



Analiza zmiany składu stałych produktów pirolizy biomasy

Wiesław Ferens

Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny

Katedra Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych

E-mail: wieslaw.ferens@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy analizowano zmiany zachodzące w próbkach biomasy w procesie wolnej pirolizy. Badania prowadzono w warunkach złoża stacjonarnego dla trzech próbek biomasy: zrębków wierzby, łusek słonecznika i odpadu po procesie parzenia kawy, w zakresie temperatur 250-850°C. Przeprowadzono porównawcze badania pirolizy w warunkach TGA z szybkością nagrzewu 10°C/min. Oceniano zmiany składu chemicznego pozostałości po odgazowaniu w zależności od temperatury procesu. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono ilość wydzielanych części lotnych oraz zmiany ilości energii chemicznej zawartej w próbkach. Stwierdzono, że proces pirolizy prowadzi do prawie całkowitego wydzielenia związków wodoru i tlenu z koksów, z tym, że proces wydzielania wodoru jest proporcjonalny do stopnia odgazowania paliwa a proces wydzielania tlenu wyprzedza proces odgazowania. Wydzielanie węgla oraz azotu jest znacznie wolniejsze i prowadzi do wzrostu udziału tych pierwiastków w koksach. Po procesie odgazowania, w pozostałości koksowej pozostaje około 30% energii początkowej.

SŁOWA KLUCZOWE: *biomasa, piroliza*

1. WPROWADZENIE

Obecna polityka klimatyczna, dążąca do ograniczenia emisji CO₂ z gospodarki światowej, prowadzi między innymi do wyeliminowania paliw kopalnych z procesu wytwarzania energii elektrycznej. Paliwa kopalne są zastępowane przez odnawialne źródła energii. Część tych źródeł (energia słoneczna oraz wiatrowa) charakteryzuje się okresowością lub dużą niepewnością dostępności oraz zmiennością w ciągu roku. Obok rozwoju metod akumulacji energii elektrycznej niezbędne jest stosowanie źródeł które zapewnią bezpieczeństwo i stabilność dostaw energii elektrycznej. Istotna może

tu być rola biomasy jako stabilnego źródła energii. Biomasa odpadowa lub z upraw energetycznych może mieć zastosowanie jako surowiec w biogazowniach lub może być spalana w kotłach parowych. Obok energetycznego zastosowania biomasy będzie też istnieć zapotrzebowanie na surowce chemiczne czy paliwa ciekłe obecnie pozyskiwane z paliw kopalnych. Proces pozyskiwana odbywa się na drodze procesów termochemicznych (pirolizy, zgazowania, upłynniania) lub biochemicznych [1–3], które są realizowane w różnych technologiach i dla różnych parametrów procesu [4]. W zależności od sposobu prowadzenia danego procesu występuje inna pozostałość po procesie, która ma zawsze znaczącą wartość opałową, a tym samym jest dostępnym odnawialnym paliwem dla energetyki. Biomasa w odróżnieniu od innych paliw stałych charakteryzuje się niestabilnością w czasie spowodowaną procesami biologicznymi zachodzącymi w paliwie. Dlatego problemem jest składowanie oraz dodatkowo transport z uwagi na małą gęstość energetyczną. Procesy termicznej obróbki pozwalają przewyciężyć te problemy w znacznym zakresie ograniczając procesy biologiczne i zwiększając gęstość energetyczną. Proces pirolizy biomasy jest złożony z powodu złożoności składu samej biomasy. Wśród głównych składników strukturalnych biomasy można wyróżnić ligninę, celulozę i hemicelulozę. Występują one w różnej proporcji w biomacie i odmiennie reagują w czasie rozkładu termicznego [5]. Proces ten zaczyna się w od temperatury około 200°C i trwa do temperatury około 900°C. Hemiceluloza rozkłada się głównie w zakresie temperatur 220–320°C z pozostałością na poziomie około 20% po podgrzaniu do 900°C. Dla celulozy proces rozkładu zaczyna się powyżej 300°C i główny jego przebieg kończy się przy 400°C, z niewielką ilością pozostałości (poniżej 10%). Rozkład ligniny zachodzi w całym przedziale z niewielką szybkością i ten składnik charakteryzuje się najwyższą pozostałością po odgazowaniu sięgającą ponad 45%.

