Vidutinis temperatūros kilimo greitis  $1,804$  °C per minutę. Proceso trukmė – 4 val. Pirolizė baigta kai reaktorius pasiekė  $450$  °C temperatūra.
- Išdžiovinto nuotekų dublo pirolizė. Siekiant gauti reikiamą bioanglies kiekį, buvo atliktos 2 pirolizės. Vienos pirolizės įkrova buvo 1 kg nuotekų dumblo. Vidutinis temperatūros kilimo greitis  $1,792$  °C per minutę. Proceso trukmė – 4 val. Pirolizė baigta kai reaktorius pasiekė  $450$  °C temperatūrą.

Pakrautas reaktorius sandariai uždaromas ir įkeliamas į kaitinimo krosnį. Pradedamas pirolizės procesas, fiksuojama pradinė temperatūra, kurią matuoja termopora. Temperatūra kyla lėtai, vidutiniškai 1,5-1,8 °C/min. Pasiekus žaliavos lydymosi temperatūrą, įjungžiama aušinimo sistema – naudojamas nuolat cirkuliuojantis šaltas vanduo. Žaliavos virtusios angliavandenilių dujomis, kondensuojasi aušinimo sistemoje ir pradeda lašėti į surinkimo indą. Nesusikondensavusios dujos pašalinamos į aplinką, o bioanglis (pasibaigus pirolizės procesui bei atvėsus reaktoriui) išimama iš reaktoriaus. Pirolizė įprastai trunka nuo 4 val. iki 4 val. 20 min., pirolizės procesas baigiasi pasiekus kuo aukštesnę temperatūrą.

Vėliau dalis išgautos bioanglies (kiekvieno substrato) kaitinama krosnyje 700 °C temperatūroje vieną valandą sandariai uždarytame metaliniame inde.

### 2.3 Tankio nustatymas

25 ml stiklinis indas pripildomas sumaltos bioanglies ir džiovinamas 80 °C per naktį. Tankis apskaičiuojamas priklausomai nuo sausos medžiagos tūrio (ml) ir masės (g), naudojant formulę:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

$\rho$  – tankis;

$m$  – masė;

$V$  – tūris.

### 2.3 Bioanglies pH nustatymas

Bioanglies pH nustatymui remtąsi moksliniuose straipsniuose rasta metodika (Singh et al, 2017). Bioanglis plakama su distiliuotu vandeniu santykiu 1:20 24 valandas, po to 30 min. paliekama nusistovėti ir matuojama su pH matavimo prietaisu, pavaizduotu 19 pav.

### 2.4 Elementinės sudėties nustatymas

10 mg homogenizuoto mėginio pasverta į alavinę kapsulę. Kapsulė kartu su mėginiu analizuota CHNS-O (ECS 4010 – Elemental Combustion System) elementinės sudėties analizatoriumi, pavaizduotu 11 paveikslėlyje.



**11 pav.** Elementinės sudėties analizatorius

Mėginys sudeginamas panaudojant helio (He) dujas. Analizės sąlygos: Helio dujų srautas 110 ml/min, kairios krosnies temperatūra 1020 °C, dešinės – 800 °C. Gauti rezultatai analizuoti kompiuterine programa „Elemental analysis software”, CHN kiekis apskaičiuotas išorinio standarto principu naudojant acetanilido standartą. Tyrimas atliktas kiekvieno mėginio dviem pakartojimais.

### **2.5 Bendrojo fosforo nustatymas**

Mėginio paruošimas kaip sunkiųjų metalų nustatymui. Bendras fosforo nustatytas pagal standartą LST EN 13650:2006. Paruoštas bioaglies ekstraktas analizuojamas ICP-MS (ThermoFischer Scientific, JAV) su automatiiniu mėginių injektoriumi Cetac ASX-520 (Teledyne Technologies JAV) prietaisu. Kalibracinės kreivės intervalas 500-2000 µg/l.

Fosforo kiekis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$C = \frac{(P_1 - P_0)}{m \times 1000} \times V \times f$$

(2)

C – fosforo koncentracija tiriamajame ėminyje, mg kg<sup>-1</sup>.

P<sub>1</sub> – išmatuota tiriamojo ėminio ekstrakto fosforo koncentracija, ug L<sup>-1</sup>.

P<sub>0</sub> – išmatuota fosforo koncentracija tuščiam mėginyje, ug L<sup>-1</sup>.

m – mėginio tiriamoji dalis, g.

V – tūris, iki kurio praskiedžiamas mineralizuotas ėminys, ml.

f – praskiedimo koeficientas.

## 2.6 Organinės anglies kiekio nustatymas

Organinės anglies kiekis nustatytas sausai deginant, kai mėginys kaitinamas mažiausiai iki 900 °C temperatūros sintetinio oro tėkmėje, o susidaręs anglies dioksido kiekis matuojamas infraraudonųjų spindulių metodu. Į kvarcinio stiklo tiglį atsveriami apie 20 mg išdžiovinto mėginio. Pagal organinės anglies nustatymo metodiką pirmiausia pašalinami karbonatai. Norint pašalinti mėginyje esančius karbonatus, ant mėginio užlašinami keli lašai druskos rūgšties ir paliekama 4 val., kad įvyktų reakcija. Po to kvarcinio stiklo tiglis su mėginiu perkeliamas ant elektrinės plytelės ir išgarinamas druskos rūgšties likutis. Analizuojama naudojant „Liqui TOC II“ aparatą.

## 2.7 Bioanglies terpimas į dirvožemį ir kultūrų auginimas

19 bandinių išplaunami ir paruošiami sodinimui. Puodo apačioje išklojamas 1 mm<sup>2</sup> siūlo pavidalo tinklelis tam, kad neišbyrėtų dirvožemis. Tada ruošiamas dirvožemis sodinimui – per 1 cm<sup>2</sup> skersmens sietą išsijojamas dirvožemis, pašalinamos stabiausios frakcijos, akmenys o likusi smulkioji dalis naudojama toliau. Į 4 bandinius pilamas tik dirvožemis. Į kitus 4 bandinius pilamas dirvožemis, sumaišytas su nuotekų dumbliu. Į likusius 11 bandinių pilamas dirvožemis sumaišytas su nuotekų dumbliu, bei tam tikra bioanglies rūšimi. Bandinių dirvožemio, bioanglies bei nuotekų dumblo kiekiai pateikiami 2 lentelėje.

**2 lentelė.** Bandinių dirvožemio, bioanglies ir nuotekų dumblo kiekiai.

Puodo nr.	Grikliai	Puodo nr.	Garstyčios
1	Dirvožemis (7000 g.)	11	Dirvožemis (7000 g.)
2	Dirvožemis (7000 g.)	12	Dirvožemis (7000 g.)
3	Dirvožemis + Dumblas (6882.4 g. + 117.6 g.)	13	Dirvožemis + Dumblas (6882.4 g. + 117.6 g.)
4	Dirvožemis + Dumblas (6882.4 g. + 117.6 g.)	14	Dirvožemis + Dumblas (6882.4 g. + 117.6 g.)
5	Dirvožemis + Dumblas + 450°C 3 % rapsų Biochar (6672.4 g. + 117.6 g. + 210 g.)	15	Dirvožemis + Dumblas + 3 % 450°C rapsų Biochar (6672.4 g. + 117.6 g. + 210 g.)
6	Dirvožemis + Dumblas + 450°C 3 % kukurūzų Biochar (6672.4 g. + 117.6 g. + 210 g.)	16	Dirvožemis + Dumblas + 3 % 450°C digestate Biochar (6672.4 g. + 117.6 g. + 210 g.)
7	Dirvožemis + Dumblas + 700°C 3 % rapsų Biochar (6672.4 g. + 117.6 g. + 210 g.)	17	Dirvožemis + Dumblas + 3 % 700°C digestate Biochar (6672.4 g. + 117.6 g. + 210 g.)
8	Dirvožemis + Dumblas + 3 % digestate mišrus Biochar (6672.4 g. + 117.6 g. + 210 g.)	18	Dirvožemis + Dumblas + 3 % rapsų mišrus Biochar (6672.4 g. + 117.6 g. + 210 g.)
9	Dirvožemis + Dumblas + 450°C 3 % digestate Biochar (6672.4 g. + 117.6 g. + 210 g.)	19	Dirvožemis + Dumblas + 3 % kukurūzų mišrus Biochar (6672.4 g. + 117.6 g. + 210 g.)
10	Dirvožemis + Dumblas + 1 % mišrus Biochar (6777.4 g. + 117.6 g. + 105 g.)		

2 lentelėje pateikti substratai kiekvienam bandiniui yra gerai išmaišomi vonelėje (12 pav.) ir tada supilamas substratas į vegetacinius puodus. Supylus substratus jie yra gerai supresuojami, kad būtų pasiektas  $1,35 \text{ g/cm}^3$  tankis - optimalus augalams augti dėl drėgmės ir oro režimo (13 pav). 14 pav. pavaizduoti paruošti veg. puodai sodinimui. Visi bandiniai sulaistomi 0,5 l vandens, apdengiami ir paliekami vienai parai pastovėti. Kitą dieną nuo kiekvieno bandinio nuimamas viršutinis sluoksnis substrato. Su specialiu įrankiu padaromos 50 skylučių sėkloms, kad augalai išaugtų tam tikru atstumu – nebūtų per arti ar per toli vieni nuo kitų (15 pav.). Į skylutes suberiamos grikių ir garstyčių sėklos, jos užbarstomos nuimtuoju viršutiniu sluoksniu. Tada užberama 100 gramų kvarcinio smėlio, kuris padeda sulaikyti drėgmę (16 pav).



**12 pav.** Substratų ruošimas, maišymas.



**13 pav.** Dirvožemio supresavimas



**14 pav.** Paruošti puodai sodinimui.



**15 pav.** Sėjimas.



**16 pav.** Pasodinta kultūra.

Visi pasodinti bandiniai uždengiami. Po dviejų parų sėklos sudygsa, todėl bandiniai yra atidengiami, palaistomi 0,5 litro vandens, išraunamos piktžolės.

Grikliai ir garstyčios augo lygiai du mėnesius. Liepos 13 dieną vyko sėjimas, o rugsėjo 13 dieną buvo išraunami augalai. Tuos du mėnesius vyko reguliarius laistymas. Kadangi buvo karšta vasara, reikėjo augalus kas 2-3 dienas laistyti po 0,5 – 1 l vandens. Kas tam tikrą laikotarpį buvo nuravimos piktžolės, bei vyko augalų retinimas. Kas savaitę buvo išraunamas tam tikras skaičius augalų (menkaverčių arba per arti vienas kito augančių), kol galų gale jų liko 12 viename bandinyje. 17 pav. pavaizduotos užaugusios kultūros.



**17 pav.** Užaugę griekiai (viršuje), garstyčios (apačioje).

## **2.8 Augalų antžeminės dalies bei šaknų biomasės skaičiavimas, bei jų ilgiai**

Kiekvieno bandinio išrautų augalų šaknys buvo gerai nuplaunamos, nusausinamos. Vėliau buvo atskiriamos nuo antžeminės augalo dalies. Buvo matuojamas kiekvieno augalo aukštis bei kiekvienos šaknies ilgis. Vėliau kiekviena augalo antžeminė dalis ir šaknis pasveriami bei susumuojami duomenys atskirai kiekvieno bandinio augalų. Tada visi augalai dedami į džiovinimo spintą. Joje augalai džiovinami vieną parą 65 °C temperatūroje. Tada pasveriami kiekvieno bandinio antžeminės dalies ir šaknų sausa biomasė, surašomi duomenys.

## 2.9 Sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymas

Mėginių paruošimas:

- Augalai: paimama atskirai kiekvieno bandinio sausos šaknys bei antžeminės dalys po džiovinimo. Smulkiai sukarpoma. Tada sumalama kavamale į miltų pavidalo daleles ir pasveriami po 5 gramus mėginio (18 pav.). Viso paruošiami 38 mėginiai.
- Vanduo: iš bandinių apačios indų supilamas vanduo į 0,5 l tarą. Viso 19 mėginių.
- Dirvožemis: Iš bandinių, kur augo augalai, paimamas dirvožemis, gerai išdžiovinamas, vėliau su specialia maltuve sumalamas, kad frakcija būtų panaši į miltus ir pasveriami po 10 gramų mėginio sunkiųjų metalų tyrimams.



18 pav. Antžeminės dalies ir šaknų mėginiai, paruošti sunkiųjų metalų analizei.

