

PŘÍPRAVA AKTIVNÍHO UHLÍKATÉHO SORBENTU Z ODPADNÍ FYTOMASY S VYSOKOU SALINITOU

Marek Staf^a, Michael Pohořelý^{b, c}

^aÚstav udržitelných paliv a zelené chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

^bÚstav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

^cÚstav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6

e-mail: marek.staf@vscht.cz

Zde prezentovaná studie řešila problém velmi malých specifických povrchů, které jsou dosahovány při nasazení standardní metody fyzikální aktivace odpadu z hnědých makrořas (Phaeophyceae). Materiál tvořený drcenými zbytky stélek ze zpracování makrořas pro potravinářské účely obsahoval 14,6 % popela, který byl z větší části tvořen solemi Na, K, Mg a Ca. Pokud se tento materiál podrobil aktivaci parou při 800 °C, resp. 900 °C, které jsou jinak plně vyhovující pro jiné druhy fytomasy a dendromasy, vedly soli přítomné ve vzorku k nedostatečně rozvinutému poréznímu systému. Bylo tak možné připravit pouze produkty se specifickým povrchem (BET) ve výši maximálně 15 m²·g⁻¹. Pro úspěšnou aktivaci byl vyvinut vlastní postup spočívající v pomalé pyrolýze dané biomasy rychlostí 10 °C·min⁻¹ do konečné teploty 450 °C, při níž bylo v přepočtu na sušinu suroviny získáno 19 % kondenzátu, 40 % plynu a 41 % tuhého zbytku. Pyrolýzní reziduum bylo následně v inertní atmosféře temperováno na 300 °C a za této teploty hydratováno parou po dobu 30 minut. Následoval ohřev na finální teplotu aktivace a opětovné dávkování páry. Získaný produkt byl promyt velkým objemem destilované vody a vakuově zfiltrován. Aplikací popsané metody bylo při aktivaci teplotě 800 °C spojené s dávkováním páry po dobu 30 minut dosaženo nejvyššího specifického povrchu (BET) 675 m²·g⁻¹. Procedura byla porovnána s dalšími postupy a ukázala se pro tento druh odpadní biomasy jako optimální.

Klíčová slova: makrořasy, pyrolýza, fyzikální aktivace, specifický povrch, bilance

Došlo 7. 11. 2024, přijato 30. 12. 2024

1. Úvod

V široké škále hospodářsky využívaných rostlinných druhů roste v posledních letech význam tzv. makrořas. Bez ohledu na přesnou taxonomii se zjednodušeně dělí na chaluhy (třída Phaeophyceae, tzv. hnědé makrořasy), ruduchy (kmen Rhodophyta, tzv. červené makrořasy) a zelené řasy (oddělení Chlorophyta) obsahující nejen různé pigmenty, ale též rozdílné zájmové sloučeniny [1].

Jejich použití zahrnuje především tyto oblasti: potravinářství, živočišnou a rostlinnou výrobu, kosmetiku, farmacii a biopaliva. Je známo více než 600 druhů jedlých řas, které jsou v potravinářské výrobě užívány jednak přímo např. jako zelenina, ale též jako surovina pro získávání organických sloučenin (karagenan, agar, kyselina alginová aj.). To samé platí i pro produkci určenou pro živočišnou výrobu. V rostlinné výrobě se užívají řasy či extrakty z řas (laminarin alginátové oligomery, fukoidan aj.) v roli hnojiv, stimulantů růstu rostlin atd. V kosmetických přípravcích a léčivech figuruje mimo jiné množství látek extrahovaných z řas (kyselina palmitová, florotaniny, aminokyseliny, hydrokoloidy aj.) majících antibakteriální, protinádorové a další účinky [2].

Oblast biopaliv je na rozdíl od ostatních uvedených způsobů zpracování makrořas v počátečním stádiu rozvoje. Jsou zkoumány technicky a ekonomicky vhodné cesty výroby metanu, vodíku, syntézního plynu, ethanolu, n-butanolu, 2,3-butandiolu, acetonu aj. [3].

Světová produkce makrořas dosahovala v roce 2021 přes 30·10⁶ t, přičemž 2/3 z tohoto údaje reprezentovaly

hnědé řasy, následované řasami červenými a zbylých 5 % tvořily řasy zelené [4]. Rostoucí význam této komodity lze doložit strmým trendem, kdy globální obchod s řasami vzrostl mezi roky 2017 a 2024 z 4,10 na 9,98 miliard USD [2]. Oproti současnému stavu je potenciální velikost trhu (z hlediska objemu produkce) pro energetické využití považována za největší a je následovaná výrobou hnojiv, biomateriálů a až na čtvrtém místě nyní převažujícím potravinářstvím [4].

Zpracování makrořas na produkty vyšší přidané hodnoty zahrnuje relativně velký počet kroků např. v sekvenci: pěstování, manuální nebo ruční sklizení, transport ke zpracování, předzpracování (odstranění cizorodých těles, odsolení, sušení, mletí), extrakce nepolárních látek, extrakce polárních látek a extrakce polysacharidů [3,5]. Při zpracování makrořas v biorafineriích hraje významnou pozitivní roli skutečnost, že makrořasy prakticky neobsahují lignin a jsou tudíž pro mikroby snadno stravitelné [6]. Po získání komerčně žádaných produktů zbývá větší či menší množství tuhého odpadní biomasy. Jako perspektivní se jeví transformovat tyto odpady na biopaliva. Část z odpadní biomasy lze anaerobní digescí konvertovat na bioplyn (s výtěžky 110-480 cm³·g⁻¹ prchavé hořlaviny) nebo fermentovat na ethanol [5,7]. Avšak i po těchto procesech zůstávají tuhá rezidua vyžadující další zpracování. Lze nasadit pyrolýzu, pomocí které se získá energeticky bohatý plyn a organický kondenzát. Byly publikovány slibné výsledky dosažené pomalou i rychlou pyrolýzou, a to prostou termickou, katalytickou i mikrovlnně asistovanou.

Pourkarimi a kol. tyto výsledky generalizovali následovně. Největší výtěžky kapalné frakce bývají dosahovány při teplotách v intervalu 350–500 °C dosahovaných vyššími rychlostmi ohřevu společně s krátkou dobou zdržení volatilizovaných látek v pásmu vysoké teploty [8]. Např. pro sušinu řasy rodu *Chlorella* uvádí Demirbaş nebo Miao a kol. pro rychlou pyrolýzu (600 a 10 °C·s⁻¹) za atmosférického tlaku a teplot 450 a 500 °C hmotnostní výtěžky kondenzátu 57,9 a 55,3 % a plynu 32,0 a 36,3 % [9,10]. Naopak výtěžek plynu podporuje vyšší teplota pyrolýzy, pomalý ohřev a dlouhá doba zdržení [8].

Přes velké výtěžky plynu a kapaliny produkuje i pyrolýza tuhé zbytky, pro které je třeba najít hospodářsky relevantní využití, má-li být zpracovatelský řetězec úplný. Jednou z možných cest je převedení těchto zbytků na aktivované uhlíkaté sorbenty. Pro odpadní biomasu se často doporučuje chemická aktivace pomocí KOH [11], H₃PO₄ [12] nebo ZnCl₂ [13] poskytující produkty s velkými specifickými povrchy. Hlavním nedostatkem chemické cesty je ale užívání zmíněných chemikálií a s nimi spojená produkce odpadních vod. Proto se jako environmentálně příznivější jeví aktivace fyzikální za relativně vysoké teploty a působení oxidantů v plynné fázi. U tohoto způsobu aktivace různé rostlinné biomasy publikovali pozitivní výsledky Liu a kol. (aplikace CO₂) [14], Williams a Reed (aplikace vodní páry) [15] a mnoho dalších. Pyrolýzní zbytky z makrořas jsou ovšem pro aktivaci problematická surovina z důvodu vysokých obsahů solí z mořské vody. Např. Cho a kol. uvádí pro fyzikálně aktivované hnědé makrořasy specifický povrch pouze 57,9 m²·g⁻¹ a současně obsah popela 68,5 % [16]. Zde prezentovaná studie nicméně ukazuje, že tento problém lze překonat.