Pomimo szeregu prac poświęconych pirolizie (np. [6]) mało jest prac pokazujących zmiany zachodzące w paliwie w szerokim zakresie temperatur. Często są one ograniczone tylko do temperatury pracy układu lub dotyczą wyłącznie produktów gazowych czy ciekłych [7, 8]. Badania pirolizy są najczęściej prowadzone w zakresie temperatur 350–500°C, w którym wydziela się większość części lotnych. Część badań dotyczy procesu torfikacji [9] i te są prowadzone w niższym zakresie temperatur 250–350°C. W części prac badania ogranicza się do analizy zachowania wybranego składnika strukturalnego (np. ligniny [10]). Najnowsze prace dotyczą między innymi analizy wpływu wstępnych procesów obróbki surowca takich jak wmywanie czy wstępne odgazowanie [11] na ilość i skład produktów pirolizy. W pracy [12] analizowano wpływ warunków pirolizy na zachowanie się związków chloru i potasu, stwierdzono niejednoznaczne zmiany w ilości i formie wydzielanych związków chloru w zależności od szybkości nagrzewu i ilości dodawanych związków chloru do biomasy.

Analiza całego paliwa w pełnym zakresie zmian temperatury pozwoli na lepsze poznanie charakteru tych zmian oraz wybór najlepszej technologii użytkowania danej biomasy. Celem pracy jest określenie zmian zachodzących w paliwie w procesie wolnej pirolizy i wyznaczenie zmian składu chemicznego stałej pozostałości z określeniem ilości energii pozostałej w paliwie.

2. MATERIAŁ BADAWCZY I METODY POMIAROWE

Do badań wytypowano trzy biomasy, które mogą znaleźć zastosowanie w energetyce z uwagi na dostępność: drewno z upraw energetycznych - zrębki wierzby (ozna-

czenie W) oraz dwie biomasy odpadowe: łuski słonecznika (S) i odpad pochodzący z parzenia kawy (K). Z paliw tych otrzymano pozostałości koksowe, które oznaczono przy pomocy kodu paliwa i liczby odpowiadającej temperaturze odgazowania. Pobrane próby paliw wysuszono i rozdrobniono, a następnie zmielono do frakcji poniżej 200 μm . Dla tak przygotowanych prób oznaczono zawartość: wilgoci, popiołu, i części lotnych oraz kaloryczność i skład pierwiastkowy. Oznaczano zawartość pierwiastków węgla, wodoru, siarki i azotu. Zawartość tlenu w paliwach określono z bilansu składników jako element uzupełniający skład paliwa do 100%. Zawartość popiołu wyznaczono w 550°C oraz dodatkowo w 600°C i 815°C.

Przeprowadzono odgazowanie biomas w temperaturze 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 i 850°C. Odgazowanie prowadzono podobnie do procedury oznaczania części lotnych, z tym, że dla każdej z temperatur indywidualnie dobrano czas odgazowania. Czas ten określono na podstawie obserwacji masy próbek po odgazowaniu i obserwacji struktury próbki. Otrzymane pozostałości koksowe poddano tym samym badaniom co paliwa wyjściowe w celu oznaczenia ich składu pierwiastkowego. Ilość popiołu w próbkach określono na podstawie analizy paliwa podstawowego z uwzględnieniem ilości popiołu oznaczonej w temperaturach 600°C i 815°C. Kaloryczność koksov przeliczono na podstawie wzoru [13].

Własności badanych paliw oznaczono zgodnie z odpowiednimi normami dla biomas (PN-EN 14774-2:2010, PN-EN 15148:2010, PN-EN 14775:2010, PN-EN 14918:2010, PN-EN 15104:2011 oraz PN-EN 15289:2011) z zastosowaniem techniki wagowej i analizatorów automatycznych True Spec CHN i S firmy LECO oraz bomby kalorymetrycznej IKA C2000.