### Mėginių paruošimas ICP-MS analizei:

- Į tefloninius mineralizavimo mėgintuvėlius naudojant analitines svarstyklės pasveriami apie 0,3 g mineralizuojamo mėginio.
- Kiekvienoje mineralizavimo serijoje paruošiamas ir vieną tuščią mėginį „blank“, kuriame nėra jokio mėginio tik supilama mineralizavimui naudojama rūgštis.
- Ant pasverto mėginio į tefloninį mineralizavimo mėgintuvėlį naudojant stiklines pipetes buvo įlašinta 10 ml azoto rūgšties ( $\text{HNO}_3 \geq 65\%$ ). Mėgintuvėliai paliekami pastovėti su rūgštimi ne mažiau kaip 20 min.
- Tefloniniai mineralizavimo mėgintuvėliai su mėginiu ir rūgštimi dedami į apsaugines mineralizavimo membranas ir mikrobangės mineralizavimo sistemos rotorius tvirtai ir lygiai įstatomi ant visų mėgintuvėlių uždėdamas apsauginis ratas.
- Į pirmą kontrolinį mėgintuvėlį įdedama termopora, kuri prijungiama prie mikrobangės. Taip pat, kad galima būtų stebėti slėgį, prie pirmo mėgintuvėlio atšakos prisukamas slėgio daviklis.

- Taip paruošti mėginiai jau gali būti mineralizuoti. Uždarius mineralizatorių paleidžiama programa, kurios sąlygos : temperatūra 200° C ; slėgis – 800 psi ; galia – 1600 W ; kėlimo laikas (ang. Ramp time) – 20 min; išlaikymo laikas (ang. Hold time) – 20 min.
- Pasibaigus mineralizacijai viskas paliekama atvėsti. Kai temperatūra ir slėgis mėgintuvėliuose nukrenta galima juos atsukti.
- Pirmiausia į 50 ml matavimo kolbutę įpilamas nedidelis kiekis 2 % azoto rūgšties (HNO<sub>3</sub>) tada supilamas mineralizavimo mėgintuvėlio turinys. Mėgintuvėlis praplaunamas keliais mililitrais 2 % azoto rūgštimi (HNO<sub>3</sub>) ir viskas supilama į tą pačią kolbutę. Visas mišinys, esantis 100ml matavimo kolbutėje praskiedžiamas iki brūkšnio su 2 % azoto rūgštimi (HNO<sub>3</sub>). Užkemšama kamščiu ir gerai išmaišoma kelis kartus.

### ICP-MS analizė

Vienas iš jautriausių ir tiksliausių šiuo metu daugiaelementinės analizės metodų yra indukcinio būdu kuriamos plazmos masių spektrometrija (angl. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP MS). Sunkiųjų metalų kiekis pluoštinių kanapių morfologinėse dalyse nustatytas ICP-MS (ThermoFischer Scientific, JAV) su automatiniu mėginių inektoriumi Cetac ASX-520 (Teledyne Technologies JAV). Nustatytų elementų kiekis mėginiuose apskaičiuotas pagal kalibracinę kreivę: (Cr, Cu, Cd, Zn, Ni, Pb) intervalas 20-1000 µg/l.

### 2.10 Dirvožemio pH nustatymas



**19 Pav.** pH matavimo prietaisas

Pirmiausiai pagaminamas KCl 1 n. tirpalas: pasveriamas 75 g. KCl ir ištirpinama 500 ml distiliuoto vandens, ir įpilama dar distiliuoto vandens iki 1 litro atžymos. Tirpalo pH turi būti nuo

5,5 iki 6. Jeigu nepatenka į nustatytas normas, reikia tirpalą dar parūgštinti su HCl arba pašarminti su KOH arba NaOH.

Tada sukalibruojami elektrodai. Tai atliekame su 4,01 ir 7,01 pH vertės standartais.

pH nustatymas: dirvožemio pavyzdys gerai išmaišomas stikline lazdele. Paskui 10 gramų žemių įdedama į stiklinę, užpilama 25 ml (vieną dozatoriaus normą) KCl 1.0 n. tirpalo. Išmaišoma ir paliekama pastovėti 5 minutes. Tada vėl išmaišoma ir pakišamas mėginys po aparato elektrodais (19 pav.). Po kiekvieno matavimo elektrodus būtina nuplauti.

Kai kurie tyrimai atlikti agrocheminių tyrimų laboratorijoje Kaune, tokie kaip elementinės sudėties nustatymas, organinės anglies kiekio nustatymas, sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymas. Mėginius tyrimams atlikti ruošiau pati (augalų (18 pav.) bei dirvožemio džiovinimas, smulkinimas).

### III. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1 Biosubstratų pirolizės procesų rezultatai

Eksperimento metu buvo atliktos 7 pirolizės: 3 kukrūzų stiebų, 2 rapsų bei 2 nuotekų dumblo. Kiekvienu atveju į pirolizės reaktorių buvo pakraunamas skirtingas kiekis substratų dėl nevienodo jų tankio ir smulkumo, atitinkamai, gauti skirtingi produktų kiekiai.

**Kukurūzų stiebų pirolizė.** Siekiant gauti reikalingą bioanglies kiekį buvo atliktos 3 pirolizės. Visi procesai buvo sustabdyti pasiekus 420 °C temperatūrą, kadangi temperatūra po 4 val. 20 min. praktiškai nebekilo. Kukurūzų bioanglis pavaizuota 20 pav.



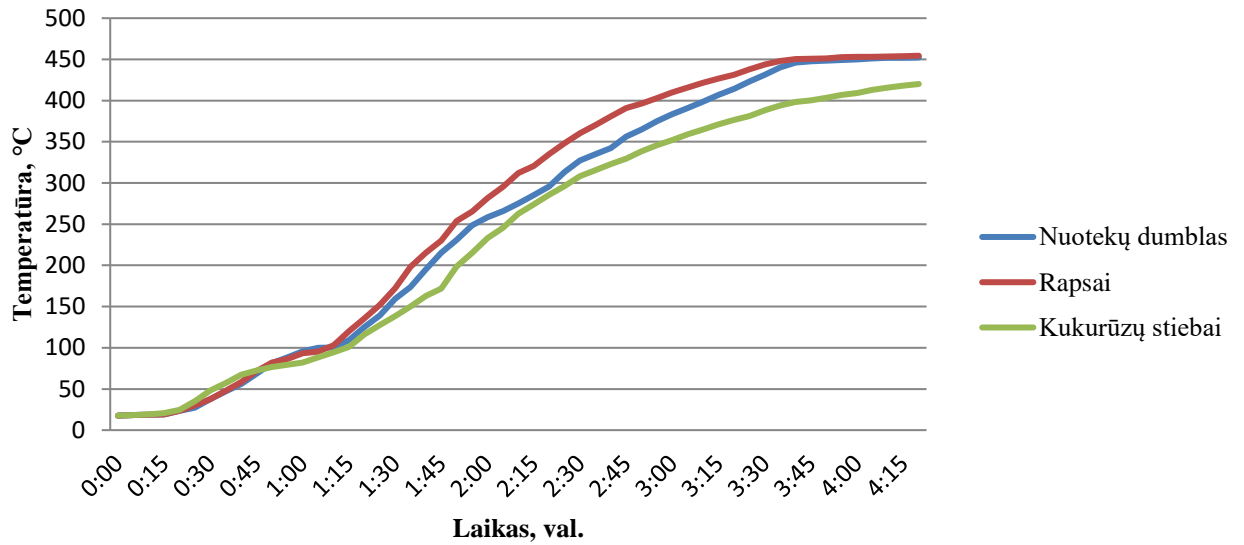
**20 pav.** Kukurūzų stiebų žaliava – kairėje, iš jos pagaminta bioanglis – dešinėje.

**Nuotekų dumblo ir rapsų pirolizė.** Siekiant gauti reikalingą bioanglies kiekį buvo atlikta po 2 pirolizes. Visi procesai sustabdyti pasiekus 450 °C temperatūrą. Gautos bioanglys pavaizuotos 21, 22 pav.



**21 pav.** Nuotekų dumblo žaliava – kairėje, **22 pav.** Rapsų išspaudų žaliava – kairėje, bioanglis – dešinėje.

Kiekvienos pirolizės metu kas 5 min. buvo matuojama temperatūra. Temperatūros priklausomybė nuo laiko pavaizduota 23 pav.



23 pav. Pirolizės temperatūros pokytis per laiką.

Kaip matoma iš 23 paveikslėlio, pirolizės procese nuotekų dumblas bei rapsai greičiausiai pasiekė 450 °C temperatūrą. Kukurūzų stiebai po 4 val. 15 min. dar nebuvo pasiekę 450 °C temperatūros.

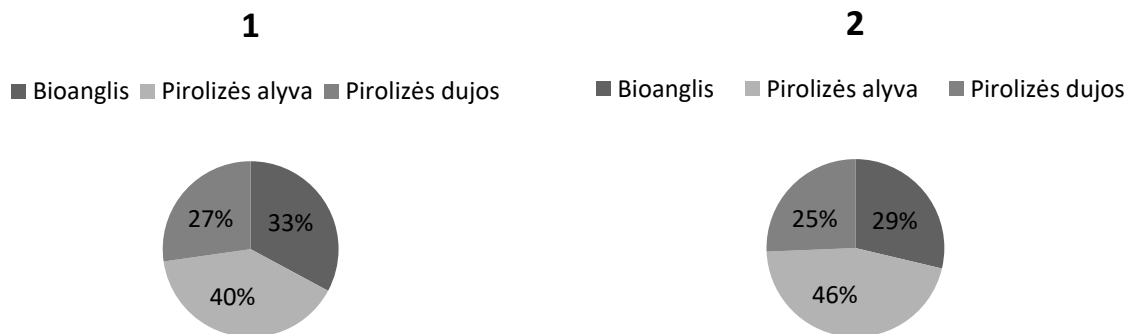
**Bioanglies išeiga.** Kiekvieno substrato pirolizės metu buvo gautas skirtingas kiekis bioanglies, kadangi į reaktorių buvo pakraunami skirtingi kiekiai substratų, dėl nevienodo medžiagų tankio. Kad suvienodinti duomenis, kiekvieno substrato bioanglies kiekis pateikiamas procentine išraiška ir išvesti vidurkiai. Išeiga apskaičiuojama pagal formulę:

$$\text{Išeiga (\%)} = W_f / W_0 \times 100\% \quad (\text{Ruyue et al, 2021}) \quad (3)$$

kur

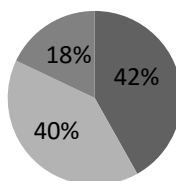
$W_f$  – susidariusios bioanglies masė;

$W_0$  – žaliavos įkrautos į reaktorių masė.



### 3

■ Bioanglis   ■ Pirolizės alyva   ■ Pirolizės dujos



**24 pav.** Kukurūzų stiebų (1), rapsų (2) bei nuotekų dumblo (3) pirolizės produktų išeigos.

Kaip matoma iš 24 pav., didžiausias bioanglies kiekis buvo iš nuotekų dumblo (42 %). Iš rapsų bei kukurūzų stiebų bioanglies išsiskyrė atitinkamai 29 % ir 33 %. Bioalyvos didžiausias kiekis susidarė rapsų išspaudų pirolizės metu - 46 %, iš kukurūzų stiebų bei nuotekų dumblo bioalyvos susidarė po 40 %. Iš kukurūzų stiebų išsiskyrė 27 %, iš rapsų išspaudų 25 %, iš nuotekų dumblo – 18 % dujų. Literatūros šaltiniuose iš tų pačių substratų susidarė tokios bioanglies išeigos:

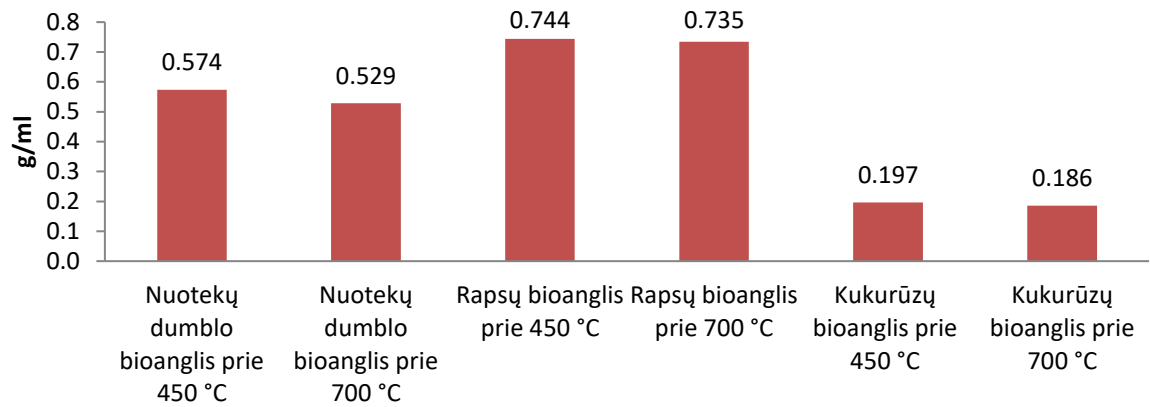
- Kukurūzų stiebų prie 420 °C temperatūros – 35 % (Ruyue et al, 2021);
- Rapsų išspaudų prie 450 °C temperatūros – 28 % (Bin et al, 2018);
- Nuotekų dumblo prie 450 °C temperatūros – 43 % (Jingxin et al, 2020).