2. Experimentální část

2.1. Materiál a chemikálie

Testům se podrobila odpadní frakce hnědých makrořas (Phaeophyceae) vypadávající při mechanickém oddělování částí stélek určených pro potravinářské účely. Zde testované zbytky stélek nebyly na rozdíl od částí pro potravinářské účely zpracovatelským závodem nijak odosolovány. Odpadní fytomasa byla testována v podobě, s jakou se počítá pro její případné průmyslové zpracování vyžadující co nejnižší náklady. Byla ponechána výchozí frakce částic 1 – 5 mm a pro pyrolýzu rovněž výchozí vlhkost daná spontánním prosycháním na deponii. Protože standardní aktivační postup nevedl k úspěšnému výsledku, který se nedostavil ani tehdy, když byla fytomasa před pyrolýzou opakovaně promývána vodou, byl navržen optimalizovaný postup popsáný dále. Při realizaci experimentů nebyly používány žádné chemikálie s výjimkou dusíku čistoty 4.0 pro inertizaci aparatur a destilované vody.

2.2. Příprava aktivovaného produktu

V minulých letech autoři publikovali pozitivní výsledky dosahované s různými surovinami při nasazení dvoustupňového procesu. Metoda spočívala v přípravě

pevného zbytku vsádkovou pyrolýzou a jeho následně nezávislé termické aktivaci v samostatném zařízení za použití oxidačního média přiváděného v plynné fázi (nejčastěji N₂ obohacený vodní párou) [17–19].

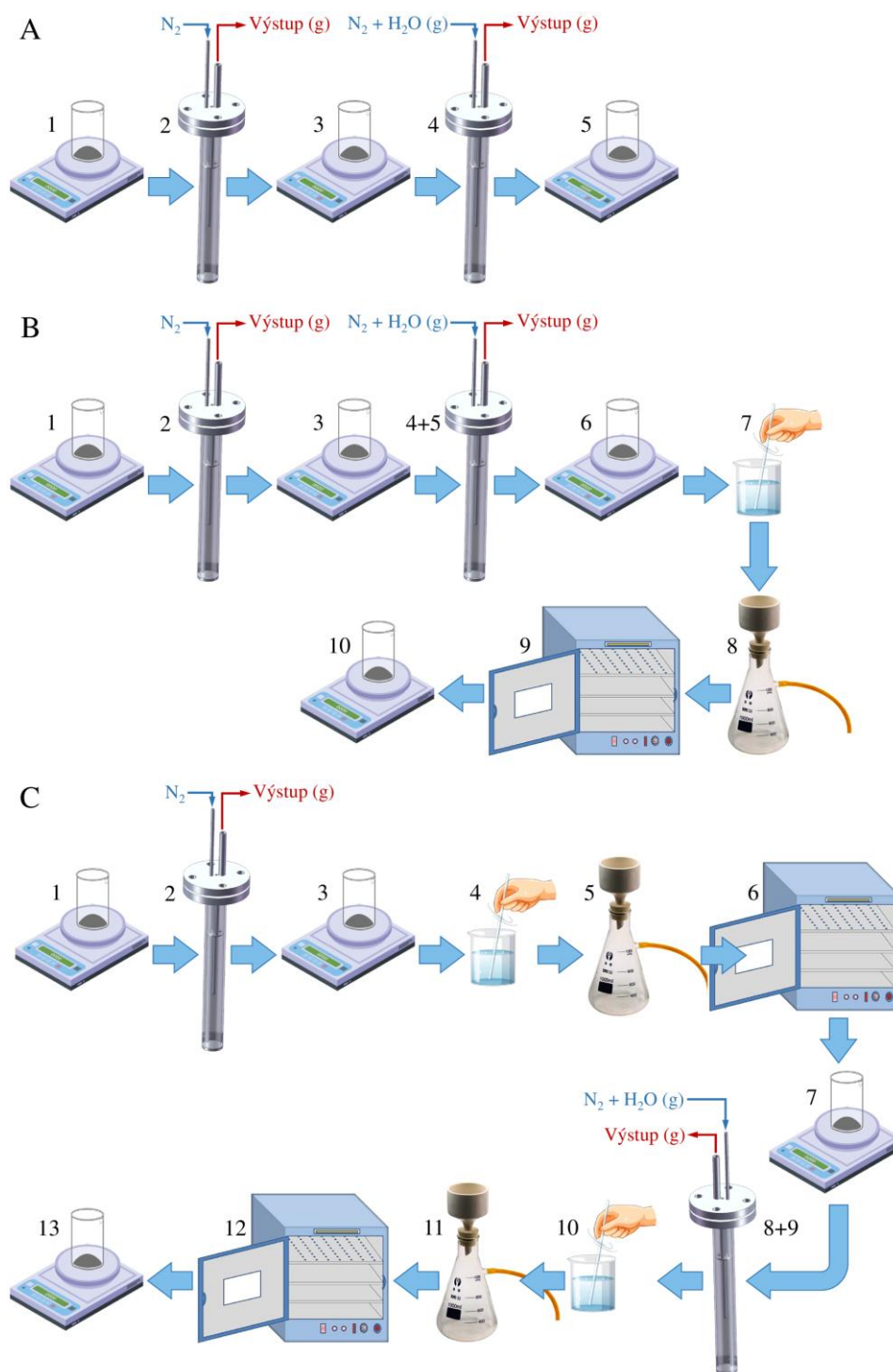
Citované články obsahují velmi podrobný popis obou aparatur, a proto je zde zopakován pouze jejich základní princip bez doprovodných schémat či fotografií. Pyrolýzní i aktivační aparatura měly velmi podobný design a některé jejich klíčové prvky byly zcela identické. K dosažení potřebné teploty sloužily svislé válcové odporové pece (výrobce Clasic CZ s.r.o., ČR). Obě aparatury využívaly stejně konstruované ocelové retorty, resp. reaktory o vnitřním průměru 30 mm a celkové délce 310 mm, zhotovené z nerezové oceli AISI 316Ti a opatřené vrchní plnicí přírubou. Teploty ve vrstvě vzorku byly monitorovány termočlánky Ni-NiCr (typ K) připojenými k teploměrum/dataloggerům Greisinger GMH 3250 (výrobce GHM Messtechnik GmbH, Německo). Veškeré rozvody plynů na vstupu i výstupu byly rovněž kovové, ale z oceli AISI 316L. Za chodu aparatur se vrchní plnicí příruby retorty/reaktoru vždy nacházely vně pece.

Při přípravě pevného zbytku pyrolýzou probíhal ohřev suroviny v inertní atmosféře dusíku, zatímco při aktivaci byla na dno reaktoru vnitřní kapilárou zaváděna směs dusíku a vodní páry o definovaném poměru. Průtok plynu byl v obou případech regulován termickým hmotnostním průtokoměrem EL-FLOW Prestige FG-111BP s elektromagnetickým regulátorem (výrobce Bronkhorst High-Tech B.V., Nizozemsko). Při aktivaci byla pára připravována dávkováním destilované vody do proudu N₂ procházejícího vyhřívanou kapilárou. Injektáž vody zajistilo vysokotlaké dávkovací čerpadlo DeltaChrom SDS020 (výrobce Watrex Praha, s.r.o., ČR). Injektáž byla vždy zahájena až po dosažení požadované teploty vzorku.

Zplodiny obou procesů byly vždy odváděny skrz vrchní přírubu do vodního chladiče. V případě pyrolýzy byl jímán kondenzující podíl a kontinuálně zaznamenáván objem produkovaného plynu. Alternativně byla sledována produkce kondenzátu online vážením, avšak bez současné možnosti záznamu plynu. Naopak při aktivační fázi procesu kondenzát nevznikal a sledování objemu plynu na výstupu nebylo důležité. Průběh aktivačního děje byl však monitorován prostřednictvím online analýzy plynů generovaných v důsledku zplyňovacích reakcí. K tomuto účelu sloužil analyzátor spalín Advance Optima Uras 14/Caldos 17 (výrobce ABB Ltd., Švýcarsko) zobrazujícího objemové zlomky CO, CO₂, CH₄ a H₂. Konkrétní podmínky, za kterých probíhala pyrolýza a aktivace, jsou sděleny níže ve výsledkové části.