Przeprowadzono porównawcze badania odgazowania w atmosferze azotu z zastosowaniem analizatora TGA – Setaram SETSYS Evolution1750CS. Badania te przeprowadzono dwuetapowo – w pierwszym etapie próbka była wygrzewana przez 30 min. w temperaturze ok. 110°C w celu usunięcia wilgoci z próbki, a następnie odgazowywana z prędkością 10°C/min do temperatury 900°C i wytrzymana w tej temperaturze przez 30 min. Rejestrowano ubytek masy próbki w czasie procesu.

3. WYNIKI BADAŃ

W tabeli 1 zestawiono wyniki analizy technicznej i elementarnej badanych paliw. Paliwa te charakteryzują się typową dla biomas wysoką zawartością części lotnych sięgającą 80% w stanie suchym i stosunkowo niską zawartością popiołu. Udział węgla i wodoru w paliwach jest na podobnym poziomie, występują wyraźne różnice w zawartości azotu. Z większą zawartością węgla i wodoru w paliwach związana jest wyższa kaloryczność próbek K i S w stosunku do próbki W. W badanych paliwach występuje

Tabela 1: Wyniki analizy technicznej i analizy elementarnej dla badanych paliw w stanie suchym. Zawartość popiołu określono w temperaturze 550°C, 600°C i 815°C

Ozn.	W	A ⁵⁵⁰	A ⁶⁰⁰	A ⁸¹⁵	V	C	H	N	S	O	HHV
-	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	MJ/kg
K	8,22	1,25	1,17	1,09	82,0	52,4	6,78	2,21	0,19	37,2	21,70
W	7,05	3,05	2,42	2,23	78,6	50,1	5,95	0,73	0,10	40,1	18,75
S	5,88	5,04	4,83	4,38	78,2	51,4	6,45	1,80	0,22	35,1	20,05

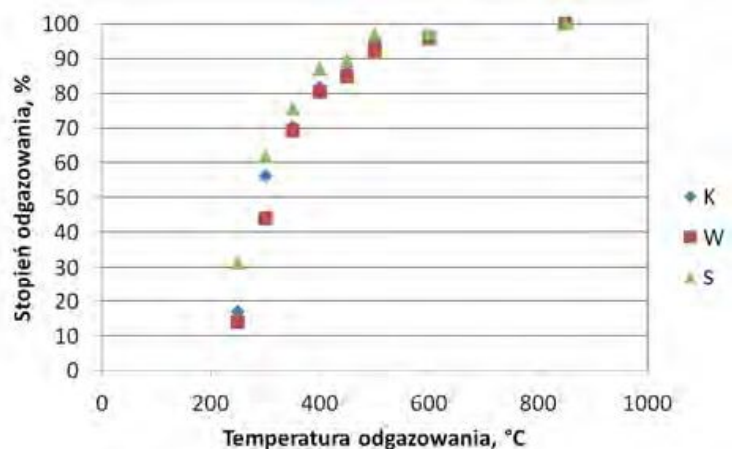
niewielka ilość siarki (poniżej 0,25%). Tabela 1 zawiera również oznaczone zawartości popiołu dla trzech temperatur 550, 600 i 815°C. Porównanie tych wartości pokazuje, że w zakresie temperatury 550-815°C ilość oznaczonego popiołu może się zmieniać nawet o 20%. Dlatego w czasie analizy koksów w temperaturze powyżej 550°C należy uwzględnić zmieniającą się ilość popiołu wynikającą z częściowego wydzielania, w fazie gazowej, składników substancji mineralnej paliw.

Tabela 2: Wyniki stopnia odgazowania, zawartości popiołu, analizy elementarnej oraz zmian kaloryczności dla otrzymanych koksów w stanie suchym