Lyginant literatūros šaltiniuose gautas bioanglies išeigas iš skirtingų substratų su savomis, matomas labai nežymus rezultatų skirtumas (iki 2 %).

### 3.2 Bioanglies fizikinių ir cheminių tyrimų rezultatai: tankis, pH, elementinė sudėtis, organinė anglis

#### Bioanglies tankis

Bioanglies tankis yra svarbus parametras dirvožemiui bei augalams. Kuo porėtesnė bioanglis, tuo yra geresnis vandens sulaikymas dirvožemyje. Gauti bioanglies tankių rezultatai iš skirtingų substratų pavaizduoti 25 pav.

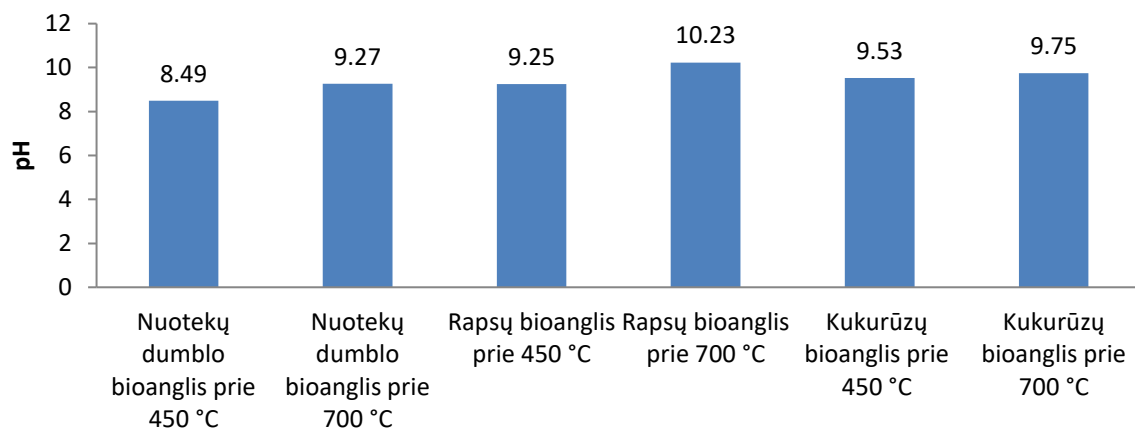


**25 pav.** Bioanglies tankis prie skirtingų pirolizės temperatūrų, g/ml.

Iš 25 paveikslo matyti, kad didžiausias tankis buvo rapsų bioanglies, o kukurūzų bioanglies tankis buvo mažiausias. Tai reiškia, kad didžiausio tankio bioanglis buvo iš rapsų, o labiausiai porėta iš kukurūzų. Tai galėjo lemti tai, kad rapsų išspaudų substratas pirolizei atlikti buvo gautas granuliuotas, suspaustas, o kukurūzų stiebai nebuvo granuliuoti, todėl bioanglis susidarė porėta, lengva. Nuotekų dumblas taip pat buvo granuliuotas, todėl tankis buvo didesnis nei kukurūzų, bet mažesnis nei rapsų. Pagal tendencijas matoma, kad didėjant temperatūrai tankis mažėja visų substratų bioanglyse. Lyginant rezultatus su literatūra, taip pat matomos tendencijos, kad didėjant pirolizės temperatūrai bioanglies tankis mažėja temperatūrai kylant, o poringumas didėja (Zainab et al, 2015).

### pH tyrimų rezultatai

Vakarų Lietuvoje vyrauja rūgštūs dirvožemiai, dėl kurių gali augti ne visi augalai. Bioanglis gali būti viena iš priemonių, kuri padėtų pašarinti dirvožemį. Taip pat bioanglies pH yra svarbus parametras sunkųjų metalų adsorbcijos procese. 26 paveikslėlyje pavaizduoti gauti bioanglies pH rezultatai prie skirtingų pirolizės temperatūrų.



**26 pav.** Bioanglies pH prie skirtingų pirolizės temperatūrų.

Atlikus bioanglies pH tyrimus 26 paveiksle matomos tendencijos, kad didėjant pirolizės temperatūrai pH skaičius didėja. Šarmingiausia bioanglis prie 450 °C buvo kukurūzų, o prie 700 °C – rapsų. Literatūroje teigiama, kad vykstant karbonizacijos procesui bendrų bazinių katijonų ir karbonatų kiekis didėja kylant temperatūrai, todėl padidėja pH. Aukštesnis pH, kylant temperatūrai, buvo siejamas su pelenų kiekio ir deguonies funkcinių grupių padidėjimu, atsirandančiu pirolizės metu (Agnieszka et al, 2020). Didesnis pH yra palankus sunkiųjų metalų imobilizacijai bei rūgščių dirvožemių šarminimui.

### Elementinė sudėtis

Bioanglis yra labai stabili. Joje yra daugiau nei 35 % anglies. Cheminė sudėtis labai priklauso nuo žaliavos ir pirolizės sąlygų. Pirolizuojama biomasė paverčiama bioanglimi su dideliu fiksuotos anglies kiekiu. Dėl ilgalaikio stabilumo bioanglis gali būti naudojama anglies sekvestracijai, uždarant anglį dirvožemyje. Bioanglis padidina maistinių medžiagų, tokių kaip P, K, Na ir Mg, prieinamumą. Atlikus elementinės sudėties tyrimus rezultatai pavaizuoti 3 lentelėje:

**3 lentelė.** Bioanglies iš skirtingų substratų, prie skirtingos temperatūros, elementinė sudėtis.

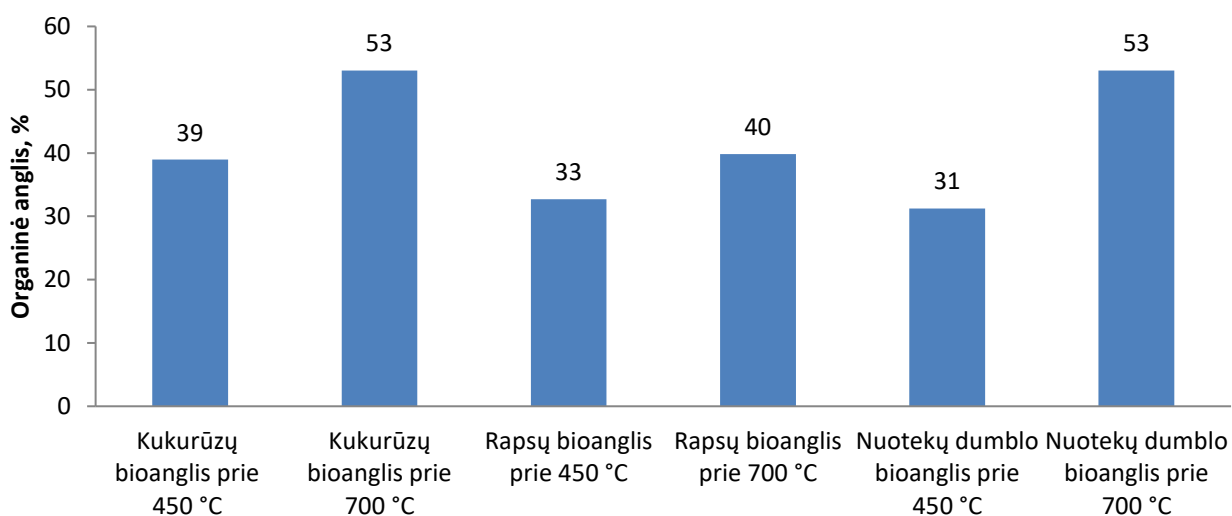
	C (%)	H (%)	N (%)	P (%)
Kukurūzų bioanglis prie 450 °C	42,77 ± 1,77	1,62 ± 0,05	1,16 ± 0,4	0,0529
Kukurūzų bioanglis prie 700 °C	58,96 ± 1,71	1,26 ± 0,23	1,07 ± 0,04	0,0495
Rapsų bioanglis prie 450 °C	36,81 ± 1,52	0,39 ± 0,06	0,13 ± 0,08	0,7999
Rapsų bioanglis prie 700 °C	43,38 ± 2,11	0,28 ± 0,02	0,08 ± 0,06	0,7554
Nuotekų dumblo bioanglis prie 450 °C	38,96 ± 4,8	0,83 ± 0,01	2,11 ± 0,11	1,7671
Nuotekų dumblo bioanglis prie 700 °C	57,55 ± 3,08	0,75 ± 0,02	1,3 ± 0,08	1,3137

3 lentelės rezultatai parodė, kad su visais substratais bioanglyje anglies kiekis didėja, didėjant pirolizės temperatūrai, o vandenilio ir azoto kiekis nežymiai mažėja. Lyginant savo duomenis su kitų autorių duomenimis, matomos tos pačios tendencijos, kad anglies kiekis temperatūrai didėjant taip pat didėja, o azoto ir vandenilio šiek tiek mažėja (Ruyue et al, 2021; Zaid et al, 2021). Didžiausias kiekis anglies buvo kukurūzų (58,96 ± 1,71) ir nuotekų dumblo (57,55 ± 3,08) bioanglyje, pagamintoje prie 700 °C. Visų skirtingų pirolizių temperatūrų anglies kiekis buvo didesnės nei 37 %, tai pasitvirtino, kad bioanglys turi gerą anglies sekvestracijos gebėjimą ir gali būti pridedamos į dirbamą žemę dirvožemiui pagerinti (Liu et al, 2018). H kiekis palaipsniui sumažėjo nuo 450 °C iki 700 °C, N kiekis taip pat sumažėjo, o tai gali būti susiję su stabilių C-N heterociklų susidarymu maždaug 450 °C temperatūroje ir plyšimu po 500 °C (He et al, 2019). Anglies kiekio padidėjimas aukštesnėje temperatūroje atspindi didėjantį karbonizacijos laipsnį (Zhou ir kt., 2013), o H kiekio sumažėjimas atsiranda dėl dehidratacijos reakcijų. Kalbant apie

struktūrinę transformaciją, didesnis karbonizacijos laipsnis rodo aromatingesnę struktūrą (Al-Wabel ir kt., 2013) ir O bei H funkcinių grupių (pvz., hidroksilo, karboksilo ir kt.) praradimas rodo labiau hidrofobinę struktūrą. N ir P kiekio sumažėjimas gali būti siejamas su maistinių medžiagų išgaravimu aukštoje temperatūroje, kurios buvo atsparios žemesnėje temperatūroje ir sunkiau išgaravo (Zhou ir kt., 2013).

### Organinė anglis

Organinė anglis yra gyvybiškai svarbi mikrobus, augalų ir gyvūnų gyvenimui, nes ji veikia kaip pagrindinis C šaltinis - išsaugo pagrindines maistines medžiagas ir yra labai svarbi palaikant dirvožemio derlingumą ir ilgalaikį žemės ūkio tvarumą. Be to, organinė anglis stipriai sąveikauja su aplinkos teršalais (Li ir kt., 2010). Organinė anglis neigiamai veikia Cu ir Cd biologinį prieinamumą (Qaswar et al, 2020). Nusatytas organinės anglies kiekis bioanglyje pavaizduotas 27 paveiksle.



**27 pav.** Organinės anglies kiekis bioanglyje prie skirtingų pirolizės temperatūrų.

Kaip matoma iš 27 pav., didžiausias organinės anglies kiekis nustatytas kukurūzų bei nuotekų dumblo bioanglyse prie 700 °C pirolizės temperatūros (53%). Mažiausiai organinės anglies nustatyta nuotekų dumblo bioanglyje prie 450 °C pirolizės temperatūros. Taip pat yra pastebimos tendencijos, kad prie didesnės pirolizės temperatūros buvo nustatytas didesnis organinės anglies kiekis.

### 3.3 Bioanglies bei nuotekų dumblo pritaikymo žemės ūkio kultūrų auginimui rezultatai

#### 3.3.1 Nuotekų dumblo sudėties tyrimų rezultatai

4 lentelė. Nuotekų dumblo tyrimų rezultatai.

