

Paweł KAZIMIERSKI^{1,2}, Dariusz KARDAŚ¹

e-mail: pkazimierski@imp.gda.pl

¹ Zakład Energii Odnawialnych, Instytut Maszyn Przepływowych im. Roberta Szwalskiego PAN, Gdańsk² Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Wpływ temperatury na bilans węgla, wodoru oraz azotu w produktach pirolizy odpadowych zrębek brzożowych

Wstęp

Piroliza jest beztlenowym endotermicznym procesem rozkładu pod wpływem wysokiej temperatury. Proces ten stosuje się w celu otrzymania substancji chemicznych lub konwersji paliw. W wyniku beztlenowego rozkładu drewna otrzymuje się produkty zgrupowane w trzech stanach skupienia: stałym, ciekłym oraz gazowym [Kardaś i in., 2014]. Udziały poszczególnych produktów pirolizy mogą być modyfikowane poprzez zmianę parametrów prowadzenia procesu. Do kluczowych parametrów, które mają wpływ na otrzymane frakcje należą [Akhtar i Amin, 2012]: temperatura prowadzenia procesu, przepływ gazu inertnego przez reaktor, szybkość nagrzewania oraz ciśnienie w reaktorze. Zeng i in. [2015], którzy prowadzili pirolizę w zakresie temperatur 600–2000°C stwierdził, że temperatura prowadzenia procesu ma bardzo duży wpływ na skład produktów pirolizy. Wraz ze wzrostem temperatury w zakresie temperatur od 600 do 1000°C uzyskali 2,5-krotnie większą ilość gazu pirolitycznego. Maksymalny uzysk gazu wiązał się ze zmniejszeniem się udziału frakcji ciekłej z 70,7% do 50,9% masy. Ilość karbonizatu opisuje [Di Blasi, 2009]; w temperaturach przekraczających 600°C ilość produktu stałego nie zmienia się z dalszym wzrostem temperatury, a do temperatury 600°C zależy głównie od szybkości nagrzewania próbki. Dla pirolizy szybkiej frakcja stała stanowi 5±20 %, zaś dla pirolizy wolnej 10±30%. Wpływ temperatury na uzysk frakcji ciekłej badał także [Bridgwater i in., 1999]. W pracy przedstawił wyniki badań numerycznych pirolizy biomasy. Wyznaczył zakres temperatur od 400–550°C jako przedział o rosnącym udziale frakcji ciekłej wraz z temperaturą. Udział frakcji ciekłej po przekroczeniu 550°C zmniejszał się wraz z temperaturą.

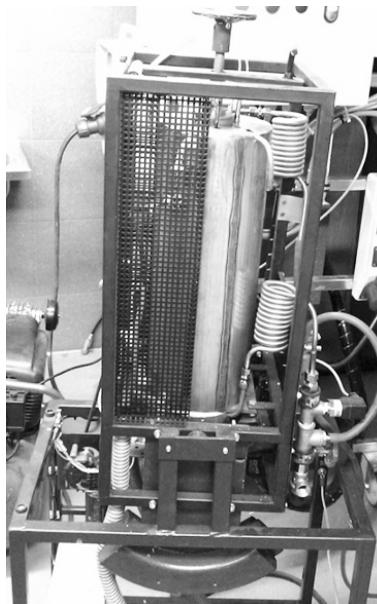
Ciekle produkty pirolizy składają się z frakcji wodnej oraz frakcji organicznej (biooleju). Frakcja wodna zawiera około 90% wody pochodzącej z dehydratacji biomasy oraz wilgoci zawartej w substracie [Antonakou i in., 2006]. Pozostałą część stanowią rozpuszczone w wodzie substancje organiczne, takie jak kwas octowy, kwas mrówkowy oraz w mniejszym stopniu fenole, ketony, alkohole oraz aldehydy [Wei i in., 2006; Mohan i in., 2006]. Frakcja wodna z powodzeniem może być rozdzielona w celu otrzymania odczynników chemicznych [Zhang i in., 2005]. Wpływ temperatury na udział frakcji wodnej w produktach pirolizy zaprezentowano w pracy [Yorgun i Yildiz, 2015]. Badania prowadzono w temperaturach 350°C i 400°C, a uzyski frakcji wodnej wynosiły odpowiednio 19,9% oraz 21,1%.

Celem pracy było zbadanie wpływu temperatury na udział poszczególnych frakcji produktów podczas pirolizy biomasy drzewnej.