Ozn.	DV	SV	A	C	H	N	S	O	HHVwzgl
-	%	%	%	%	%	%	%	%	-
K250	13,9	17,0	1,46	56,5	6,35	2,57	0,18	32,9	1,06
K300	46,1	56,2	2,33	69,3	5,63	3,72	0,19	18,8	1,29
K350	57,6	70,2	2,95	74,3	5,22	4,27	0,18	13,1	1,38
K400	66,8	81,5	3,78	76,5	4,59	4,68	0,18	10,3	1,39
K450	71,9	87,7	4,46	79,1	4,23	4,83	0,19	7,29	1,42
K500	77,6	94,6	5,60	80,1	3,59	4,78	0,17	5,86	1,41
K600	79,3	96,7	5,66	83,2	2,85	4,67	0,18	3,44	1,43
K850	82,0	100	6,06	86,5	1,28	4,24	0,16	1,76	1,39
W250	10,9	13,8	3,04	52,8	5,58	0,81	0,14	37,3	1,04
W300	34,5	43,8	3,42	60,4	5,30	1,02	0,13	28,5	1,20
W350	54,4	69,2	4,65	70,5	4,49	1,33	0,12	16,9	1,40
W400	63,1	80,3	6,67	72,9	3,95	1,52	0,14	13,2	1,42
W450	66,6	84,7	8,26	74,5	3,67	1,80	0,12	10,8	1,45
W500	72,5	92,2	9,11	77,2	3,34	1,83	0,13	7,55	1,49
W600	75,3	95,8	9,95	80,6	2,85	1,53	0,12	5,07	1,53
W850	78,6	100	9,82	84,1	1,35	1,57	0,13	2,41	1,51
S250	24,4	31,3	5,04	57,7	5,86	2,31	0,21	27,3	1,11
S300	48,3	61,8	6,67	63,1	5,74	2,68	0,21	18,5	1,23
S350	59,0	75,5	9,73	67,8	4,85	3,17	0,20	11,7	1,29
S400	68,0	87,0	12,3	69,7	4,55	3,05	0,22	6,75	1,33
S450	69,8	89,4	15,7	70,6	4,10	3,57	0,21	4,82	1,33
S500	75,7	96,8	16,7	70,8	3,23	3,32	0,19	1,77	1,29
S600	76,1	97,4	20,7	72,3	2,44	2,98	0,20	1,82	1,27
S850	78,2	100	20,3	73,7	1,05	2,96	0,18	2,05	1,20

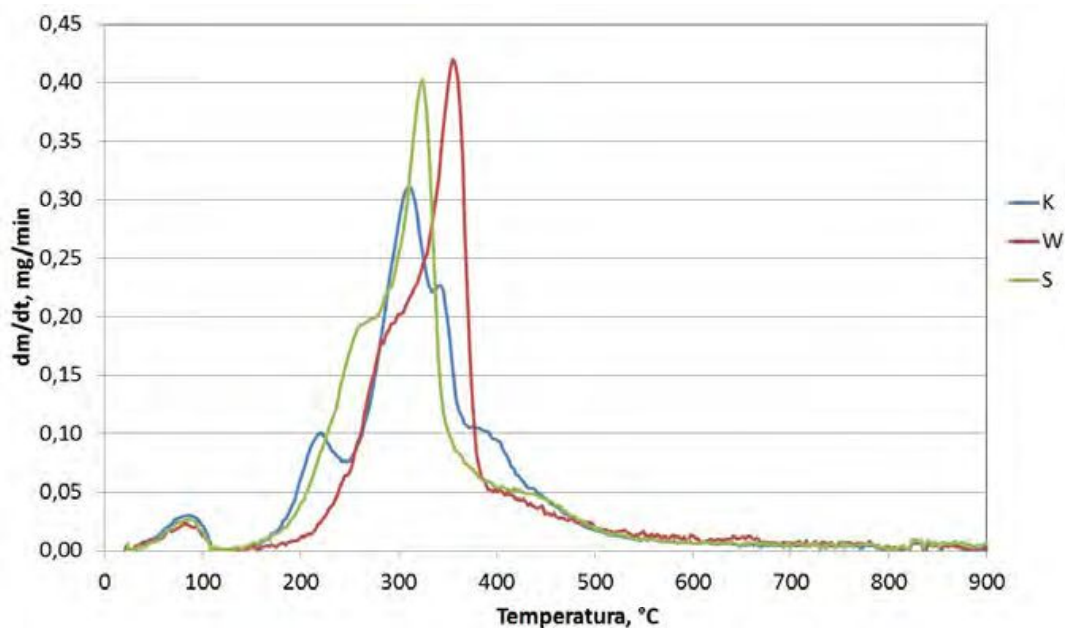
W tabeli 2 zestawiono wyniki oznaczeń dla otrzymanych koksów przeliczone na stan suchy. Dla każdego z koksów podano ilość wydzielonych części lotnych z paliwa surowego (DV) oraz stopień odgazowania (SV) definiowany jako procent wydzielonych części lotnych do wszystkich dostępnych części lotnych w danym paliwie. Zamieszczono również oszacowane ciepło spalania koksów odniesione do ciepła spalania paliwa (HHVwzgl). Ze wzrostem temperatury odgazowania obserwowana jest zmiana składu badanych koksów. Obniża się wyraźnie zawartość tlenu, rośnie zawartość popiołu i węgla. Maleje również zawartość wodoru, z tym, że proces ten nie zachodzi tak szybko jak w przypadku tlenu. Na przykład dla 30% stopnia odgazowania (około 350°C) zawartość wodoru zmniejsza się w stosunku do paliwa wyjściowego o około 20-25% natomiast tlenu o około 60-70%. Zawartość azotu w początkowym etapie zwiększa się i jest blisko dwukrotnie wyższa niż w paliwie wyjściowym. Również kaloryczność koksów rośnie do wartości około 1,5 raza wyższej niż paliwa wyjściowego. Dla najwyższych stopni odgazowania kaloryczność obniża się z powodu wydzielania pierwiastków palnych (głównie wodoru), co nie jest kompensowane przez wzrost zawartości węgla.