Schéma na obr. 1 ukazuje tři postupy přípravy aktivovaného produktu, jejichž výsledky jsou zde diskutovány. Na obr. 1 je mimo jiné zakreslena i podoba retorty/reaktoru používaných při testech.

Postup A byl stejný jako v publikacích [17–19] a měl pouze následující kroky.



Obr. 1 Pracovní postupy; A: 1 – vážení suroviny, 2 – pyrolýza, 3 – vážení pyrolýzního zbytku, 4 – aktivace, 5 – vážení produktu; B: 1 – vážení suroviny, 2 – pyrolýza, 3 – vážení pyrolýzního zbytku, 4 – parní hydratace, 5 – aktivace, 6 – vážení meziproduktu, 7 – promývání, 8 – vakuová filtrace, 9 – sušení, 10 – vážení produktu; C: 1 – vážení suroviny, 2 – pyrolýza, 3 – vážení pyrolýzního zbytku, 4 – promytí, 5 – vakuová filtrace, 6 – sušení, 7 – vážení pyrolýzního zbytku, 8 – aktivace, 9 – snížení reaktivity vodou, 10 – promytí, 11 – vakuová filtrace, 12 – sušení, 13 – vážení produktu

Fig. 1 Work procedures; A: 1 – raw material weighing, 2 – pyrolysis, 3 – pyrolysis residue weighing, 4 – activation, 5 – product weighing; B: 1 – raw material weighing, 2 – pyrolysis, 3 – pyrolysis residue weighing, 4 – steam hydration, 5 – activation, 6 – intermediate weighing, 7 – washing, 8 – vacuum filtration, 9 – drying, 10 – product weighing; C: 1 – raw material weighing, 2 – pyrolysis, 3 – weighing of pyrolysis residue, 4 – washing, 5 – vacuum filtration, 6 – drying, 7 – pyrolysis residue weighing, 8 – activation, 9 – reduction of reactivity with water, 10 – washing, 11 – vacuum filtration, 12 – drying, 13 – product weighing

Neupravená fytomasa byla navážena do pyrolýzní reorty, po skončení pyrolýzního procesu byla provedena materiálová bilance a navážka opět neupraveného pevného zbytku se podrobila aktivaci. Po jejím skončení byla zaznamenána procesní ztráta a produkt byl analyzován. Protože metoda A nevedla k produktu s uspokojivým specifickým povrchem, byly vypracovány další dva postupy.

Postup B sestával z pyrolýzy, navážení vzniklého zbytku do aktivačního reaktoru, jeho ohřevu na nižší teplotu (300 °C viz dále), injektáží páry za těchto podmínek a až poté vytemperování reaktoru na finální aktivační teplotu následované vlastní aktivací. Po vychladnutí byl produkt promyt destilovanou vodou a vakuově zfiltrován za účelem odstranění rozpustných solí. Až po vysušení takto připraveného vzorku následovalo stanovení jeho texturních vlastností. Postup B vycházel z předpokladu, že zavedení páry do pyrolýzního zbytku obsahujícího hygroskopické sloučeniny způsobí jejich hydrataci za současného narušení struktury částic. Aktivační médium by pak mělo snáze pronikat do nitra částic. Obdobné opatření se v minulosti osvědčilo při regeneraci sintrovaných vysokoteplotních sorbentů na bázi přírodních vápenců [20].

Postup C předpokládal, že vymytí rozpustných solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin z tuhého pyrolýzního zbytku zamezí sintraci povrchu částic při temperování na aktivační teplotu a tím zvýší účinnost aktivace. Posloupnost kroků tedy byla následující. Pyrolýzní zbytek byl promyt větším objemem destilované vody a po zfiltrování za vakua a vysušení byl navážen do aktivačního reaktoru. Aktivace proběhla stejně jako při postupu A, avšak před vyjmutím chladného produktu z reaktoru byl celý jeho objem naplněn destilovanou vodou. Důvod je objasněn v diskuzi. Suspenze byla převedena do kádinky, kde byla ještě promíchána a v průběhu vakuové filtrace znovu důkladně promyta vodou. Až poté byl produkt vysušen a analyzován.

Již bylo zmíněno, že pokusy s promýváním surové fytomasy před pyrolýzou nevedly k významnému zlepšení parametrů aktivovaného produktu. Nefigurují proto mezi zde diskutovanými postupy.

Rozepsání experimentálních podmínek v textu by nebylo přehledné, a proto byly uspořádány do souhrnné tabulky 1. Samostatně jsou uvedeny podmínky pyrolýzy a poté každého ze tří aktivačních postupů. Při všech testech byla snaha vyhnout se použití dalších chemických činidel (např. kyselin), které pro odsolování biomasy navrhuje Persson a kol. [21] i jiní.

2.3. Analytické metody

Charakterizace vstupní suroviny sestávala z hrubého rozboru, organické elementární analýzy (OEA), analýze popela po spálení vzorku a termogravimetrické analýzy (TGA). Pevný pyrolýzní zbytek, jenž byl zde meziproductem, a získané produkty po aktivaci se dále podrobily stanovení specifického povrchu, objemu pórů a distribuce velikosti pórů. I v případě meziproductu a finálních produktů byla provedena OEA za účelem ověření obsahu uhlíku, který zbyl v materiálu po provedení všech operací.

Tab. 1 Přehled experimentálních podmínek
Tab. 1 Overview of experimental conditions

Proces	Parametr	Hodnota
Pyrolýza (A – C)	Navážka (g)	50
	Atmosféra	N ₂
	Průtok N ₂ (dm ³ ·min ⁻¹)	2
	Rampa t (°C·min ⁻¹)	10
	Finální teplota (°C)	450
	Aktivace (A – C)	Navážka (g)
Atmosféra		N ₂
Průtok N ₂ (dm ³ ·min ⁻¹)		1
Rampa t (°C·min ⁻¹)		10
Finální teplota (°C)		800
		900
Hydratace (jen B)	Injektáž (l) H ₂ O (cm ³ ·min ⁻¹)	1
	Doba injektáže (min)	2, 5, 10, 15, 30
	Teplota (°C)	300
Promývání (B, C)	Objem H ₂ O na vsázku vzorku (cm ³ ·g ⁻¹)	20
	Doba sušení (h)	6
Sušení (B, C)	Teplota sušení (°C)	105

Hrubý rozbor zahrnoval stanovení vlhkosti dle ČSN 44 1377, prchavé hořlaviny dle ČSN ISO 562 a popela dle ČSN ISO 1171 [22–24]. Ve shodě se zjištěními publikovanými před časem v tomto periodiku ohledně hrubého rozboru fytomasy nebyla surovina před analýzou nijak mechanicky upravována mletím, drcením apod. [25].

Metoda OEA umožnila stanovit čtyři prvky, a to C, H, N a S. Byl používán automatický analyzátor Flash EA 1112 (výrobce Thermo Electron Corporation, Nizozemsko) pracující s modifikovanou Dumasovou metodou bleskového spálení vzorku ve spalovací komoře předehřáté na 900 – 1000 °C s následnou injektáží O₂. Plynné produkty spálení jsou analyzovány chromatograficky s použitím tepelně-vodivostního detektoru (TCD). Kvantifikace je docílena spálením 5 mg standardu v podobě kyseliny 4-aminobenzensulfonové.

Vzhledem k výše uvedeným problémům, které provázely hledání vhodných podmínek aktivace, bylo užitečné znát alespoň na semikvantitativní úrovni prvkové složení popela. Hlavní pozornost se soustředila na obsah alkalických kovů schopných významně snižovat jeho bod tání.

K tomuto účelu byla zvolena rychlá screeningová metoda rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) s použitím spektrometru ARL 9400 XP⁺ (výrobce: Thermo Fisher Scientific, USA). Spalné teplo (Q_s) bylo stanoveno spálením navážky vzorku v čistém kyslíku pomocí kalorimetru IKA C200 (výrobce IKA-Werke GmbH & Co. KG, SRN) a výhřevnost (Q_i) byla následně doložena na

základě znalosti obsahu H a H₂O dle ČSN EN 14918 [26].