Badania doświadczalne

Aparatura

Badania pirolizy wykonano w wysokotemperaturowym reaktorze do pirolizy ŚMIGŁY (Rys. 1.). Komora reaktora ma kształt walca o średnicy wewnętrznej 98 mm. Aktywna część komory reaktora znajdująca się w jego środkowej części, owinięta jest wzbudnikiem grzania indukcyjnego oraz izolacją termiczną. Górną część stanowi komora dystansowa z zaworem załadunku reaktora. Poniżej części aktywnej reaktora znajduje się komora dystansowa z zaworem rezyjnym. Reaktor ŚMIGŁY, przeznaczony jest do prowadzenia pirolizy w temperaturze do 950°C. Układ upustowy wyposażony jest w chłodnice powietrzne w celu schłodzenia odprowadzanych gazów. Strumień gazu pirolitycznego powstający w reaktorze przepuszczany



Rys. 1. Reaktor do pirolizy ŚMIGŁY

był przez układ pięciu płuczek. Pierwsza płuczka znajdowała się w temperaturze pokojowej i była wypełniona izopropanolem. Kolejne cztery płuczki znajdowały się w kriostacie w temperaturze -20°C, dwie wypełnione izopropanolem, ostatnie 2 płuczki – bez wypełnienia.

Metodyka

Gaz pirolityczny analizowano z wykorzystaniem chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu SRI z detektorem ciepło przewodnościowym.

W gazie analizowano zawartość CO, CO₂, H₂ oraz CH₄. Niska temperatura w jakiej utrzymywane były płuczki służyła skropleniu niskowrzących

składników frakcji ciekłej oraz zabezpieczeniu izopropanolu przed odparowaniem z płuczek.

Po eksperymencie zawartość wszystkich płuczek była zlewana do kolby, płuczki były myte w izopropanolu, a popłuczyny dolewane do kolby, następnie kolbę uzupełniano świeżym izopropanolem do uzyskania sumarycznej objętości 1 dm³. Procedurę tą zastosowano do wszystkich eksperymentów. Następnie pobierano próbkę cieczy i oznaczano w niej zawartość wody przy użyciu titratora Carla Fischera. Kolejną próbkę cieczy umieszczano w wytarowanej parownicze, ponownie ważono i pozostawiano pod wyciągiem do czasu odparowania izopropanolu, wody oraz frakcji niskowrzącej. Otrzymaną w ten sposób frakcję ważono. Frakcja ta jest określana w pracy jako smoły ciężkie. Oznaczano ciepło spalania nieodparowanych smół oraz zawartość C, H, N. Po wystygnięciu reaktora wyciągano karbonizat. Frakcja stała była ważona oraz oznaczano jej ciepło spalania.

Ilościowy skład frakcji niskowrzącej oznaczono chromatograficznie za pomocą GC-MS (*Gas Chromatography – Mass Spectrometry*), a frakcji gazowej za pomocą GC-TCD (*Gas Chromatograph with Thermal Conductivity Detector*), a jej wartość opałowa została wyliczona ze składu gazu pirolitycznego.

Materiały

Surowcem użytym w badaniach były odpadowe zrębki brzożowe. Materiał ten jest powszechnie występującym produktem ubocznym gospodarki leśnej. Wyniki analizy technicznej i elementarnej biomasy przedstawiono w tab. 1. Zawartość tlenu obliczono po oznaczeniu C, H, N oraz popiołu jako pozostałą część masy.

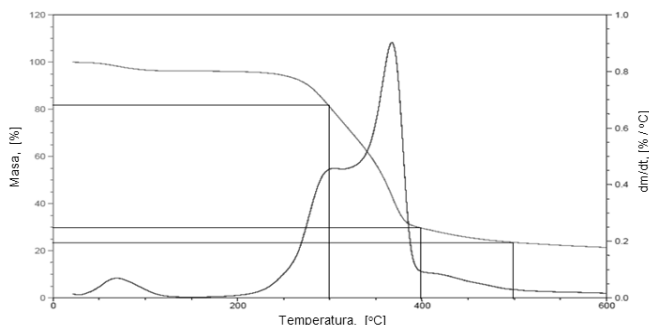
Wyniki i dyskusja

W celu zaplanowania eksperymentów w reaktorze pirolitycznym przeprowadzono wstępne eksperymenty w termogravimetrze.

Tab. 1. Analiza techniczna i elementarna zrębek brzoazowych w stanie roboczym

Parametr:	Wartość
Ciepło spalania, [MJ/kg]	17,37
Popiół, [%]	2,3
Węgiel, [%]	48,81
Tlen, [%]	42,6
Wodór, [%]	5,85
Azot, [%]	0,43

Szybkość nagrzewania próbki w termogravimetrze była stała i wynosiła 15°C/min. Na rys. 2. przedstawiono wykres termogravimetryczny analizowanego drewna.