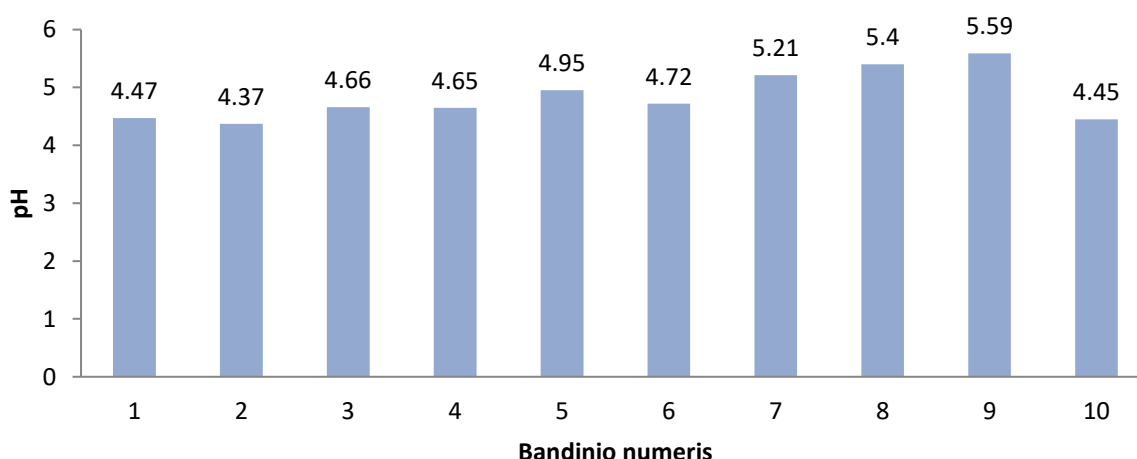
Sausa medžiaga	Bendras azotas	Bendras forforas	Organinė anglis	pH
94,20%	55198 mg/l	26100 mg/l	66,10%	7,1

chromas (Cr)	varis (Cu)	nikelis (Ni)	cinkas (Zn)	švinas (Pb)	kadmis (Cd)
75,6 mg/kg	219 mg/kg	295 mg/kg	827 mg/kg	269 mg/kg	2,32 mg/kg

Kaip matoma iš 4 lentelės rezultatų „Klaipėdos vandenų“ nuotekų dumblas pagal sunkiųjų metalų kiekį priskiriamas II kategorijai (LAND – 20-2001) (žr į priedus). Taip pat jis gausus bendrojo azoto – 55198 mg/l bei bendrojo fosforo – 26100 mg/l. Organinės anglies kiekis 66,10 %.

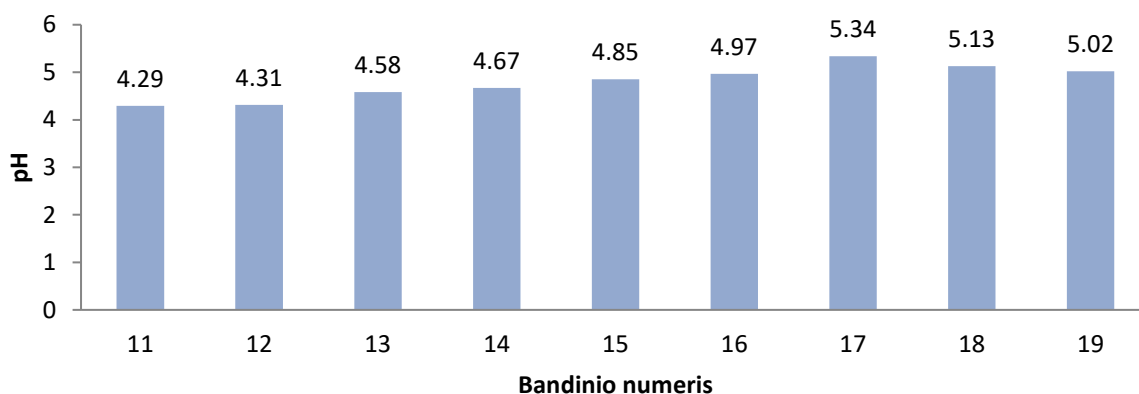
#### 3.3.2 Bioanglies įtaka dirvožemio pH

Dirvožemio pH laikomas pagrindiniu dirvožemio kintamuoju, nes jis veikia daugelį cheminių procesų. Jis ypač veikia augalų maistinių medžiagų prieinamumą, nes kontroliuoja įvairių maistinių medžiagų chemines formas ir daro įtaką vykstančioms cheminėms reakcijoms. Daugumos augalų optimalus pH diapazonas yra nuo 5 iki 7. 28 ir 29 pav. vaizduojamas dirvožemio pH pokytis po bioanglies įterpimo skirtinguose bandiniuose.



28 pav. Dirvožemio pH pokytis po bioanglies įterpimo į dirvožemį. Auginama grikių kultūra. (Bandinių nr. paaiškinimai 29 psl. 2 lentelėje)

28 pav. pavaizduoti 1 ir 2 bandiniai žymi kontrolę, kur yra tik dirvožemis. Juose pH yra žemiausias, 1 bandinio pH 4,47, antrojo 4,37. 3 ir 4 bandiniai yra kontrolė su nuotekų dumbliu, todėl pH truputį padidėjo, atitinkamai 4,66 ir 4,65. Nuo 5 iki 10 bandinio yra dirvožemis su nuotekų dumbliu bei įterpta bioanglimi, todėl pastebimas pH padidėjimas lyginant su kontrole, kur buvo tik dirvožemis bei dirvožemis su nuotekų dumbliu. Didžiausias pH (5,59) pasiektas įterpus nuotekų dumblo bioanglį, pagamintą prie 450 °C pirolizės temperatūros (9 bandinys).



**29 pav.** Dirvožemio pH pokytis po bioanglies įterpimo į dirvožemį. Auginama garstyčių kultūra. (Bandinių nr. paaiškinimai 29 psl. 2 lentelėje).

29 pav. pavaizduoti 11 ir 12 bandiniai žymi kontrolę, kur yra tik dirvožemis. Juose pH yra žemiausias. 13 ir 14 bandiniai yra dirvožemis su nuotekų dumbliu, todėl pH truputį padidėjo, lyginant su kontrole. Nuo 15 iki 19 bandinio yra dirvožemis su nuotekų dumbliu ir bioanglimi. Didžiausias pH (5,34) buvo pasiektas įterpus nuotekų dumblo bioanglį, pagamintą prie 700 °C pirolizės temperatūros (17 bandinys).

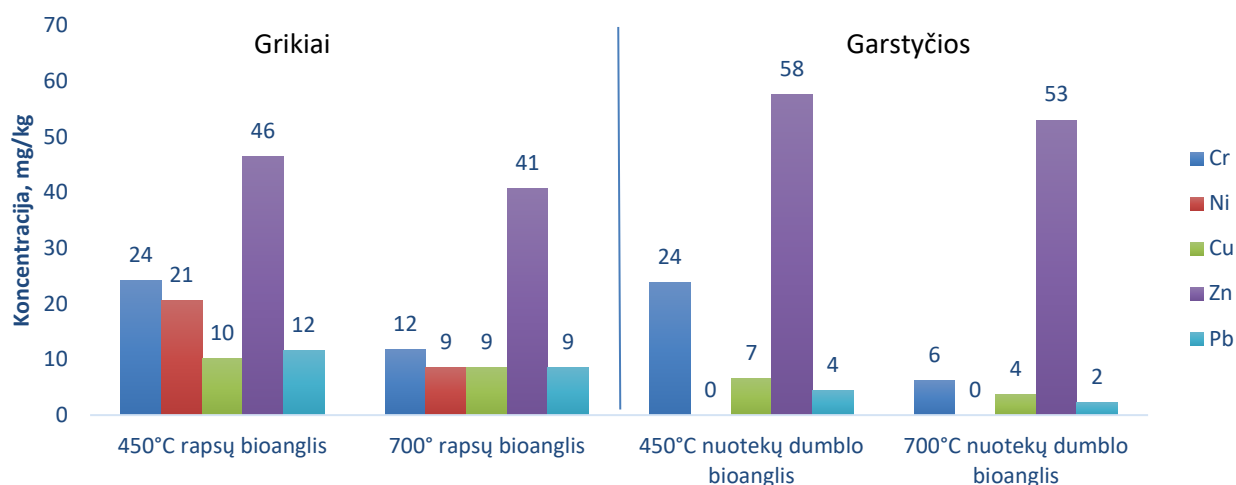
Apibendrinant rezultatus galima teigti, kad bioanglis turi teigiamą poveikį, siekiant pašarminti dirvožemį. Kannan ir kiti (2021) savo tyrime taip pat nustatė, kad bioanglies pridėjimas į dirvožemį padidina dirvožemio pH.

### **3.3.3 Bioanglies įtaka sunkiųjų metalų koncentracijoms dirvožemyje, augalų antžeminei daliai, šakninei sistemai bei drenažiniam vandeniui**

Bioanglys, kurioms būdinga didelė poringa mikrostruktūra, aktyvios funkcinės grupės, didelis pH, paviršiaus plotas ir katijonų mainų pajėgumas, laikomos veiksmingomis vegetacijai ir plačiai pritaikytos aplinkos užterštumui sunkiaisiais metalais mažinti (Chen et al, 2014). Į dirvožemį įterpus bioanglį, padidėjo metalų sorbcija (Melo et al, 2016), o tai rodo, kad bioanglies pridėjimas gali sumažinti metalų prieinamumą užterštoje dirvoje (Puga et al, 2015).

## Bioanglies poveikis sunkiųjų metalų koncentracijai augalų šakninėje sistemoje

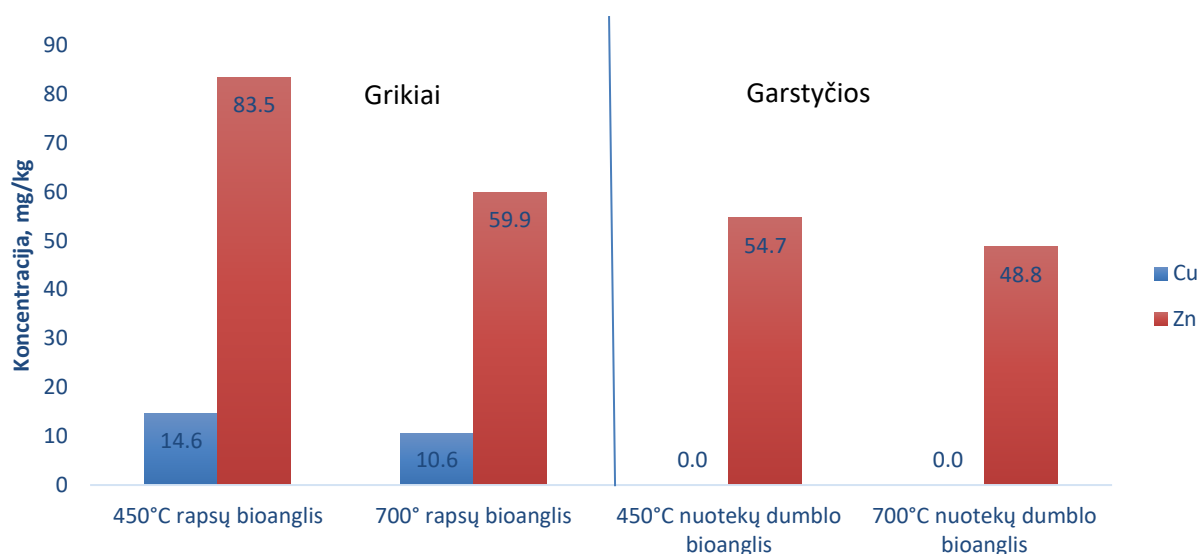
Atlikus tyrimus gauti rezultatai pavaizduoti 30 paveiksle.



**30 pav.** Sunkiųjų metalų koncentracija augalų šaknyse.

Kaip matoma iš 30 pav. sunkiųjų metalų koncentracijos mažėja augalų šaknyse didėjant rapsų ir nuotekų dumblo bioanglies gamybos pirolizės temperatūrai, pavyzdžiui, chromo koncentracija grikių šaknyse sumažėjo 2 kartais, o garstyčių šaknyse jo sumažėjo 4 kartais; nikelio grikių šaknyse sumažėjo 2,3 karto. Grikių šaknys akumuliuo dalį nikelio, o garstyčių šaknyse jo išvis nebuvo aptikta. Švino taip pat buvo daugiau grikių nei garstyčių šaknyse. Taip galėjo nutikti dėl to, kad gričiai yra labiau tinkami fitoremediacijai – labiau sukaupia teršalus savyje nei garstyčios. Cinko koncentracija didesnė garstyčių šaknyse nei grikių. Taip galėjo nutikti, nes dalį cinko garstyčių šaknys galėjo pasisavinti iš nuotekų dumblo bioanglies, kurioje nepakankamai gerai įsimobilizavo cinkas arba dėl to, kad garstyčiose mažiau cinko perėjo į antžeminę dalį lyginant su griškiais (31 pav.).