Hlavními úkoly TGA bylo určit, jaké výtěžky tuhých pyrolýzních zbytků lze očekávat při jejich přípravě v retortové aparatuře a v jakém teplotním intervalu probíhá termický rozklad suroviny v inertní atmosféře N₂. Kromě toho proběhlo i měření za průtoku syntetického vzduchu, které pouze ověřilo platnost stanovení popela výše citovaným normalizovaným postupem. K uvedeným účelům posloužil karuselový analyzátor TGA-2000 (výrobce Navas Instruments, USA) s paralelním měřením více vzorků ověřujícím opakovatelnost analýzy v rámci jednoho pracovního cyklu.

Měření specifického povrchu, celkového objemu pórů a distribuce velikosti pórů zajistil automatický analyzátor Coulter SA 3100 (výrobce: Beckman Coulter, Inc., USA) pracující na principu reverzibilní adsorpce par N₂ za teploty varu kapalného dusíku za atmosférického tlaku (−196 °C). Specifický povrch byl po vytvoření molekulární monovrstvy vypočítán pomocí rovnice BET (Brunauer, Emmett a Teller) a distribuce velikosti pórů byla kalkulována po následném vzniku multivrstev metodou BJH (Barrett, Joyner a Halenda).

Analýza pyrolýzních plynů byla zajištěna plynovým chromatografem Agilent 6890 (výrobce Agilent Technologies, USA) s náplňovou předkolonkou a trojicí kapilárních kolon, přičemž k detekci komponent sloužila kombinace plamenového ionizačního detektoru (FID) a tepelně vodivostního detektoru (TCD). Aby složení plynu pro bilanci pyrolýzy odráželo změnu poměru sloučenin v jejím průběhu, byly analyzovány tři integrální vzorky, a to od počátku vývinu do 250 °C, do 350 °C a zbytek do konce testu.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Výsledky charakterizace suroviny

Výsledky hrubého rozboru, OEA, Q_s a Q_i surové fytomasy a XRF popela po jejím spálení jsou shrnuté v tabulce 2, kde jsou doplněné o směrodatné odchylky pěti nezávisle odebraných a analyzovaných navážek. Veškeré parametry popelem počínaje se vztahují k suchému vzorku a jsou vyjádřeny hmotnostně. Výsledky XRF byly normalizovány na 100 % a s ohledem na to, že se této analýze podrobil popel, byly vyjádřeny jako oxidy. Z výsledků analýzy XRF byly do tabulky zařazeny pouze komponenty, jejichž hmotnostní zlomky přesáhly 1 %. Z analýz je zřejmé, že řešená fytomasa byla vlivem svého původu nejen vlhká, ale obsahovala i vysoké procento anorganických složek, z nichž nejvýznamnější byly sloučeniny alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Ty se ukázaly být velmi problematickými při fyzikální termické aktivaci.

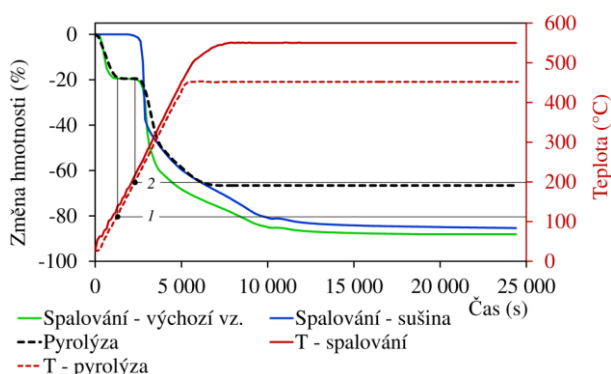
Obsah popela, který v průběhu aktivace hrál důležitou roli, odpovídal spodní hranici hodnot zmiňovaných pro tento druh biomasy zmiňuje Jarđem a kol. [27] a cca ve druhé třetině intervalu uváděném Moraisem a kol. [28].

Tab. 2 Analýza suroviny (pět nezávislých stanovení)
Tab. 2 Analysis of the raw material (five independent measurements)

Parametr	Hodnota	Jednotka	σ
Hrubý rozbor			
Vlhkost	18,27	%	0,13
Popel	14,64	%	0,23
Prchavá hořlavina	63,06	%	0,18
OEA			
C	37,64	%	0,14
H	4,79	%	0,08
N	1,44	%	0,05
S	1,10	%	0,10
Q _s	12,36	MJ·kg ⁻¹	1,31
Q _i	9,23	MJ·kg ⁻¹	1,37
XRF popela			
Na ₂ O	14,76	%	0,13
MgO	11,78	%	0,16
P ₂ O ₅	1,79	%	0,06
SO ₃	9,44	%	0,16
Cl	7,37	%	0,10
K ₂ O	27,79	%	0,30
CaO	25,19	%	0,16
StrO	1,17	%	0,05

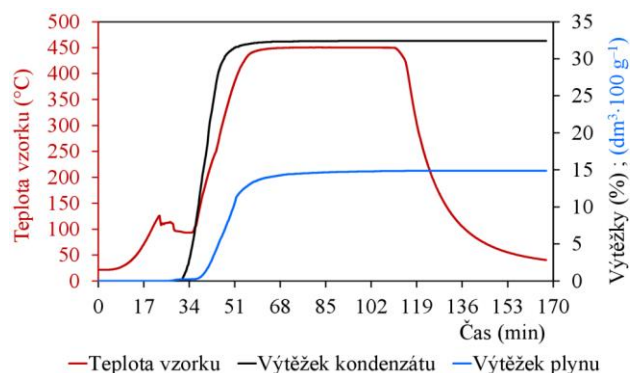
V rámci hrubého rozboru proběhlo stanovení obsahu popela v souladu s ČSN ISO 1171 do teploty 550 ±25 °C. Ohřev při spalování v TGA byl proto nastaven na stejnou hodnotu. Naproti tomu pro simulaci pyrolýzy byla zvolena teplota pouze 450 °C, protože dle dříve publikovaných výsledků s jinými druhy fytomasy by měla být optimální pro následující aktivační testy.

Vybrané křivky TGA jsou ukázány na obr. 2 a lze z nich vyčíst následující informace, které byly poté využity (a potvrzeny) při realizaci testů v retortové pyrolýzní aparatuře.



Obr. 2 Křivky TGA v prostředí dusíku a vzduchu: 1 – konec sušení, 2 – začátek termického rozkladu
Fig. 2 TGA curves in nitrogen and synthetic air environment: 1 – end of drying, 2 – beginning of thermal decomposition

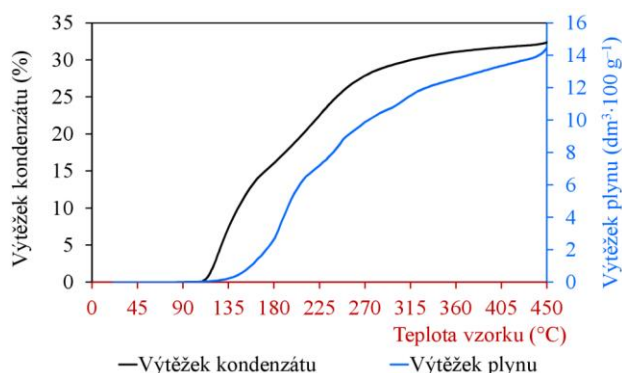
Dodaná surovina obsahovala velký podíl vlhkosti 18,3%, jak je ostatně uvedeno mezi základními parametry v tabulce 2. Počátek úbytku hmotnosti v důsledku termického rozkladu vzorku lze vysledovat na hranici 200 °C. Křivky pyrolýzy a spalování se v některých úsecích kryly, což naznačuje, že v daném teplotním intervalu převažoval termický rozklad nad oxidací. Výtěžek pevného zbytku v sušině ve výši 40,9 % odečtený z TGA následně zcela korespondoval s výtěžkem dosaženým v retortové aparatuře. TGA také potvrdila obsah popela stanovený normalizovaným postupem a uvedený v tabulce 2.