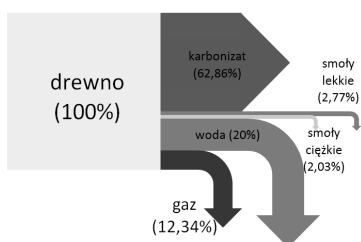


Rys. 2. Wykres pirolizy drewna brzoazowego w termogravimetrze

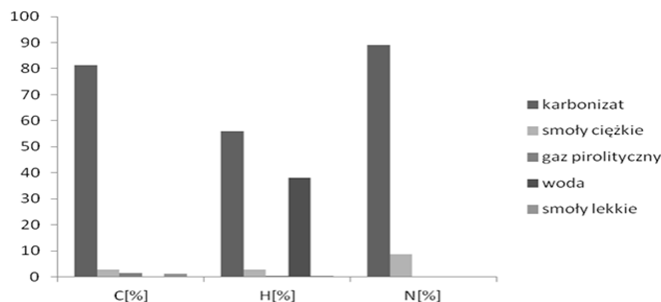
Na podstawie pochodnej zależności masy od temperatury stwierdzono, że najwyższa intensywność odgazowania drewna przypada na około 370°C. Z kolei na wykresie zależności masy próbki od temperatury zrzutowano punkty odpowiadające pozostałości stałej w temperaturach, w których prowadzone były eksperymenty w reaktorze pirolitycznym. Dla temperatur 300, 400 i 500°C pozostałość stała wynosiła kolejno 82, 29 oraz 23%. Największa intensywność odgazowania wynosiła 0,9% masy/°C i wystąpiła dla temperatury 370°C.

Piroliza do 300°C

W wyniku pirolizy zrębków brzoazowych w temperaturze do 300°C otrzymano 5 frakcji produktów. Udziały poszczególnych frakcji zaprezentowano na rys. 3. Głównym otrzymanym produktem był karbonizat stanowiący 62,86% masy produktów o zawartości 63,07% węgla. Karbonizat zawierał ponad 81% masy węgla elementarnego zawartego w drewnie przed procesem. We frakcji stałej znajdowała się większa część azotu z drewna (89%) oraz 55% wodoru. Pozostały azot przeszedł w większości do smół ciężkich (8,58%). Dużą część wodoru znajdującego się w drewnie stanowił wodór z wody stanowiącej wilgoć skroploną wraz z frakcją ciekłą (38%). Otrzymana frakcja stała charakteryzowała się ciepłem spalania nieznacznie wyższym od ciepła spalania drewna (17,37MJ/kg) użytego do eksperymentów i wynoszącym 18,84 MJ/kg. Oznaczenie wody w produktach wykazało 20 gramów wody ze 100 gramowej próbki drewna. Ilość smół uzyskanych w eksperymencie była niska, i wynosiła dla smół lekkich oraz ciężkich kolejno 2 i 3 %. Na rys. 4 zaprezentowano rozkład poszczególnych składników elementarnych (C, H, N) w produktach pirolizy.



Rys. 3. Udział poszczególnych frakcji w produktach pirolizy do temperatury 300°C

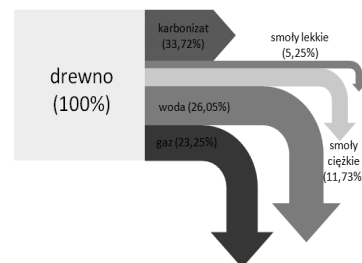


Rys. 4. Udział węgla, wodoru oraz azotu w produktach pirolizy w 300°C

Głównymi palnymi składnikami gazu pirolitycznego jest wodór, tlenek węgla oraz metan. W eksperymentach prowadzonych do temperatury 300°C uzyskano małą zawartość gazów palnych. Średnia wartość opałowa gazu pirolitycznego wyniosła 1,57 MJ/Nm³

Piroliza do 400°C

W serii eksperymentalnej do 400°C udział karbonizatu zmniejszył się w stosunku do niższej temperatury i stanowił 34% masy produktów. Jednakże zawartość węgla w karbonizacie wzrosła do 78%. We frakcji stałej znalazło się 54% węgla z substratu. W mniejszym stopniu węgiel pierwiastkowy zgromadzony był w smołach ciężkich (16,3%) oraz gazie pirolitycznym (10%). Kosztem mniejszej ilości pozostałości stałej zwiększył się udział pozostałych frakcji. Połowa (49,3%) wodoru zawartego w paliwie po eksperymencie znajduje się w wodzie. Zawartość wody oznaczono titratorem *Carla Fischera* i przeliczono na masę wodoru. Wodór w karbonizacie i smołach ciężkich rozłożył się po równo i jego zawartość wynosiła odpowiednio 17,8% i 17,3%. Azot podobnie jak w eksperymencie do 300°C skoncentrowany był głównie w karbonizacie, w którym skoncentrowane było 78,4% azotu z paliwa. Udział mas poszczególnych frakcji w produktach pirolizy zaprezentowano na rys. 5.