### Bioanglies poveikis sunkiųjų metalų koncentracijai augalų antžeminei daliai

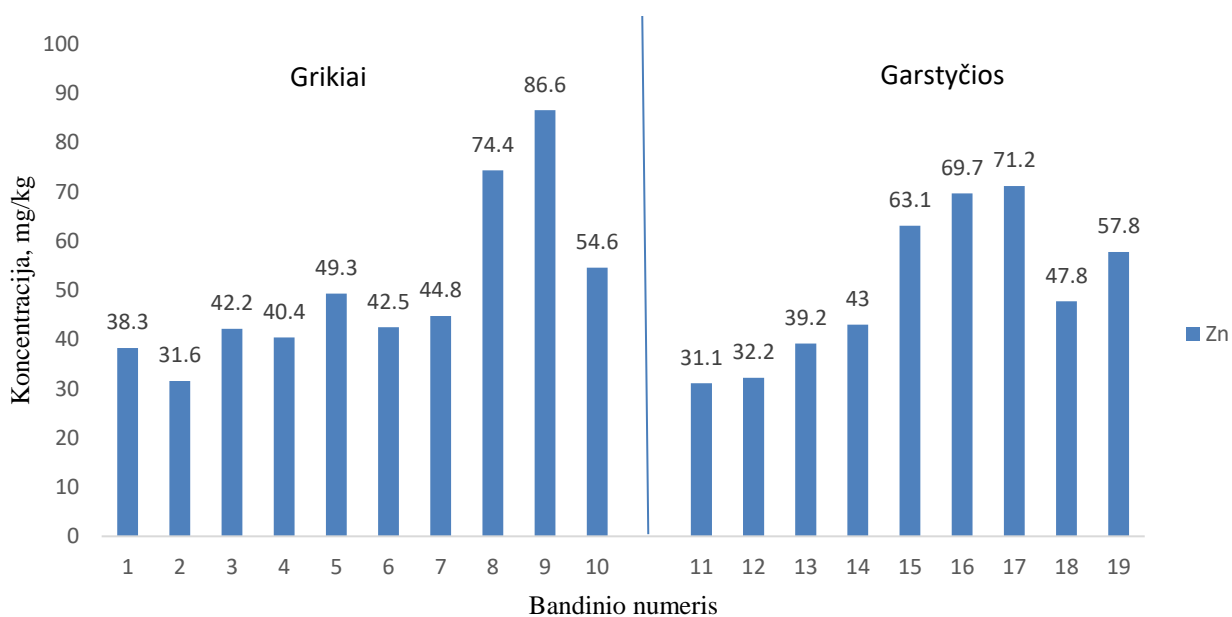


**31 pav.** Sunkiųjų metalų koncentracija augalų antžeminėje dalyje.

31 pav. pavaizduota, kad antžeminėse augalų dalyse mažiau sunkiųjų metalų aptikta ten, kur bioanglis buvo gaminama aukštesnėje pirolizės temperatūroje. Cinko koncentracija griekių anžeminėje dalyje sumažėjo nuo 83,5 iki 59,9 mg/kg (1,4 karto), o vario koncentracija – nuo 14,6 iki 10,6 mg/kg (1,4 karto). Garstyčių anžeminėje dalyje vario išvis nebuvo aptikta, o cinko sumažėjo nuo 54,7 iki 48,8 mg/kg (1,12 karto) didėjant bioanglies gamybos temperatūrai. Lyginant griekių ir garstyčių kultūras matoma, jog šie rezultatai antrą kartą patvirtina, kad griekiai labiau linkę pasisavinti iš dirvožemio sunkiuosius metalus, tokius kaip cinkas, varis, nei garstyčios.

Apibendrinant šaknų ir antžeminės dalies sunkiųjų metalų koncentracijų tendencijas matoma, kad šaknyse yra kaupiama daugiau sunkiųjų metalų rūšių. Anžeminėje dalyje griekuose yra kaupiamas tik cinkas ir varis, o garstyčiose aptikta tik cinko. Tuo tarpu augalų šaknyse griekuose nustatyta chromo, nikelio, vario, cinko, švino, o garstyčiose chromo, vario, cinko, švino tam tikros koncentracijos. Lyginant rezultatus su literatūra taip pat matomos tendencijos, kad augalų šaknys linkusios daugiau kaupti sunkiųjų metalų rūšių nei augalų antžeminės dalys, kadangi šaknys yra arčiausiai metalų šaltinio (dirvožemyje) ir greičiausiai vyksta akumuliacija šaknų audiniuose. Sunkieji metalai nėra judrūs elementai bei jų pasisavinimas augalams dėl vystymosi nėra svarbus. Sunkiųjų metalų judėjimas iš augalo šaknų į stiebus ir lapus priklauso nuo augalo rūšies, metalų cheminių savybių ir sezoniškumo (Singh et al, 2016; Yabanli, 2014).

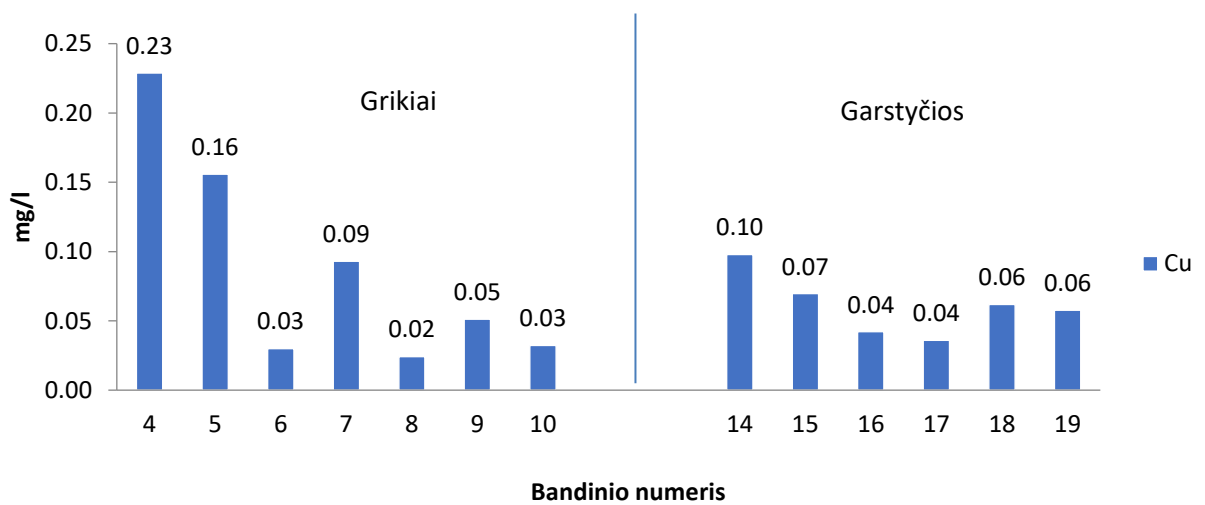
## Bioanglies įtaka cinko koncentracijai dirvožemyje



**32 pav.** Cinko koncentracija dirvožemyje (Bandinių nr. paaiškinimai 29 psl. 2 lentelėje).

Iš 32 pav. matyti, kad daugiausiai cinko imobilizuota į dirvožemį 8 ir 9 bandiniuose, kur bioanglis buvo pagaminta iš nuotekų dumblo (mišrios ir prie 450 °C pirolizės temperatūros). Taip galėjo nutikti, nes pati bioanglis turėjo savyje sunkiųjų metalų, tačiau kaip matome iš paveikslo, jie liko dirvožemyje ir mažai buvo išplauta į drenažinius vandenis. Garstyčių kultūroje didesnis cinko kiekis dominavo 15, 16, 17 bandiniuose. 15 bandinys buvo su raspų bioanglimi prie 450 °C pirolizės gamybos temperatūros, 16 ir 17 bandiniuose įterpta nuotekų dumblo bioanglis. Lyginant mėginius, kurie buvo su bioanglimi (5-10, 15-19) bei kontrolinius mėginius (3,4,13,14) aiškiai matyti, kad bioanglis puikiai imobilizuoja cinką į dirvožemį, kadangi cinko kiekis yra didesnis tuose bandiniuose, kur buvo panaudota bioanglis. Apibendrinant rezultatus galima teigti, kad bioanglis imobilizavo cinką į dirvožemį, tačiau cinko koncentracija neviršijo dirvožemio DLK (didžiausios leistinos koncentracijos), pagal LAND 20-2001 (žr. į priedus).

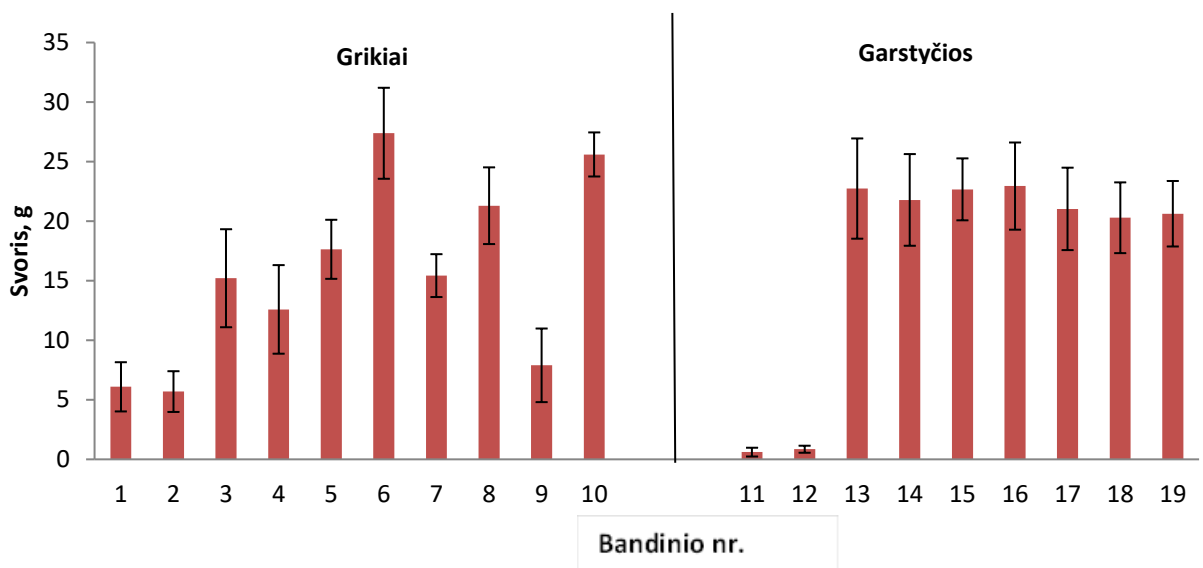
### Bioanglies poveikis vario koncentracijai drenažiniame vandenyje



**33 pav.** Bioanglies įtaka vario koncentracijai drenažiniame vandenyje (Bandinių nr. paaiškinimai 29 psl. 2 lentelėje).