3.2. Výsledky pyrolýzních a aktivačních experimentů

Z tabulky 1 je zřejmé, že aktivační experimenty probíhaly se zbytky získanými pouze pyrolýzou do jediné teploty 450 °C. V minulosti provedené rozsáhlé testy s jinými druhy fytomasy jednoznačně ukázaly, že zvýšení pyrolýzní teploty nevede k lepším texturním vlastnostem po aktivaci, a proto jiná konečná teplota pyrolýzy zde nebyla uvažována [17,19].

Z online záznamů průběhu teploty ve vrstvě pyrolýzovaného vzorku, objemu uvolněného plynu a produkce kondenzátu byla vytvořena dvojice grafů na obr. 3.

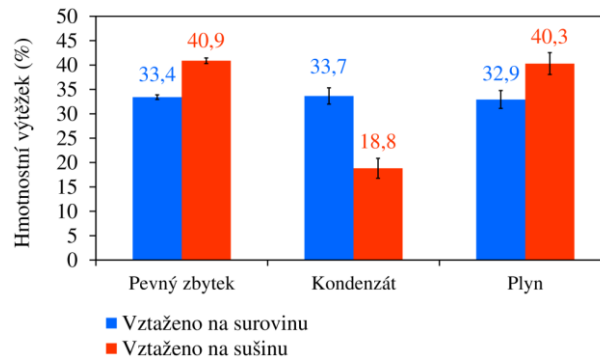


Obr. 3 Příklad průběhu jednoho pyrolýzního testu: vlevo – vývin plynu a kondenzátu v čase, vpravo – vývin týchž v závislosti na teplotě

Fig. 3 Example of the progress of one pyrolysis test: left – production of gas and condensate over time, right – production of the same depending on temperature

Graf vlevo zobrazuje průběh jednoho vybraného pyrolýzního testu proti časové ose, zatímco graf vpravo ukazuje též experiment, ale produkce plynu a kondenzátu je vztažena na okamžitou teplotu ve středu retorty. Kondenzát v obou případech představuje směs vlastního kapalného produktu pyrolýzy a vlhkosti ze vsázky. Právě odpařování relativně velkého množství vody stojí za výrazným poklesem teploty vsázky po překročení teploty 100 °C, které je vidět na grafu vlevo. Z online záznamu hmotnosti kondenzátu nebylo možné určit přechod mezi odpařováním vlhkosti a počátkem tvorby skutečného kapalného pyrolýzního produktu. Pouze nepříliš výrazná změna směrnice tečny ke křivce (obr. 3 vpravo) naznačuje, že se tak začalo dít v okolí 170 °C. První známky uvolňování nekondenzujícího plynu byly patrné od cca 120 °C a jeho produkce akcelerovala přibližně od 150 °C výše. Počátky uvolňování plynu a kapaliny nejsou v rozporu se zjištěními TGA. Protože retorta měla vnitřní průměr 30 mm a teplota vzorku byla měřena v její ose, existoval neodstranitelný teplotní spád mezi stěnou a středem, který způsoboval posun zdánlivého počátku tvorby obou frakcí k nižším teplotám (zhruba o 50 °C).

Příprava dostatečného množství pevného zbytku pro aktivační experimenty si vyžádala opakovat pyrolýzu za stejných podmínek (viz tab. 1) celkem patnáctkrát. Graf na obr. 4 ukazuje průměrné hmotnostní výtěžky dosažované při pyrolýzách doplněné chybovými úsečkami v rozsahu $+\sigma/-\sigma$.



Obr. 4 Shrnutí výtěžků pyrolýzy
Fig. 4 Summary of pyrolysis yields

S ohledem na opakovaně zmiňovanou vlhkost surové fytomasy bylo pro přehlednost výsledky přepočítat i na sušinu. Hmotnostní výtěžky pevného zbytku a kondenzátu byly určovány přímo a výtěžek plynu byl počítán z jeho objemu a složení stanoveného GC.

Ohledně vlastností plynu lze dále zmínit, že ve srovnání s jinými dosud testovanými druhy odpadní zemědělské biomasy [17,19] měl poněkud vyšší výhřevnost, ale celkově nijak významně nevybočoval. Jestliže se uvedou pouze majoritní složky, sestával integrální vzorek plynu jímáný do společného vzorkovacího vaku po celou dobu pyrolýzy (objemově v sestupném pořadí) z 39 % CO₂, 34 % CO, 14 % CH₄, 5 % C₂H₆, 2 % C₂H₄ a 2 % C₃H₆.

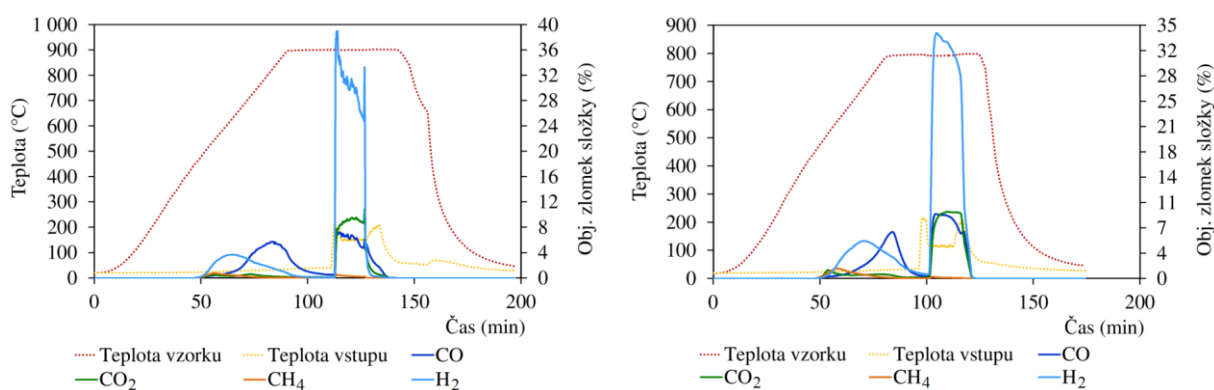
Výhřevnost tohoto plynu činila $18,1 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ [t, p norm.] se směrodatnou odchylkou $0,2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$.

3.3. Parametry aktivovaných produktů

Termická fyzikální aktivace parou spočívá ve zplynění reaktivnějších míst ve struktuře částic vsázky. Vhodně nastavenou teplotou a dobou působení oxidačního činidla (H_2O) lze maximalizovat specifický povrch a do určité míry ovlivnit i distribuci velikosti pórů. Aktivace pyrolýzního zbytku se vždy projevuje vývinem plynů a naopak úbytkem hmotnosti pevné fáze. Oba tyto efekty byly při experimentech sledovány. Dvojice grafů na obr. 5 ukazuje příklady online záznamu tvorby plynu spolu s průběhem teploty vzorku vstupní dávkovací kapiláry aktivčního média. Graf vlevo byl pořízen při aktivaci postupem A s ohřevem na $900 \text{ }^\circ\text{C}$ a dobou injektáže páry 15 minut. Graf vpravo ukazuje totéž při aplikaci postupu C s ohřevem na $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a dobou dávkování rovněž 15 minut. První, co na obou grafech upoutá pozornost, je detekce plynů (zejm. CO a H_2) ještě před zahájením dávkování páry. Důvodem je, že použité pyrolýzní

zbytky nebyly při $450 \text{ }^\circ\text{C}$ zcela odplyněny a při překonání této hranice odcházel ještě zbytek prchavé hořlaviny. Jak bylo demonstrováno v předchozích publikacích [17–19], je toto uspořádání testu z hlediska maximalizace specifického povrchu výhodné. Ihned po zahájení injektáže páry strmě narostla produkce H_2 , CO_2 a CO . Všechny testy podle postupu A byly na rozdíl od ostatních typické v tom, že obsahy zmíněných složek v průběhu aktivace prudce kolísaly. Důvodem patrně bylo, že popeloviny obsahující velké množství alkálií sintrovaly na povrchu částic, takže aktivční médium pronikalo do jejich nitra pouze tehdy, když se na sintrovaném povrchu vytvořil nějaký defekt. Obecně ale všechny aktivční testy probíhaly po stránce vývinu plynů podobně a jejich online analýza nenaznačovala dramatické odchylky ve vlastnostech aktivovaného produktu.