Zawartość siarki w koksach jest niewielka i obserwowane zmiany są mniejsze niż wartość niepewności oznaczeń wzorca (0,07%). Dlatego zmiany ilości siarki nie będą dalej analizowane.



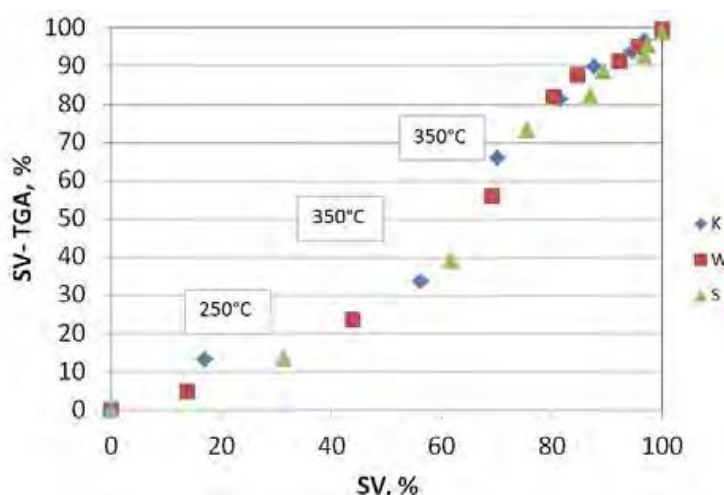
Rys. 1: Zmiany stopnia odgazowania badanych paliw w zależności od temperatury odgazowania

Na rysunku 1 pokazano zmiany stopnia odgazowania badanych paliw (SV) w zależności od temperatury prowadzonego procesu. Proces wydzielania części lotnych przebiega do temperatury ok. 500°C, gdzie dla wszystkich paliw odgazowaniu uległo już ponad 92% części lotnych. Wyraźne różnice w stopniu odgazowania są obserwowane w temperaturze poniżej 500°C, co jest spowodowane różnym składem strukturalnym paliw, a tym samym, proces odgazowania poszczególnych paliw przebiega inaczej. Do tej temperatury kończy się odgazowania celulozy i hemicelulozy. Dla najwyższych temperatur zachodzi powolny, końcowy etap procesu odgazowania ligniny, który dla każdego z badanych paliw przebiega podobnie.



Rys. 2: Szybkość odgazowania badanych paliw w warunkach TGA w zależności od temperatury odgazowania