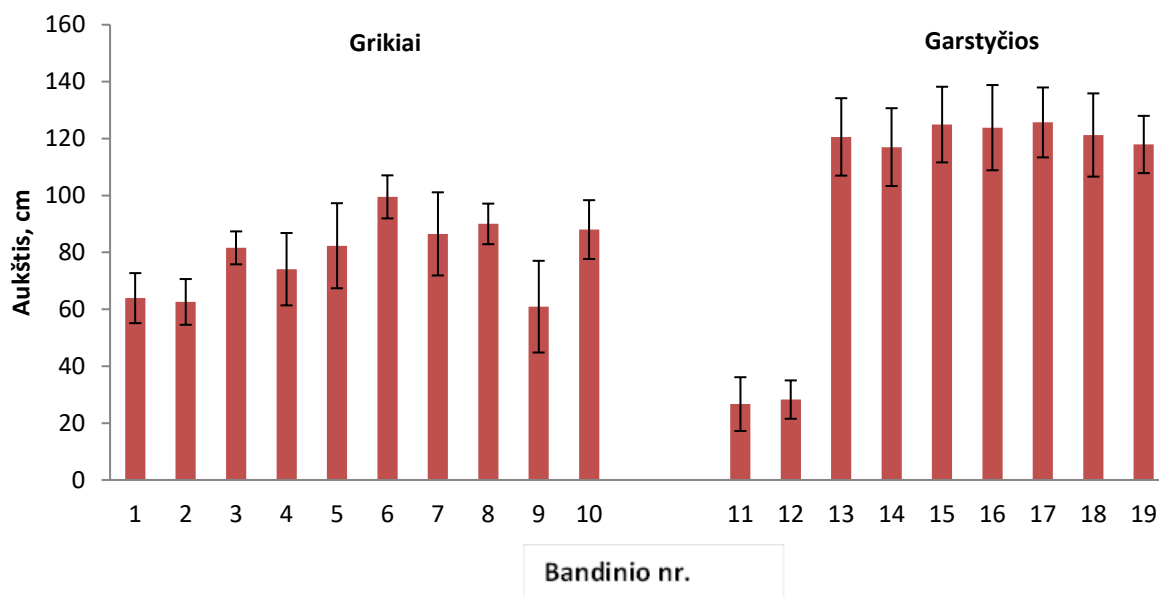
Iš 33 pav. matyti, kad naudojant bioanglį sumažėja vario išplovimas į drenažinius vandenį. 4 ir 14 bandinys žymi kontrolę, kur yra tik nuotekų dumblas ir dirvožemis, o visi likę bandiniai yra su tam tikros rūšies bioanglimi. Geriausi sunkiųjų metalų imobilizacijos į bioanglį rezultatai pasiekti naudojant 6, 8, 9, 10, 16 ir 17 bioanglis, kai sunkiųjų metalų išsiplovimo koncentracija neviršijo 0,05 mg/l. Į 6 ir 10 bandinius buvo įterpta kukurūzų stiebų bioanglis, o 8, 9, 16 ir 17 bandinius įterpta nuotekų dumblo bioanglis. Apibendrinant galima teigti, kad tinkamiausi bioanglies substratai dėl cinko išsiplovimo į drenažinius vandenį buvo kukurūzų stiebai ir nuotekų dumblas. Nuotekų dumblo bioanglis buvo efektyvi dėl vario imobilizacijos, kadangi turėjo daugiau fosforo (1,3-1,76%), lyginant su kitomis bioanglimis, pagamintomis iš kitų substratų (3 lentelė). Lyginant rezultatus su literatūra tyrimai atskleidė, kad fosforo ir fosfatų turintys junginiai buvo veiksmingi priedai pirolizės procese, siekiant padidinti sunkiųjų metalų imobilizavimo bioanglimi efektyvumą (Zhao et al, 2016). Kukurūzų stiebų bioanglis buvo veiksminga todėl, kad jos tankis buvo mažiausias, o tai reiškia, kad buvo poringiausia lyginant su kitomis bioanglimis (25 pav.), o porėtumas taip pat prisideda prie sunkiųjų metalų imobilizacijos efektyvumo dėl savo didesnio paviršiaus ploto (Wang et al, 2018).

### 3.3.4 Augalų biomasės bei morfologinių tyrimų rezultatai, pritaikant bioanglies terpimą į dirvožemį



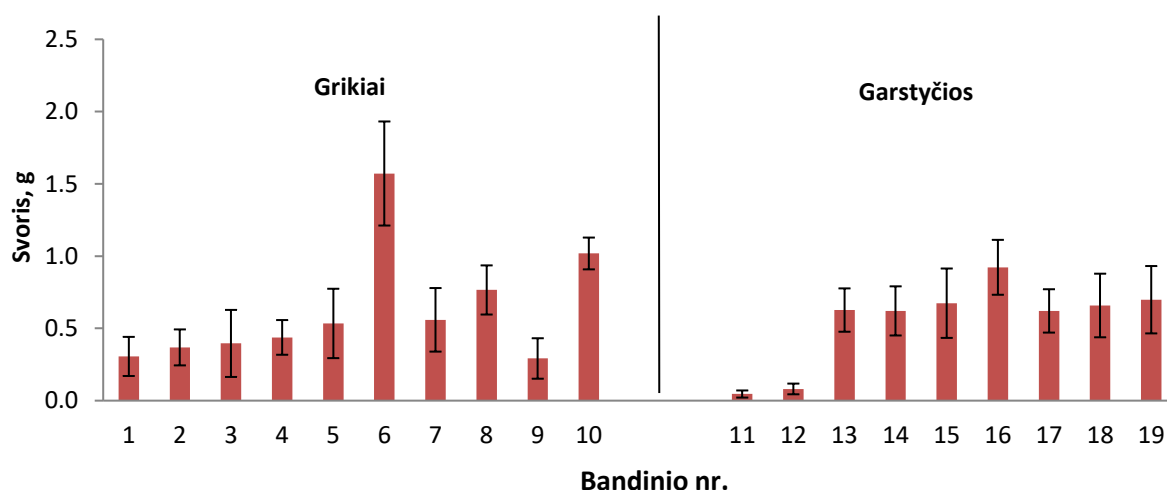
**34 pav.** Vidutinis 1 augalo svoris, g. (Bandinių nr. paaiškinimai 29 psl. 2 lentelėje).

Kaip matoma iš 34 paveikslėlio, bioanglies pridėjimas į dirvožemį nauda labiau atsispindėjo grikių kultūroje negu garstyčių. 6 ir 10 bandiniai pasižymėjo didžiausia augalų antžeminės dalies biomase (su kukurūzų stiebų bioanglimi). Taip galėjo nutikti, kad kukurūzų bioanglis buvo mažiausio tankio iš visų substratų, o tai padarė įtaką didesniai bianglies paviršiaus plotui, porėtumui, todėl pagerėjo vandens sulaikymas, derlingumas (Ding et al, 2016). Taip pat grikių kultūroje išsiskiria 8 mėginys su nuotekų dumblo bioanglimi. Ji galėjo būti naudinga augalų augimui dėl didesnio azoto ir fosforo kiekio. Garstyčių kultūroje reikšmingo skirtumo nėra. Blogiausiai augo tik 11 ir 12 bandiniai, kur buvo tik dirvožemis, o 13 ir 14 bandiniai, kuriuose buvo tik nuotekų dumblas ir dirvožemis per daug nesiskyrė nuo tų, kur buvo įdėta tam tikra bioanglis (15-19). Apibendrinant rezultatus galima teigti, kad grikių kultūra labiau atskleidė kukurūzų bioanglies naudą dėl augalų svorio.



**35 pav.** Vidutinis 1 augalo aukštis, cm. (Bandinių nr. paaiškinimai 29 psl. 2 lentelėje).

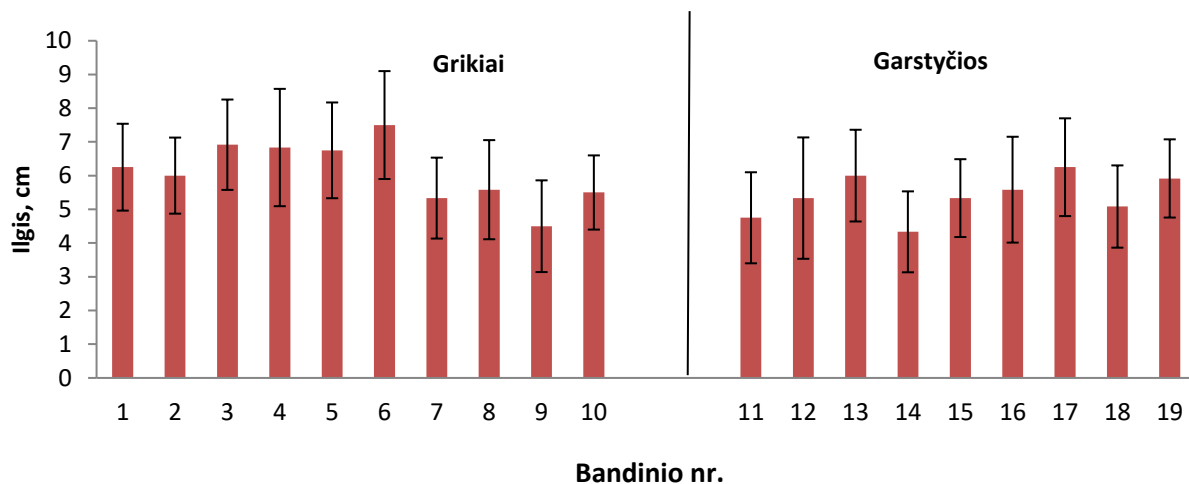
Iš 35 pav. grafiko matyti, kad vidutinis augalų aukštis taip pat buvo didžiausias 6, 8 ir 10 bandiniuose. Taip galėjo nutikti dėl tų pačių priežasčių, kaip ir aukščiau aprašytų apie augalų svorį. 8 bandinys taip pat pasižymėjo didesniu augalų aukščiu. Taip galėjo nutikti dėl to, kad nuotekų dumblo bioanglis į dirvožemį pridėjo daugiau maistingų medžiagų, reikalingų augalams augti. Garstyčiose augalų aukštis tarpusavyje reikšmingai nesiskyrė, lyginant 13 ir 14 bandinius, kur buvo tik dirvožemis su nuotekų dumblu su 15-19 bandiniais, kur buvo dirvožemis su nuotekų dumblu ir bioanglimi.



**36 pav.** Vidutinis 1 šaknies svoris, g. (Bandinių nr. paaiškinimai 29 psl. 2 lentelėje).

36 paveikslas atvaizduoja vidutinį šaknų svorį. Grikiuose matomos tos pačios tendencijos kaip ir aprašytos po 34 ir 35 pav. Garstyčiose šaknų svoris labiausiai išsiskyrė 16 bandinio, kur

buvo įterpta nuotekų dumblo bioanglis. Ji papildė dirvožemį daugiau maistinių medžiagų dėl kurių ir užaugo didesnio svorio šaknys.



**37 pav.** Vidutinis 1 šaknies ilgis (Bandinių nr. paaiškinimai 29 psl. 2 lentelėje).

Kaip matoma iš 37 paveikslo bioanglies pridėjimas į dirvožemį reikšmingos įtakos vidutiniam šaknies ilgiui neturėjo. 3, 4, 13, 14 bandiniuose, kur buvo pridėtas tik nuotekų dumblas, nepastebėtas didelis skirtumas nuo tų bandinių, kur buvo įterpta ir bioanglis (5-10, 15-19). Didžiausias vidutinis šaknies ilgis išmatuotas 6 bandinyje su įterpta kukurūzų bioanglimi.

## IŠVADOS

1. Atlikus pirolizę iš skirtingų vietinių substratų pagamintos bioanglys su tokiomis produktų išeigomis: didžiausias kiekis bioanglies susidarė iš nuotekų dumblo (42 %). Iš kukurūzų stiebų ir rapsų susidarė atitinkamai 33% ir 29% bioanglies. Bioalyvos didžiausias kiekis susidarė rapsų išspaudų pirolizės metu - 46 %, iš kukurūzų stiebų bei nuotekų dumblo bioalyvos susidarė po 40 %. Dujų išsiskyre iš kukurūzų stiebų 27 %, iš rapsų išspaudų 25 %, iš nuotekų dumblo – 18 %.
2. Didėjant pirolizės temperatūrai susidariusios bioanglies fizikinės ir cheminės savybės skiriasi. Bendros ir organinės anglies kiekis bioanglyje didėjant temperatūrai didėja, o vandenilio azoto ir fosforo kiekis – mažėja. Didėjant temperatūrai bioanglies tankis mažėja, o pH vertė didėja.
3. Įterpus bioanglį į dirvožemi ir užauginus grikius ir garstyčias nustatytos tokios tendencijos: bioanglies poveikis tiek auglų biomasei tiek aukščiui pasireiškė labiausiai grikių kultūroje su įterpta kukurūzų stiebų ir nuotekų dumblo bioanglimi. Grikių biomasė padidėjo iki 1,8 karto, o aukštis padidėjo iki 1,2 karto. Garstyčiose matomas nežymus teigiamas pokytis.
4. Bioanglis turi teigiamą poveikį dirvožemio pH, norint jį pašarminti. Atlikus eksperimentą nustatyta, kad bioanglies pridėjimas padidino dirvožemio pH vertę iki 1. Nustatytos bioanglies sunkiųjų metalų imobilizavimo tendencijos:
  - Lyginant 450 °C ir 700 °C pirolizės temperatūrų bioanglis nustatyta, kad chromo koncentracija augalų šaknyse gali sumažėti nuo 2 iki 4 kartų, priklausomai nuo auginamos kultūros; nikelio augalų šaknyse gali sumažėti iki 2,3 karto.
  - Lyginant 450 °C ir 700 °C pirolizės temperatūrų bioanglis nustatyta, kad cinko ir vario koncentracija augalų anžeminėje dalyje sumažėjo iki 1,4 karto, priklausomai nuo žemės ūkio kultūros.
  - Vario koncentracija drenažiniame vandenyje sumažėjo iki 11,5 karto.
  - Bioanglis padeda imobilizuoti sunkiuosius metalus dirvožemyje, ko pasekoje sumažėja sunkiųjų metalų patekimas į drenažinius vandenį bei į pačius augalus ir jų šaknis.Nustatyta, kad antžeminėje augalų dalyje buvo rasta tik cinko ir vario, o šaknyse buvo platesnis sunkiųjų metalų spektras - aptiktas chromas, nikelis, varis, cinkas ir švinas.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Arif M., Ilyas M., Riaz M., Ali K., Shan K., Haq I.U. and Fahad S., 2017. Biochar Improves Phosphorus Use Efficiency of Organic-Inorganic Fertilizers, Maize-Wheat Productivity and Soil Quality in a Low Fertility Alkaline Soil. *Field Crops Research*, 25-37.
- Bakraoui M., Karouach F., Ouhammou B., Aggour M., Essamri A., Bari H.E., 2020. Biogas production from recycled paper mill wastewater by UASB digester: optimal and mesophilic conditions. *Biotechnol. Rep. Amst.* Article e00402
- Bashir S., Shaaban M., Mehmood S., Zhu J., Fu Q., Hu H., 2018. Efficiency of C3 and C4 plant derived-biochar for Cd mobility, nutrient cycling and microbial biomass in contaminated soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 100, 834–838.
- Bergman A.R., Boersma R.W.R., Zwart J.H.A., Kiel, 2005. Torrefaction for Biomass Co-Firing in Existing Coal-Fired Power Stations; Report No. ECNC05013, Energy Research Centre of The Netherlands (ECN), Petten, The Netherlands, pp. 71.
- Biederman L.A. and Harpole W.S., 2013. Biochar and Its Effects on Plant Productivity and Nutrient Cycling: A Meta-Analysis. *Global Change Biology Bioenergy*, 5, 202-214.
- Biljana Petkovic, Alireza Sadighi Agdas, 2021. Neuro fuzzy evaluation of circular economy based on waste generation, recycling, renewable energy, biomass and soil pollution. *Journal of Rhizosphere* Volume 19.
- Bin Zhao, David Connor, Junli Zhang, Tianyue Peng, Zhengtao Shen, 2018. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. *Journal of Cleaner Production*, volume 174.
- Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M.B., Scheckel K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils—to mobilize or to immobilize? *J. Hazard. Mater.* 266, 141–166.
- Cantrell K.B., Hunt P.G., Uchimiya M., Novak J.M., Ro K.S., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresour. Technol.* 107, 419–428.
- Cao X., Ma L., Liang Y., Gao B., Harris W., 2011. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4884–4889.
- Chen C., Liu H., Chen T., Chen D., Frost R.L., 2015. An insight into the removal of Pb (II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 118, 239–247.
- Chen T., Zhang Y., Wang H., Lu W., Zhou Z., Zhang Y., Ren L., 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 164, 47–54.