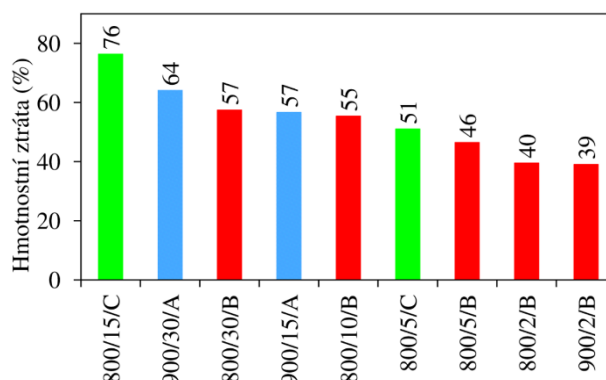
Všechny dále diskutované výsledky charakterizující produkty aktivace (ztráty, složení, specifický povrch a distribuce velikosti pórů) byly ověřeny vždy na dvou nezávisle připravených vzorcích. Číselné údaje jsou pak aritmetickými průměry.



Obr. 5 Online záznam teploty a produkce plynů při aktivaci: vlevo – postup A ($900 \text{ }^\circ\text{C}$ a dávkování 15 min.), vpravo – postup C ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ a dávkování 15 min.)

Fig. 5 Online recording of temperature and gas production during activation: left – procedure A ($900 \text{ }^\circ\text{C}$ and dosing time 15 min.), right – procedure C ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ and dosing time 15 min.)

Důležitým indikátorem pro posouzení použitelnosti každého aktivčního postupu byla hmotnostní ztráta vzorku. Na obr. 6 jsou formou sloupcového grafu porovnány ztráty hmotnosti pyrolýzního zbytku zjištěné po provedení různých aktivčních procedur. Jednotlivé postupy jsou označeny alfanumerickým kódem, kde první trojčíslí značí teplotu při aktivaci, následuje údaj o době injektáže páry v minutách a písmeno indikuje použitý pracovní postup A, B, nebo C. Graf nezahrnuje všechny provedené experimenty, ale jen průřezový výběr. Ztráty aktivací vždy rostly s dobou injektáže páry a teplotou, ale velkou roli ale hrál i použitý aktivční postup. Vzorky připravené postupem C a zbažené části anorganických solí ještě před aktivací se ukázaly být vysoce reaktivní, což se při delší době zavádění páry projevilo ztrátou 76 % hmotnosti. S ohledem na velký počet variabilních podmínek (zejm. délky injektáže páry) byl každý experiment proveden pouze dvakrát, a proto nebylo možné zobrazit v grafu chybové úsečky.

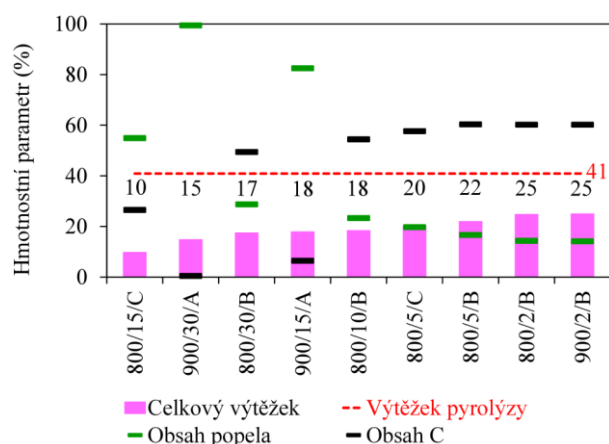


Obr. 6 Ztráty pevného zbytku v důsledku aktivace
Fig. 6 Solid residue losses due to activation

Procesní ztráty, k nimž nevyhnutelně docházelo při aktivaci, jsou důležitým parametrem, ale musejí být začleněny do kontextu celého pracovního postupu. Graf na

obr. 7 proto porovnává celkové výtěžky aktivovaného produktu dosažené za různých podmínek aplikací postupu A, B nebo C. Zakreslené a číselně vyjádřené výtěžky jsou vždy vztažené na sušinu surové fytomasy. Pro přehlednost obsahuje graf opět i údaj o výtěžku pyrolýzního zbytku před provedením aktivace. Aby byl aktivovaný produkt použitelný jako uhlíkatý adsorbent, bylo cílem experimentů docílit též co největšího obsahu uhlíku a na druhé straně minimalizovat podíl popela, resp. popelovin. Na grafu je zřetelně vidět, že postup A v tomto směru zcela propadl.

Při teplotě 900 °C a půlhodinové injektáži páry byl uhlík v pyrolýzním zbytku téměř zcela zplyněný. Jako nejlepší se z tohoto pohledu ukázal postup B prováděný s co nejkratší dobou injektáže páry.



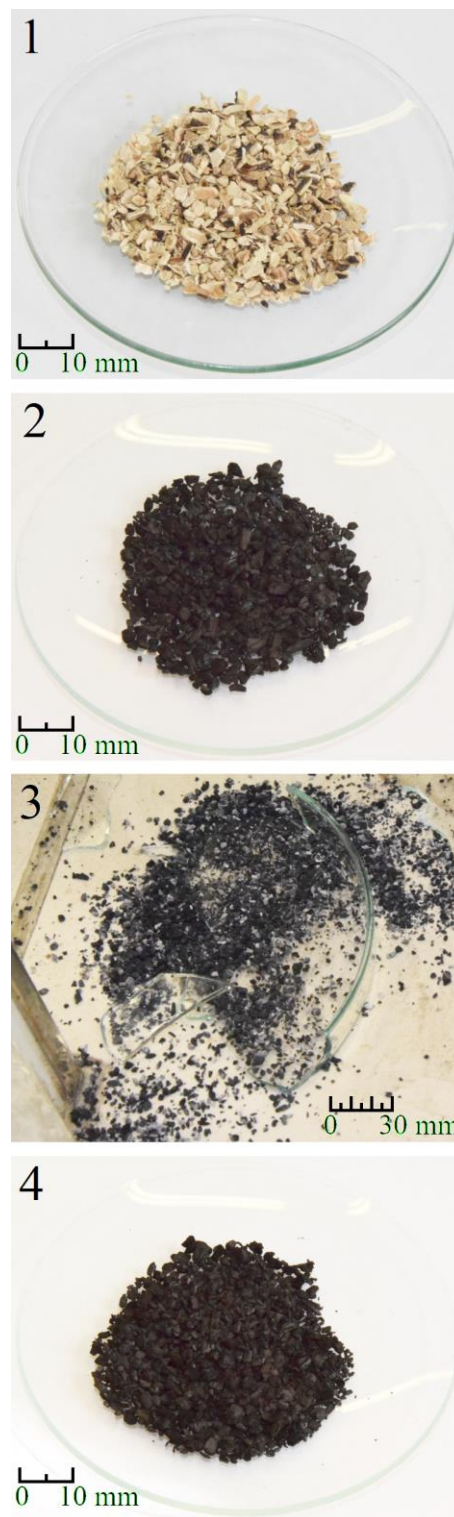
Obr. 7 Celkové výtěžky aktivovaného produktu a obsahy uhlíku a popela dosažené aplikací postupů A, B a C

Fig. 7 Total activated product yields and carbon and ash contents obtained by application of procedures A, B and C

Fotografie na obr. 8 dokumentují vzhled surové fytomasy, neaktivovaného pyrolýzního zbytku, samovolně vzníceného produktu po nevydařené proceduře C a produktu úspěšného postupu B realizovaného při 800 °C s dobou injektáže páry 5 minut.