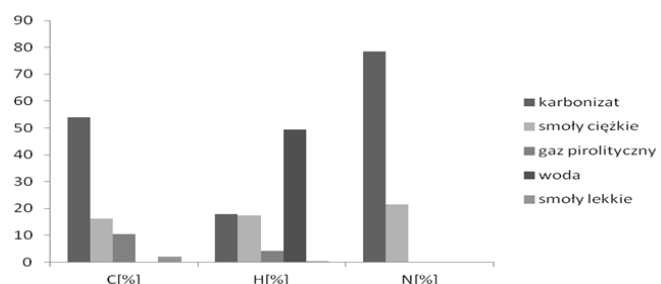


Rys. 5. Udział poszczególnych frakcji w produktach pirolizy do temperatury 400°C

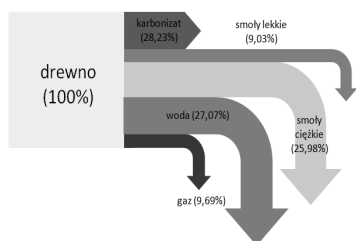
Udział węgla, wodoru oraz azotu w produktach pirolizy przedstawiono na rys. 6. W badaniach prowadzonych do 400°C otrzymano ponad 30% gazów palnych. Główny gazem palnym był tlenek węgla. Średnia wartość opałowa mieszaniny gazowej wyniosła 4,23 MJ/Nm³.

Piroliza do 500°C

Piroliza prowadzona do 500°C dała małą ilość frakcji stałej (28%) o dużej zawartości węgla, oraz dużą ilość frakcji ciekłej (Rys.7). Frakcja stała składała się głównie z węgla stanowiącego



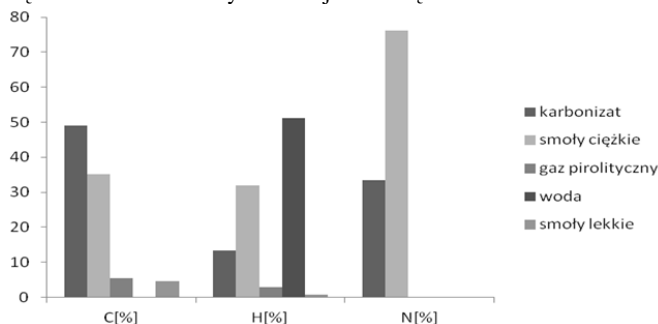
Rys. 6. Udział węgla, wodoru oraz azotu w produktach pirolizy w 400°C



Rys. 7. Udział poszczególnych frakcji w produktach pirolizy do temperatury 500°C

85% jej masy i zawierała 48,95% masy węgla z biomasy. Węgiel w znacznym stopniu trafił także do smół ciężkich (35%) oraz w mniejszym stopniu do gazu pirolitycznego i ciekłej frakcji niskowrzącej (po około 5%).

Łączny uzysk produktów ciekłych wynosił 62%. Głównym składnikiem frakcji ciekłej była woda stanowiąca 27% łącznej masy produktów, smoły ciężkie 26% oraz smoły lekkie 9%. 50% wodoru z biomasy znajdowało się po procesie w wodzie, podobnie jak w eksperymencie do 400°C. Kolejne 32% wodoru z paliwa znajdowało się w smolach ciężkich. Karbonizat zawierał jedynie 13% wodoru z paliwa. Większość azotu z biomasy znalazła się w smolach ciężkich 76%. Pozostały azot znajdował się w karbonizacie.