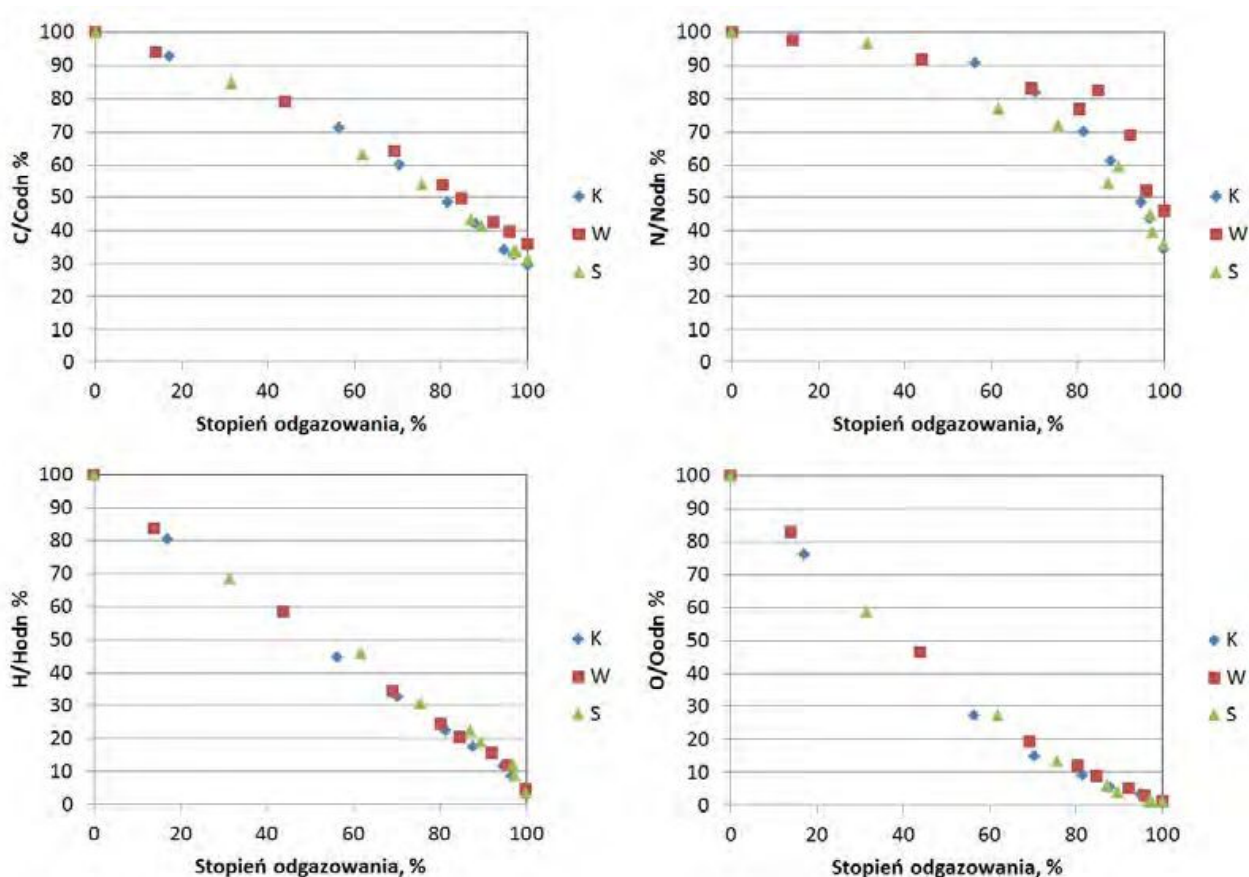
Analizowano proces odgazowania w warunkach TGA w atmosferze azotu z prędkością nagrzewania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Zmiany szybkości odgazowania dla badanych paliw zestawiono na rysunku 2. Pierwszy wspólny pik na krzywych odgazowania odpowiada odparowaniu wilgoci z próbek. Kolejne są związane z rozkładem termicznym poszczególnych składników strukturalnych. W zakresie $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$ zachodzi główna część procesu odgazowania, z tym, że początkowo największe ubytki masy są obserwowane dla próbki K. W temperaturze około 250°C największa szybkość odgazowania obserwowana jest dla próbki S i to paliwo jako pierwsze ulega rozkładowi. Po przekroczeniu temperatury 350°C proces odgazowania gwałtownie się kończy i od około 450°C dla wszystkich paliw odgazowanie odbywa się z podobną szybkością. Zestawienie stopnia odgazowania w warunkach TGA i złoża stacjonarnego pokazano na rysunku 3. Porównanie stopnia odgazowania w obu przypadkach pokazuje, że proces ten w warunkach stałego nagrzewania (TGA) jest opóźniony (tzn. zachodzi w wyższej temperaturze) w stosunku do warunków ze stałą temperaturą (złoże stacjonarne). Jest to spowodowane skończoną szybkością nagrzewania próbki paliwa i pewnym opóźnieniem, tym większym, im niższa jest temperatura procesu. Zmiany w próbkach w obu procesach zachodzą w podobnej kolejności, co sugeruje, że w warunkach TGA i złoża stacjonarnego proces przebiega podobnie.