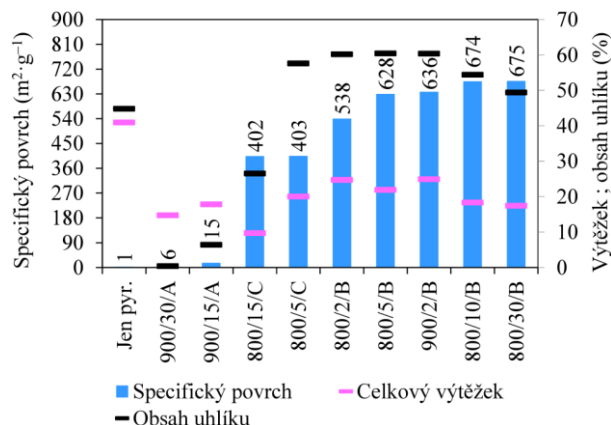
Postup C sice pomohl zvýšit reaktivitu pevného zbytku, ale jeho provedení bylo poměrně složité. Již při popisu jednotlivých pracovních kroků bylo zmíněno, že v rámci postupu C bylo nezbytné aktivovaný vzorek ponechat v reaktoru v inertní atmosféře i po vychladnutí. Před vyjmutím z reaktoru musel být ponořen ve vodě. V opačném případě nastala okamžitá reakce se vzdušným kyslíkem a samovznícení (viz třetí snímek shora na obr. 8). Z fotografií dále vyplývá, že pyrolýza ani správně realizovaná aktivace nezpůsobily rozpad částic materiálu.

Výtěžky produktu, stejně jako jeho prvkové složení jsou sice důležité parametry, ale pro zamýšlený účel je naprosto rozhodující specifický povrch a případně i další texturní vlastnosti. Pro obr. 9 se opět použil formát sloupcového grafu, kde k hlavní veličině – specifického povrchu – byly zakresleny i údaje o celkovém výtěžku (pyrolýza + aktivace) a obsahu uhlíku.



Obr. 8 Fotodokumentace vzorků: 1 – surová fytomasa, 2 – neaktivovaný pyrolýzní zbytek, 3 – vzorek zničený samovznícením po selhání procedury C, 4 – produkt úspěšného postupu B

Fig. 8 Photo documentation of samples: 1 – raw phytomass, 2 – non-activated pyrolysis residue, 3 – sample destroyed by spontaneous combustion after failure of procedure C, 4 – product of successful procedure B

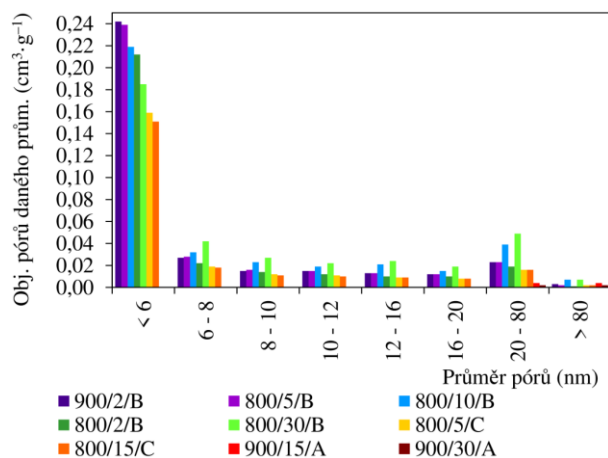


Obr. 9 Specifické povrchy (BET) aktivovaných produktů spolu s celkovými výtěžky a obsahy uhlíku dosažené aplikací postupů A, B a C

Fig. 9 Specific surfaces (BET) of activated products together with their total yields and carbon contents obtained by application of procedures A, B and C

Je zřejmé, že vzorky připravené postupem B vykazovaly ve všech ohledech nejlepší vlastnosti. Největší specifický povrch 675 m²·g⁻¹ byl zjištěn u postupu B s aktivací teplotou 800 °C a dobou injektáže H₂O 30 minut. Pokud se však vezme do úvahy současně velikost povrchu a co nejvyšší výtěžek v kombinaci s maximálním obsahem uhlíku (60,2 %), byl nejlepším kompromisem postup B provedený při aktivaci teplotě 900 °C s pouze dvouminutovou parní injektáží. Cca 70 % tohoto produktu si zachovalo velikost částic výchozí suroviny (1–5 mm) a zbylých cca 30 % se dezintegrovalo na podsítnou frakci <1 mm. Specifické povrchy dosažené zejména postupem B byly porovnatelné s dříve reportovanými experimenty s jinými druhy biomasy [14,15,17,19] a podstatně lepší, než docílili Cho a kol. metodou podobnou zde popsanému postupu A [16].

Na obr. 10 je vidět, jak se vzájemně lišila distribuce velikosti pórů u vzorků připravených různými postupy.



Obr. 10 Distribuce velikosti pórů aktivovaných produktů

Fig. 10 Pore size distribution of activated products

Na rozdíl od předcházejícího obr. 9 zde nemohl být ukázán neaktivovaný pyrolyzní zbytek z toho důvodu, že objemy jeho pórů byly o dva až tři řády menší než u aktivovaných vzorků. Na obr. 10 jsou vzorky seřazeny sestupně podle objemu pórů <6 nm. Řazení reflektuje obecné pravidlo, že mikropóry a menší mezopóry hrají ve velkém počtu aplikací adsorbentů nejdůležitější roli. Z tohoto pohledu nejlepším vzorkem byl opět materiál připravený postupem B za teploty 900 °C s dobou zavádění páry 2 minuty. U zmíněného vzorku zaujímaly póry o průměru < 6 nm objem 0,24 cm³·g⁻¹, což představovalo 68,6 % celkového objemu pórů 0,35 cm³·g⁻¹.

Pro celkový objem pórů platilo víceméně totéž, jako pro specifický povrch. Metoda B poskytovala produkty s vyššími hodnotami než metoda C a ta byla podstatně lepší než metoda A. Maximální hodnota tohoto parametru 0,38 cm³·g⁻¹ byla naměřena u vzorku připraveného postupem B s teplotou 800 °C a půlhodinovým zaváděním páry. Větší objemy pórů obecně vznikaly při delších dobách zavádění páry. Toto zjištění lze zdůvodnit tak, že při delší době kontaktu aktivčního činidla se vzorkem nevznikaly nové póry menších průměrů, ale docházelo k rozšiřování pórů stávajících. Tím se poněkud zvětšil objem na úkor povrchu.

4. Závěr

U materiálu tvořeného drceným odpadem ze stélek po zpracování hnědých makrořas pro potravinářské účely nebylo možné jednoduchou parní aktivací získat větší specifický povrch než 15 m²·g⁻¹. Jako jediný vhodný byl vyhodnocen postup, kdy zbytek po pomalé pyrolyze rychlostí 10 °C·min⁻¹ do konečné teploty 450 °C byl v inertní atmosféře hydratován parou při 300 °C po dobu 30 minut. Následoval ohřev na finální teplotu aktivace a opětovné dávkování páry. Produkt byl promyt destilovanou vodou a vakuově zfiltrován. Nejlepší kompromis mezi BET povrchem a výtěžkem nastal, pokud při aktivaci za teploty 900 °C trvalo zavádění páry pouze 2 minuty. Tehdy činil specifický povrch aktivovaného produktu 636 m²·g⁻¹ a celkový výtěžek 25 % (spočítáno pro celý proces včetně pyrolyzy). Produkt se zařadí do sady obdobných sorbentů připravených z fytomasy, které budou v roce 2025 hromadně testovány pro odlučování CO₂ z odpadních plynů. To si vyžádá přípravu řádově jednotek kg produktu a rozšíření analýz o Hg porozimetrii, stanovení jodového čísla aj. O výsledcích bude referováno.