Rys. 8. Udział węgla, wodoru i azotu w produktach pirolizy w 500°C

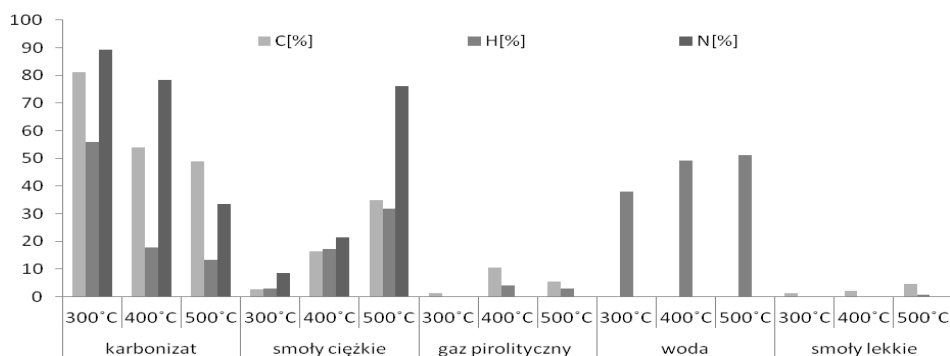
Eksperymenty prowadzone do 500°C charakteryzowały się użyciem dużej ilości wodoru. Średnia wartość opałowa gazu pirolitycznego dla tej serii pomiarowej wyniosła 5,26 MJ/Nm³.

Podsumowanie i wnioski

Udział poszczególnych frakcji produktów podczas pirolizy biomasy drzewnej zmieniał się wraz z temperaturą. Wyraźnie widoczna była tendencja do otrzymywania większej ilości frakcji ciekłej i mniejszej ilości karbonizatu wraz ze wzrostem temperatury.

Zmieniał się także skład pierwiastkowy produktów pirolizy. Karbonizat otrzymywany w wyższych temperaturach charakteryzował się większą zawartością węgla oraz mniejszą zawartością wodoru.

Wartość opałowa gazu pirolitycznego wzrastała wraz z temperaturą jego otrzymania, zwiększał się także udział wodoru oraz metanu w mieszaninie gazowej.



Rys. 9. Udział węgla, wodoru i azotu w produktach pirolizy prowadzonej do 300, 400 i 500°C

W niższych temperaturach większość węgla znajdującego się w drewnie po procesie skoncentrowane było w karbonizacie, w wyższych temperaturach udział węgla się zmniejszał. Wraz ze wzrostem temperatury coraz więcej węgla przechodziło do smół ciężkich, gazu oraz niskowrzącej frakcji ciekłej.

Wraz ze wzrostem temperatury spadała koncentracja azotu w karbonizacie; pierwiastek ten w coraz większym stopniu przechodził do smół ciężkich.

Duża część wodoru niezależnie od temperatury znajdowała się w wodzie (od 38% dla 300°C do 51% dla 500°C). Pozostały wodor początkowo skoncentrowany był głównie w karbonizacie.

Wraz ze wzrostem temperatury całkowita masa wodoru w karbonizacie malała, rosła zaś masa wodoru znajdującego się w smolach ciężkich. Na rys. 9 przedstawiono rozkład masowy poszczególnych pierwiastków w produktach pirolizy prowadzonych w różnych temperaturach.

Zbadanie wpływu temperatury na udział poszczególnych frakcji produktów podczas pirolizy biomasy może znaleźć zastosowanie zarówno w konstrukcji reaktorów do pirolizy jak i w modelowaniu procesów pirolizy oraz zgazowania.

LITERATURA

- Akhtar J., Amin N.S., (2012). A review on operating parameters for optimum liquid in biomass pyrolysis. *Ren. Sust. Energy Rev.*, 16, 5101-5109. DOI: 10.1016/j.rser.2012.05.033
- Antonakou E., Lappas A., Nilsen M.H., Bouzga A., Stöcker M., (2006). Evaluation of various types of AL-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. *Fuel*, 85, 2202-2212. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.03.021
- Bridgwater A.V., Meier D., Radlein D., (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Org. Geochem.*, 30, 1479-1493. DOI: 10.1016/S0146-6380(99)00120-5
- Di Blasi C., (2009). Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Prog. Energy Comb. Sci.*, 35, 121-140. DOI: 10.1016/j.peccs.2008.08.001
- Kardaś D., Kluska J., Klein M., Kazimierski P., Heda Ł., (2014). *Teoretyczne i eksperymentalne aspekty pirolizy biomasy i odpadów*. Wyd. UWM, Olsztyn
- Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuel*, 20, 848-889. DOI: 10.1021/ef0502397
- Wei L., Xu S., Zhang L., Zhang H., Liu C., Zhu H., Liu S., (2006). Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel Proc. Technol.*, 87, 863-871. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.06.002
- Yorgun S., Yıldız D., (2015). Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 114, 68-78. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.05.003
- Zeng K., Flamant G., Gauthier D., Guillot E., (2015). Solar pyrolysis of wood in a lab-scale solar reactor: influence of temperature and sweep gas flow rate on products distribution. *Energy Pro.*, 69, 1849-1858. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.03.163
- Zhang S., Yan Y., Li T., Ren Z., (2005). Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Biores. Technol.*, 25, 235-255. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.06.015