Rys. 3: Zmiany stopnia odgazowania badanych paliw w warunkach złoża stacjonarnego i TGA

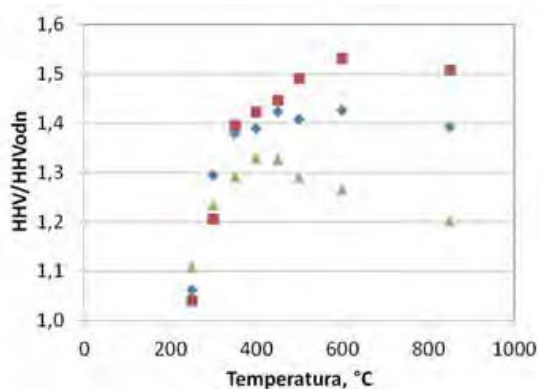
W celu określenia szybkości wydzielania poszczególnych pierwiastków w procesie odgazowania obliczono ilość danego pierwiastka (X) pozostałego w koksie w stosunku do początkowej ilości zawartej w paliwie (X_{odn}). Tak określony procent X/X_{odn} zestawiono ze stopniem odgazowania dla poszczególnych paliw i pokazano na rys. 4.

Dla czterech analizowanych pierwiastków C, H, N i O występuje obniżenie ilości danego składnika, co jest wynikiem wydzielania części lotnych. Ubytek ten odbywa się z różną intensywnością. Dla węgla i azotu ubytek ten jest wolniejszy od stopnia odgazowania, z tym, że azot w początkowej fazie odgazowania praktycznie się nie wydzielą. Nawet po odgazowaniu 70% wszystkich części lotnych nadal pozostaje ponad 80% początkowej zawartości azotu w koksie. Dla węgla ubytek ten jest proporcjonalny do stopnia odgazowania. Na końcu procesu pozostaje jeszcze około 30-35% początkowej zawartości węgla pierwiastkowego. Węgiel jest głównym składnikiem koksu. Ubytek wodoru jest proporcjonalny do stopnia odgazowania paliwa, natomiast w przypadku tlenu można zaobserwować większe zmiany niż te odpowiadające ilości odgazowanej

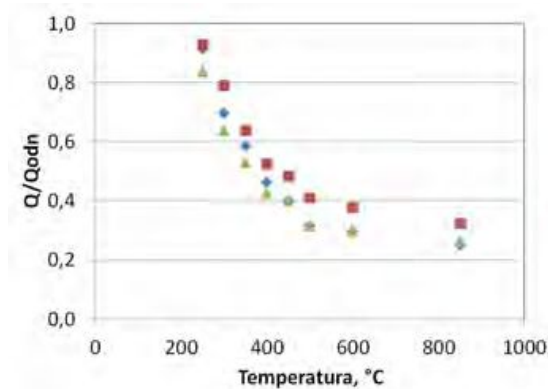


Rys. 4: Zmiany ilości węgla, azotu, wodoru i tlenu w koksach odniesione do wielkości początkowych w paliwie w zależności od temperatury odgazowania

substancji. Takie zmiany w udziałach pierwiastków przenoszą się na ilość energii, która pozostaje w koksach. Na rysunku 5 zestawiono ciepło spalania otrzymanych stałych produktów odgazowania odniesione do ciepła spalania paliwa wyjściowego. Kaloryczność paliwa wzrasta ze wzrostem zawartości ilości węgla i wodoru (ilość siarki w biomasach jest pomijalna), maleje ze wzrostem wilgoci, popiołu oraz ilości azotu i tlenu w paliwach. Istotną rolę odgrywa tu tlen, którego udział w biomasach przekracza 35%. Tlen spełnia tu podwójną rolę. Jest balastem, a jednocześnie jego obecność w wiąża-