- Devi P., Saroha A.K., 2014. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals. *Bioresour. Technol.*, 162, pp. 308-315.
- Ding Z.H., Wan Y.S., Hu X., Wang S.S., Zimmerman A.R. and Gao B., 2016. Sorption of Lead and Methylene Blue onto Hickory Biochars from Different Pyrolysis Temperatures: Importance of Physicochemical Properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 261-267.
- Efome J.E., Rana D., Matsuura T., Lan C.Q., 2018. Metal–organic frameworks supported on nanofibers to remove heavy metals. *J. Mater. Chem. A* 6, 4550–4555.
- El-Kady A.A., Abdel-Wahhab M.A., 2018. Occurrence of trace metals in foodstuffs and their health impact. *Trends Food Sci. Technol.*, 75 (2018), pp. 36-45
- Fang J., Zhan L., Ok Y.S., Gao B., 2018. Mini review of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *J. Ind. Eng. Chem.*, pp. 15-21
- FAO, UNEP. *Global Assessment of Soil Pollution: Report*. Rome. (2021)
- Fellet G., Marmiroli M., Marchiol L., 2014. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. *Sci. Total. Environ.* 468–469, 598–608.
- Foster E.J., Hansen N., Wallenstein M. and Cotrufo M.F., 2016. Biochar and Manure Amendments Impact Soil Nutrients and Microbial Enzymatic Activities in a Semi-Arid Irrigated Maize Cropping System. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 233, 404-414.
- Fox A., Gahan J., Ikoyi I., Kwapinski W., O’Sullivan O., Cotter P.D. and Schmalenberger A., 2016. Miscanthus Biochar Promotes Growth of Spring Barley and Shifts Bacterial Community Structures Including Phosphorus and Sulfur Mobilizing Bacteria. *Pedobiologia*, 59, 195-202.
- Fuke P., Kumar M., Sawarkar A.D., Pandey A., Singh L., 2021. Role of microbial diversity to influence the growth and environmental remediation capacity of bamboo: a review. *Ind. Crop. Prod.*, 167, p. 113-125.
- Funke F., Ziegler, 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod, Biorefin.* 4 160–177.
- Gabhane J.W., Bhangre V.P., Patil P.D., Bankar S.T., Kumar S., 2020. Recent trends in biochar production methods and its application as a soil health conditioner: a review. *Applied Sciences*.
- Gai X., Wang H., Liu J., Zhai L., Liu S., Ren T., Liu H., 2014. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *PLoS One* 9, 113888.
- Ghosh U., Luthy R.G., Cornelissen G., Werner D., Menzie C.A., 2011. In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1163–1168.
- Gluszek S., Sas-Paszt L., Sumorok B. and Kozera R., 2017. Biochar-Rhizosphere Interactions—A Review. *Polish Journal of Microbiology*, 66, 151-161.

- Gul S., Whalen J.K., Thomas B.W., Sachdeva V. and Deng H.Y., 2015. Physico-Chemical Properties and Microbial Responses in Biochar-Amended Soils: Mechanisms and Future Directions. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 46-59.
- He L., Zhong H., Liu G., Dai Z., Brookes P.C., Xu J., 2019. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: mechanisms, potential risks and applications in China. *Environ. Pollut.* 252, 846–855.
- He M. , Xiong X., Wang L., Hou D., Bolan N.S., Ok Y.S., Rinklebe J., Tsang D.C., 2021. A critical review on performance indicators for evaluating soil biota and soil health of biochar-amended soils. *J. Hazard Mater*, p. 125-135.
- Hopkins D., Hawboldt K., 2020. Biochar for the removal of metals from solution: a review of lignocellulosic and novel marine feedstocks. *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 103975.
- Huang H., Li B., Li J., Zhang P., Yu W., Zhao N., Guo G., Young B., 2019. Influence of process parameters on the heavy metal (Zn(2+), Cu(2+) and Cr(3+)) content of struvite obtained from synthetic swine wastewater. *Environ. Pollut.* 245, 658–665.
- Huang H., Yang T., Lai F., Wu G., 2017. Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 125, 61–68.
- IEA Bioenergy Task 33. Thermal Gasification of Biomass - Factsheets. 2015
- Jain A., Balasubramanian R., Srinivasan M.P., 2016. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: a review *Chem. Eng.* pp. 789-805
- Jiang T.Y., Jiang J., Xu R.K., Li Z., 2012. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere* 89, 249–256.
- Jin J., Wang M., Cao Y., Wu S., Liang P., Li Y., Zhang J., Zhang J., Wong M.H., Shan S., Christie P., 2017. Cumulative effects of bamboo sawdust addition on pyrolysis of sewage sludge: Biochar properties and environmental risk from metals. *Bioresour. Technol.* 228, 218–226.
- Jingxin Liua, Simian Huanga, Kai Chena, Teng Wanga, Meng Meia, Jinping Li, 2020. Preparation of biochar from digestate: Pyrolysis behavior and product properties. *Bioresource Technology* 302.
- Jung K.W., Lee S.Y., Lee Y.J., 2018. Facile one-pot hydrothermal synthesis of cubic spinel-type manganese ferrite/biochar composites for environmental remediation of heavy metals from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* 261, 1–9.
- Kah M., Sigmund G., Xiao F., Hofmann T., 2017. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water Res.* 124, 673–692.
- Kannan P., Paramasivan M., Marimuthu S., Swaminathan C., Jayakumar Bose, 2021. Applying both biochar and phosphobacteria enhances *Vigna mungo* L. growth and yield in acid soils by increasing soil pH, moisture content, microbial growth and P availability. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 308

Khan N., Chowdhary P., Gnansounou E., Chaturvedi P., 2021. Biochar and Environmental Sustainability: Emerging Trends and Techno-Economic Perspectives. *Bioresource Technology*, p. 102-125.

Khorram M.S., Zhang Q., Lin D., Zheng Y., Fang H., Yu Y., 2016. Biochar: a review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *J. Environ. Sci. China*, pp. 269-279

Kim H., Kim K., Yoon J., Yang J., Y O., Owens G., Kim K., 2015. Effect of biochar on heavy metal immobilization and uptake by lettuce (*Lactuca sativa* L.) in agricultural soil. *Environ. Earth Sci.* 74, 1249–1259.

Klinghoffer M.J., Castaldi A., Nzihou, 2015. Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification, *Fuel* 157 37–47.

Kubier A., Wilkin R.T., Pichler T., 2019. Cadmium in soils and groundwater: a review. *Appl. Geochem.* 108, 1–16.

Lan Z.M., Chen C.R., Rashti M.R., Yang H. and Zhang D.K., 2017. Stoichiometric Ratio of Dissolved Organic Carbon to Nitrate Regulates Nitrous Oxide Emission from the Biochar-Amended Soils. *Science of the Total Environment*, 576, 559-571.

LAND 20-2001 „Nuotekų dumblo naudojimo tręšimui reikalavimai“

Lee J., Lee K., Sohn D., Kim Y.M., Park K.Y., 2018. Hydrothermal carbonization of lipid extracted algae for hydrochar production and feasibility of using hydrochar as a solid fuel. *Energy*, pp. 913-920

Li G., Ye J., Fang Q., Liu F., 2019. Amide-based covalent organic frameworks materials for efficient and recyclable removal of heavy metal lead (II). *Chem. Eng. J.* 370, 822–830.

Li H., Dong X., da Silva E.B., de Oliveira L.M., Chen Y., Ma L.Q., 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178, 466–478.

Li J., Li M., Wang S., Yang X., Liu F., Liu X., 2020. Key role of pore size in Cr(VI) removal by the composites of 3-dimensional mesoporous silica nanospheres wrapped with polyaniline. *Sci. Total Environ.* 729, 139009.

Lin Q., Liang L., Wang L.H., Ni Q.L., Yang K., Zhang J., Chen D.L., Yang J.J., Shen X.D., 2013. Roles of pyrolysis on availability, species and distribution of Cu and Zn in the swine manure: chemical extractions and high-energy synchrotron analyses. *Chemosphere* 93, 2094–2100.

Liu L., Liu X., Wang D., Lin H., Huang L., 2020. Removal and reduction of Cr(VI) in simulated wastewater using magnetic biochar prepared by co-pyrolysis of nano-zerovalent iron and sewage sludge. *J. Clean. Prod.* 257, 120562.

Liu L., Wang Q., Ahmad S., Xiao Y., Ji M., Sun Y., 2018. Steam reforming of toluene as model biomass tar to H<sub>2</sub>-rich syngas in a DBD plasma-catalytic system. *J. Energy Inst.* 91, 927–939.

- Liu P., Ptacek C.J., Blowes D.W., Landis R.C., 2016. Mechanisms of mercury removal by biochars produced from different feedstocks determined using X-ray absorption spectroscopy. *J. Hazard. Mater.* 308, 233–242.
- Liu W.J., Zeng F.X., Jiang H., Zhang X.S., 2011. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass. *Bioresour. Technol.* 102, 8247–8252.
- Mayanna S., Peacock C.L., Schaffner F., Grawunder A., Merten D., Kothe E., Büchel G., 2015. Biogenic precipitation of manganese oxides and enrichment of heavy metals at acidic soil pH. *Chem. Geol.* 402, 6–17.
- Melo LCA, Puga AP, Coscione AR, et al, 2016. Sorption and desorption of cadmium and zinc in two tropical soils amended with sugarcane-straw-derived biochar. *J Soils Sediments.* 16(1):226–234.
- Mohammad I. Jahirul, Mohammad G. Rasul, Ashfaque Ahmed Chowdhury, Nanjappa Ashwath, 2012. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review. *Energies* 2012, 5, 4952-5001
- Novak J.M., Ippolito J.A., Lentz R.D., Spokas K.A., Bolster C.H., Sistani K., Trippe K.M., Phillips C.L. and Johnson M.G., 2016. Soil Health, Crop Productivity, Microbial Transport, and Mine Spoil Response to Biochars. *Bioenergy Research*, 9, 454-464.
- Osayi J.I., Iyuke S., Ogbeide S.E., 2014. Biocrude production through pyrolysis of used tyres. *J. Catal.*, pp. 1-9
- Park J.H., Wang J.J., Kim S.H., Kang S.W., Jeong C.Y., Jeon J.R., Park K.H., Cho J. S., Delaune R.D., Seo D.C., 2019. Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various pine tree residues and pyrolysis temperatures. *J. Colloid Interface Sci.* 553, 298–307.
- Ping Wu, Zeyu Wang, Nanthi S. Bolan, Hailong Wang, Yujun Wang, Wenfu Chen, 2021. Visualizing the development trend and research frontiers of biochar in 2020: a scientometric perspective. *Biochar* volume 3, pages 419–436.
- Puga A, Abreu CA, Melo LCA, et al. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. *J Environ Manage.* 2015;159:86–93..
- Qambrani N.A., Rahman M.M., Won S., Shim S., Ra C., 2017. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79, 255–273.
- Qaswar M., Yiren L., Jing H., Kaillou L., Mudasir M., Zhenzhen L., Hongqian H., Xianjin L., Jianhua J., Ahmed W., Dongchu L., Huimin Z., 2020. Soil nutrients and heavy metal availability under long-term combined application of swine manure and synthetic fertilizers in acidic paddy soil. *J. Soils Sediment.* 20, 2093–2106.
- Qiang Hu, Janelle Jung, Dexiang Chen, Ken Leong, 2021. Biochar industry to circular economy. *Science of the Total Environment*, 757.