Seznam zkratk

BET	Brunauer-Emmett-Tellerova izoterma
BJH	Barrett-Joyner-Halendova metoda
DTG	diferenční termogravimetrie
FID	plamenový ionizační detektor (flame ionisation detector)
GC	plynová chromatografie (gas chromatography)
OEA	organická elementární analýza

TCD	tepelně vodivostní detektor (thermal conductivity detector)
TGA	termogravimetrická analýza
XRF	rentgenové fluorescenční spektroskopie (X-ray fluorescence spectroscopy)

Literatura

- Cheng, A., Lim, W., Y., Lim, P., E., Yang, A., A., Poong, S., W., Song, S., L., Ilham, Z. Marine Auto-troph-Herbivore Synergies: Unravelling the Roles of Macroalgae in Marine Ecosystem Dynamics. *Biology* 2022, 11, 1209, doi: 10.3390/biology11081209.
- Leandro, A., Pereira, L., Gonçalves, A., M., M. Diverse Applications of Marine Macroalgae. *Marine Drugs* 2019, 18 (1), 17, doi: 10.3390/md18010017.
- Palatnik, R., R., Zilberman, D. Economics of Natural Resource Utilization - the Case of Macroalgae in: Pinto, A., A., Zilberman, D. (eds.) Modeling, Dynamics, Optimization and Bioeconomics II, Springer Proceedings in Mathematics & Statistics. Springer International Publishing AG 2017, 195, doi: 10.1007/978-3-319-55236-1_1.
- Rahikainen, M., Samson, R., Yang, B. Global production of macroalgae and uses as food, dietary supplements and food additives. https://2020.submariner-network.eu/images/grass/outputs/Seaweed_usage_GRASS_MR_03092021.pdf (accessed Oct 19, 2024).
- Pardilhó, S., Cotas, J., Pereira, L., Oliveira, M., B., Dias, J., M. Marine macroalgae in a circular economy context: A comprehensive analysis focused on residual biomass. *Biotechnology Advances* 2022, 60, 107987, doi: 10.1016/j.biotechadv.2022.107987.
- Sharmila, G., V., Kumar, D., M., Pugazhendhi, A., Bajhaiya, A., K., Gugulothu, P., Banu, R., J. Biofuel production from Macroalgae: present scenario and future scope. *Bioengineered* 2021, 12 (2), 9216–9238, doi: 10.1080/21655979.2021.1996019.
- Barbot, Y., N., Al-Ghaili, H., Benz, R. A Review on the Valorization of Macroalgal Wastes for Biomethane Production. *Marine Drugs* 2016, 14, 120, doi:10.3390/md14060120.
- Pourkarimi, S., Hallajisani, A., Alizadehdakel, A., Nouralishahi, A. Biofuel production through micro and macroalgae pyrolysis – A review of pyrolysis methods and process parameters. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2019, 142, 104599, doi: 10.1016/j.jaap.2019.04.015.
- Miao, X., Wu, Q. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*. *Journal of Biotechnology* 2004, 110, 85–93, doi: 10.1016/j.jbiotec.2004.01.013.
- Demirbaş, A. Oily products from mosses and algae via pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 2006, 28, 933–940, doi: 10.1080/009083190910389.
- Chen, W., Gong, M., Li, K., Xia, M., Chen, Z., Xiao, H., Fang, Y., Chen, Y., Yang, H., Chen, H. Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis: Chemical reactions between O-containing groups and KOH. *Applied Energy* 2020, 278, 115730, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115730.
- Neme, I., Gonfa, G., Masi, C. Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. *Heliyon* 2022, 8 (12), e11940, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e11940.
- Zhang, H., Yan, Y., Yang, L. Preparation of activated carbon from sawdust by zinc chloride activation. *Adsorption* 2010, 16, 161–166, doi: 10.1007/s10450-010-9214-5.
- Liu, S., Ge, L., Gao, S., Zhuang, L., Zhu, Z., Wang, H. Activated carbon derived from bio-waste hemp hurd and retted hemp hurd for CO₂ adsorption. *Composites Communications* 2017, 5, 27–30, doi: 10.1016/j.coco.2017.06.002.
- Williams, P., T., Reed, A., R. Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2003, 70 (2), 563–577, doi: 10.1016/S0165-2370(03)00026-3.
- Cho, H., J., Baek, K., Jeon, J., K., Park, S., H., Suh, D., J., Park, Y., K. Removal characteristics of copper by marine macro-algae-derived chars. *Chemical Engineering Journal* 2013, 217, 205–211, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.123.
- Staf, M., Zalešáková, K., Kyselová, V., Miklová B., Skoblia S. Zařízení na přípravu a aktivaci biocharu. *Chemické listy* 2019, 113 (1), 48–52.
- Staf, M., Ondrová, B., Šrámek V. Aktivace tuhých zbytků ze vsádkové pyrolýzy odpadních pneumatik. *Paliva* 2022, 14 (3), 105–117, doi: 10.35933/paliva.2022.03.01.
- Staf, M., Šrámek, V., Pohořelý, M. The Preparation of a Carbonaceous Adsorbent via Batch Pyrolysis of Waste Hemp Shives. *Energies* 2023, 16(3), 1202, doi: 10.3390/en16031202.
- Staf, M., Miklová, B., Kyselová, V. The impact of variable carbonation and decarbonation conditions on the CO₂ sorption capacity of CaO-based sorbents. *Chemical Papers* 2019, 73 (12), 3031–3042, doi: 10.1007/s11696-019-00848-0.
- Persson, H., Kantarelis, E., Evangelopoulos, P., Yang, W. Wood-derived acid leaching of biomass for enhanced production of sugars and sugar derivatives during pyrolysis: Influence of acidity and treatment time, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2017, 127, 329–334, doi: 10.1016/j.jaap.2017.07.018.
- ČSN 44 1377 (441377) Tuhá paliva – Stanovení obsahu vody.
- ČSN ISO 562 (441366) Černá uhlí a koks - Stanovení prchavé hořlaviny.
- ČSN ISO 1171 (441378) Tuhá paliva – Stanovení popela.

25. Jiříček, I., Žemlová, T., Macák, J., Janda, V., Viana, M. Hrubý rozbor paliv pomocí termogravimetrie. *Paliva* 2009, 1 (1), 19–22, doi: 10.35933/paliva.2009.01.05.
26. ČSN EN 14918 (83 8214) Tuhá biopaliva – Stanovení spalného tepla a výhřevnosti.
27. Jard, G., Marfaing, H., Carrère, H., Delgenes, J., P., Steyer, J., P., Dumas, C. French Brittany Macroalgae Screening: Composition and Methane Potential for Potential Alternative Sources of Energy and Products. *Bioresource Technology* 2013, 144, 492–498, doi: 10.1016/j.biortech.2013.06.114.
28. Morais, T., Inácio, A., Coutinho, T., Ministro, M., Cotas, J., Pereira, L., Bahcevandziev, K. Seaweed potential in the animal feed: a review. *Journal of Marine Science and Engineering* 2020, 8 (8), 559, doi: 10.3390/jmse8080559.

Summary

Preparation of activated carbon sorbent from highly saline waste phytomass

Marek Staf, Michael Pohořelý

The study presented here solved the problem of very low specific surfaces, which are achieved when using the standard method of physical activation of brown macroalgae (Phaeophyceae) waste. The material consisting of crushed thallus residues from the processing of macroalgae for food purposes contained 14.6% of ash, which consisted mostly of Na, K, Mg and Ca salts. This material was first subjected to slow pyrolysis at a rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ to a final temperature of $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, at which 19% condensate, 40% gas, and 41% solid residue were obtained on a dry basis.

The pyrolysis residue then served as an input raw material for the subsequent activation step. Three alternative activation procedures performed by steam in a vertical fixed-bed reactor were compared. In the first of them, the pyrolysis residue was heated to 800 or $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ in an inert atmosphere (N_2), and at this temperature it was exposed to steam. Under the given activation conditions, which are otherwise fully satisfactory for other types of phytomass and dendromass, the salts present in the sample led to an underdeveloped porous system. It was thus possible to prepare only products with a specific surface area (BET) of a maximum of $15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

In the second procedure, the pyrolysis residue was washed with a larger volume of distilled water and, after filtering under vacuum and drying, was steam activated. After activation, the product inside the reactor was washed with water, removed and then washed again under vacuum. This procedure led to a product with a specific surface area of $400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

In the third activation procedure, the pyrolysis residue was heated to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ in an inert atmosphere and hydrated with steam at this temperature for 30 minutes. This was followed by heating to the final activation temperature and re-dosing of steam. The product obtained was washed with a large volume of distilled water and vacuum filtered. By applying the described method, at an activation temperature of $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ combined with steam dosing for 30 minutes, the highest specific surface area (BET) of $675\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ was achieved, and at the same time the product yields were higher than in the above procedure. If the same procedure used a temperature of $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ combined with only 2 min of steam introduction, a BET surface area of $636\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ was achieved, but the overall yield of activated product increased from 17 to 25% (calculated for the entire process including pyrolysis). This procedure was therefore found to be the good compromise between BET surface area and yield.