Rys. 5: Zmiany względne ciepła spalania otrzymanych koksów w zależności od temperatury odgazowania



Rys. 6: Ilość ciepła uzyskana ze spalania koksów odniesiona do paliw wyjściowych w zależności od temperatury odgazowania

niach z wodorem i węglem obniża ilość dostępnej energii chemicznej dla tych pierwiastków. Wraz z procesem odgazowania występuje oderwanie grup tlenowych i związków zawierających tlen a rośnie udział związków o niskiej zawartości tlenu. Proces zwiększania ciepła spalania pozostałości koksowej postępuje do momentu odgazowania około 90% części lotnych kiedy następuje gwałtowny spadek zawartości wodoru z około 50% wartości początkowej do około 10-15%. Na rysunku 6 pokazano zmiany ilości energii dostępnej z pozostałością po odgazowaniu w stosunku do energii zawartej w paliwie. Ubytek przekraczający 70% jest wynikiem wydzielania się związków palnych z paliwa w procesie odgazowania. Spadek ten jest znaczny nawet w początkowym procesie i sięga 10% dla 250°C i ponad 50% po przekroczeniu 400°C.

4. PODSUMOWANIE

Badania trzech biomas w procesie pirolizy w zakresie temperatur 250-850°C pokazały duże zróżnicowanie składu otrzymanych koksów i ich kaloryczności. Na podstawie otrzymanych wyników analizy technicznej i elementarnej stwierdzono, że proces pirolizy prowadzi do prawie całkowitego wydzielenia związków wodoru i tlenu z koksów z tym że proces wydzielania wodoru jest proporcjonalny do stopnia odgazowania paliwa a wydzielanie tlenu wyprzedza odgazowanie. Wydzielanie węgla i azotu jest znacznie wolniejsze i prowadzi do wzrostu udziału tych pierwiastków w koksach. Z procesem odgazowania ubywa ilość energii chemicznej w biomacie. Po odgazowaniu w 850°C ilość energii obniża się do około 30% wielkości pierwotnej.

LITERATURA

- [1] Demirbas A., *Progress and recent trends in biofuels*, Progress in Energy and Combustion Science **33**, 1–18, 2007.
- [2] Bridgwater A.V., *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*, Chemical Engineering Journal **91**, 87-102, 2003.
- [3] Naik S.N., Goud V.V., Rout P.K., Dalai A.K., *Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **14**, 578–597, 2010.
- [4] Zhang L., Xu C., Champagne P., *Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass*, Energy Conversion and Management **51**, 969–982, 2010.
- [5] Yang H., Yan R., Chen H., Lee DH., Zheng C., *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*, Fuel **86**, 1781–1788, 2007.
- [6] Yaman S., *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*, Energy Conversion and Management **45**, 651–671, 2004.
- [7] Parascanu M.M., Sandoval-Salas F., Soreanu G., Valverde J.L., Sanchez-Silva L., *Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **71**, 509-522, 2017.
- [8] Williams P.T., Nugranad N., *Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks*, Energy **25**, 493–513, 2000.
- [9] van der Stelt M.J.C., Gerhauser H., Kiel J.H.A., Ptasinski K.J., *Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review*, Biomass and Bioenergy **35**, 3748 – 3762, 2011.
- [10] Sharma R.K., Wooten J.B., Baliga V.L., Lin X., Chan W.G., Hajaligol M.R., *Characterization of chars from pyrolysis of lignin*, Fuel **83**, 1469–1482, 2004.

- [11] Chen D., Mei J., Li H., Li Y., Lu M., Ma T., Ma Z., *Combined pretreatment with torrefaction and washing using torrefaction liquid products to yield upgraded biomass and pyrolysis products*, *Biore-source Technology* **228**, 62-68, 2017.
- [12] Wang Y., Wu H., Sárossy Z., Dong C., Glarborg P., *Release and transformation of chlorine and potassium during pyrolysis of KCl doped biomass*, *Fuel* **197**, 422–432, 2017.
- [13] Neavel R.C, Smith S.E., Hippo E.J., Miller R.J., *Interrelationships between coal compositional parameters*, *Fuel* **67**, 312–320, 1986.