- Rai P.K., Lee S.S., Zhang M., Tsang Y.F., Kim K.H., 2019. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management *Environ. Int.*, 125 (2019), pp. 365-385
- Rees F., Simonnot M.O., Morel J.L., 2014. Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase. *Eur. J. Soil Sci.* 65, 149–161.
- Rogovska N., Laird D.A., Rathke S.J. and Karlen D.L., 2014. Biochar Impact on Midwestern Mollisols and Maize Nutrient Availability. *Geoderma* 340-347.
- Ruyue Xie, Ying Zhu, Hehu Zhang, Peizhen Zhang, Lujia Han, 2021. Effects and mechanism of pyrolysis temperature on physicochemical properties of corn stalk pellet biochar based on combined characterization approach of microcomputed tomography and chemical analysis. *Bioresource Technology* 329
- Sarwar N., Imran M., Shaheen M.R., Ishaque W., Kamran M.A., Matloob A., Rehim A., Hussain S., 2017. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: modifications and future perspectives. *Chemosphere* 171, 710–721.
- Services, U.S.D.o.H.a.H., 2019. Toxicological Profile for Cadmium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry Toxicological Profile, Atlanta, Georgia.
- Shabangu S., Woolf D., Fisher E.M., Angenent L.T., Lehmann J., 2014. Technoeconomic assessment of biomass slow pyrolysis into different biochar and methanol concepts. *Fuel* 117, 742–748.
- Shen Y. , 2015. Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, pp. 281-295
- Shi W., Liu C., Shu Y., Feng C., Lei Z., Zhang Z., 2013. Synergistic effect of rice husk addition on hydrothermal treatment of sewage sludge: fate and environmental risk of heavy metals. *Bioresour. Technol.* 149, 496–502.
- Singh B., Shen Q., Arbestain M., 2017. Biochar pH, electrical conductivity and limiting potential.
- Singh, Parihar et al, 2017. Heavy Metal Tolerance in Plants: Role of Transcriptomics, Proteomics, Metabolomics, and Ionomics. *Front. Plant Sci*
- Stefan Jirka and Thayer Tomlinson, 2015. International Biochar Initiative. State of the Biochar Industry. A Survey of Commercial Activity in the Biochar Sector.
- Stępień Paweł, Pulka Jakub and Białowiec Andrzej, 2017. Organic Waste Torrefaction – A Review: Reactor Systems, and the Biochar Properties.
- Tang J., Zhu W., Kookana R., Katayama A., 2013. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *J. Biosci. Bioeng.* 116, 653–659.
- Tang J., Tong M., Sun Y., Du J., Liu N., 2020. A spatio-temporal perspective of China's industrial circular economy development. *Sci. Total Environment*, 706.

- Thomas S.C. and Gale N., 2015. Biochar and Forest Restoration: A Review and Meta-Analysis of Tree Growth Responses. *New Forests*, 46, 931-946.
- Tomczyk Agnieszka, Sokołowska Zofia, Boguta Patrycja, 2020. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Rev Environ Sci Biotechnol* 19, 191–215.
- Touray N., Tsai W., Li M., 2014. Effect of holding time during pyrolysis on thermochemical and physical properties of biochars derived from goat manure. *Waste Biomass Valoriz.* 5, 1029–1033.
- Tripathi M., Sahu J.N., Ganesan P., 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 55, 467–481.
- Uchimiya M., Chang S., Klasson K.T., 2011. Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. *J. Hazard. Mater.* 190, 432–441.
- Udayanga W.D., Veksha A., Giannis A., Liang Y.N., Lisak G., Hu X., Lim T.T., 2019. Insights into the speciation of heavy metals during pyrolysis of industrial sludge. *Sci. Total. Environ.* 691, 232–242.
- Uddin M.K., 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 308, 438–462.
- Uzoma K.C., Inoue M., Andry H., Fujimaki H., Zahoor A. and Nishihara E., 2011. Effect of Cow Manure Biochar on Maize Productivity under Sandy Soil Condition. *Soil Use and Management*, 27, 205-212.
- Wang H.Y., Chen P., Zhu Y.G., Cen K., Sun G.X., 2019. Simultaneous adsorption and immobilization of As and Cd by birnessite-loaded biochar in water and soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 8575–8584.
- Wang K., Peng N., Lu G., Dang Z., 2018. Effects of pyrolysis temperature and holding time on physicochemical properties of swine-manure-derived biochar. *Waste Biomass Valoriz* 11, 613–624.
- Wei J., Tu C., Yuan G., Liu Y., Bi D., Xiao L., Theng B.K.G., Wang H., Zhang L., Zhang X., 2019. Assessing the effect of pyrolysis temperature on the molecular properties and copper sorption capacity of a halophyte biochar. *Environ. Pollut.*, pp. 56-65
- Xu D., Cao J., Li Y., Howard A., Yu K., 2019. Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: a case study on ammonium adsorption capacity. *Waste Manag.* 87, 652–660.
- Xu M., Xia H.X., Wu J., Yang G., Zhang X.H., Peng H., Yu X.Y., Li L., Xiao H., Qi H., 2017. Shifts in the relative abundance of bacteria after wine-lees-derived biochar intervention in multi metal-contaminated paddy soil, *Sci. Total Environ.*, 599–600, pp. 1297-1307.
- Yabanli M., Yozukmaz A., Sel F., 2014. Heavy metal accumulation in the leaves, stem and root of the invasive submerged macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. (Haloragaceae): an example of Kadin Creek (Mugla, Turkey). *Environmental Sciences • Braz. arch. biol. technol.* 57 (3).

- Yang X., Ng W., Wong B.S.E., Baeg G.H., Wang C.H., Ok Y.S., 2019. Characterization and ecotoxicological investigation of biochar produced via slow pyrolysis: effect of feedstock composition and pyrolysis conditions. *J. Hazard. Mater.* 365, 178–185.
- Yang X., Wan Y., Zhen Y., He F., Yu Z., Huang J., Wang H., 2019. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review. *Chem. Eng. J.* 366, 608–621.
- Yang Y.Q., Cui M.H., Ren Y.G., Guo J.C., Zheng Z.Y., Liu H., 2020. Towards understanding the mechanism of heavy metals immobilization in biochar derived from co-pyrolysis of sawdust and sewage sludge. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 104, 489–496.
- Yuanling Li, Han Yu, Lina Liu, 2021. Application of co-pyrolysis biochar for the adsorption and immobilization of heavy metals in contaminated environmental substrates. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 420.
- Zaid Khan, Mohammad Nauman Khan, Kangkang Zhang, Tao Luo, Kunmiao Zhu, Liyong Hu, 2021. The application of biochar alleviated the adverse effects of drought on the growth, physiology, yield and quality of rapeseed through regulation of soil status and nutrients availability. *Industrial Crops & Products* 171.
- Zainab Mahdi, Ali El Hanandeh, Qiming Jimmy Yu, 2015. Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Seed Characterization for Biochar Preparation.
- Zhang J., Shao J., Jin Q., Li Z., Zhang X., Chen Y., Zhang S., Chen H., 2019. Sludgebased biochar activation to enhance Pb(II) adsorption. *Fuel* 252, 101–108.
- Zhang P., Zhang X., Li Y., Han L., 2020. Influence of pyrolysis temperature on chemical speciation, leaching ability, and environmental risk of heavy metals in biochar derived from cow manure. *Bioresour. Technol.* 302, 122850.
- Zhang Li Q., Zhang L., Yu Z., Jing X., Wang Z., Fang Y., Huang W., 2017. Experimental study on co-pyrolysis and gasification of biomass. *Energy*, pp. 301-310
- Zhao B., Xu X., Xu S., Chen X., Li H., Zeng F., 2017. Surface characteristics and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the bio-char produced by copyrolysis from municipal sewage sludge and hazelnut shell with zinc chloride. *Bioresour. Technol.* 243, 375–383.
- Zhao L., Cao X., Zheng W., Scott J.W., Sharma B.K., Chen X., 2016. Pyrolysis of biomass with phosphate fertilizers to improve biochar carbon retention, slow nutrient release, and stabilize heavy metals in soil. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 1630–1636.
- Zhiyi Yaoab, Siming Youb, Tianshu Gec, Chi-Hwa Wangab, 2018. Biomass gasification for syngas and biochar co-production: Energy application and economic evaluation. *Applied Energy* Volume 209, 43-55.
- Zhu L.X., Xiao Q., Cheng H.Y., Shi B.J., Shen Y.F. and Li S.Q., 2017. Seasonal Dynamics of Soil Microbial Activity after Biochar Addition in a Dryland Maize Field in North-Western China. *Ecological Engineering*, 104, 141-149.

# **FEASIBILITY STUDY OF THE BIOCHAR PRODUCTION BY PYROLYSIS AND ITS APPLICATION**

**Greta Žilė**

**Prof. dr. Olga Anne**

## **SUMMARY**

The amount of bio-waste is increasing every year, therefore, in order to apply the principle of the circular economy, it is possible to produce not only biofuels from biomass waste, but also a by-product - biochar. Biochar can be a great tool for improving the physical and chemical properties of the soil, increasing plant fertility, clearing the soil of contaminants, and so on.

During the experiment, slow pyrolysis was performed at atmospheric pressure, gradually raising the temperature. Local raw materials for the pyrolysis process - rapeseed waste after biodiesel production, sewage sludge, corn stalks. The course of the pyrolysis process and the yields of the obtained products were analyzed. The purpose of the pyrolysis process is to produce biochar. The physical and chemical properties of the produced biochar were also investigated - elemental composition (C, H, N, P), organic carbon content, pH, density, C: N ratio was determined. The produced biochar is then applied to the soil by growing two different crops - buckwheat and mustard. The effects of biochar on immobilization of heavy metals, soil pH, plant biomass and altitude are investigated.

Biochar produced by pyrolysis from different local substrates with the following product yields: the highest content of biochar was from sewage sludge (42%). Corn stalks and rapeseed accounted for 33% and 29% of biochar, respectively. The physical and chemical properties of the biochar formed as the pyrolysis temperature increase. The carbon content of biochar increases with increasing temperature, while the content of hydrogen and nitrogen decreases. After the incorporation of biochar into the soil and the cultivation of buckwheat and mustard, the following trends were observed: the effect of biochar on both plant biomass and height was most pronounced in the buckwheat culture with the incorporation of corn stalk and sewage sludge biochar. Plant biomass increased to 1.8-fold. Biochar has a positive effect on soil pH. The experiment showed that the addition of biochar increased the pH of the soil to 1 pH unit. The pyrolysis temperature of biochar production affects the immobilization capacity of heavy metals. Comparing the influence of 450 °C and 700 °C biochar, it was found that 700 °C biochar better immobilizes heavy metals in the soil, as a result of which the entry of heavy metals into drainage waters and on the plants and roots themselves is reduced. The concentration of copper in the drainage water decreased to 11.5 times in comparison with soil without biochar.

**Key words:** pyrolysis, biochar, heavy metals, pH, soil's fertility.

# **PRIEDAI**

1 lentelė. Dumblo skirstymas į kategorijas pagal sunkiųjų metalų koncentraciją (LAND 20-2001).

Dumblo kategorija	Sunkiųjų metalų koncentracija, mg/kg						
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg
I	≤140	≤1,5	≤140	≤75	≤50	≤300	≤1,0
II	141-500	1,6-6,0	141-400	76-600	51-300	301- 2000	1,1-6,0
III	>500	>6,0	>400	>600	>300	>2000	>6,0

2 lentelė. Didžiausia leidžiama sunkiųjų metalų koncentracija (DLK) dirvožemyje (LAND 20-2001).

Dirvožemio granulimetrinė sudėtis	Sunkiųjų metalų koncentracija, mg/kg						
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg
Smėliai, priesmėliai	52	1,0	52	52	46	156	0,6
Priemoliai, moliai	78	1,4	78	78	58	260	1,0