

POLITYKA ENERGETYCZNA – ENERGY POLICY JOURNAL 2014 & Tom 17 & Zeszyt 4 & 137–146 ISSN 1429-6675

Marcin KRATOFIL*, Robert ZARZYCKI**, Rafał KOBYŁECKI**, Zbigniew BIS***

Badania procesu toryfikacji biomasy

STRESZCZENIE. W pracy przedstawiono wyniki badań toryfikacji wybranych próbek biomasy, istotnych z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania w warunkach polskich. Badania obróbki termicznej próbek przeprowadzono w różnych temperaturach, analizując wpływ warunków termicznych na proces suszenia i toryfikacji oraz na skład biomasy, w tym zawartość części lotnych, fixed carbonu, pierwiastków C i H oraz na jej parametry energetyczne (ciepło spalania).
W efekcie przeprowadzonych badań wykazano, że w określonych warunkach temperaturowych następuje wzrost temperatury powyżej panującej w piecu, co potwierdza występowanie reakcji egzotermicznych. W efekcie badań stwierdzono także, że największe zmiany masy próbek oraz zmiany zawartości części lotnych, pierwiastków C i H oraz wartości ciepła spalania stałej pozostałości po obróbce termicznej następują wskutek wzrostu temperatury procesu w zakresie 250–300°C. Wyniki badań wykazały także, że odpowiedni wybór temperatury obróbki termicznej pozwala na uzyskanie stałego produktu podprocesowego (karbonizatu) o zawartości pierwiastka C dochodzącej do 80% i charakteryzującego się ciepłem spalania nawet 30 MJ/kg.
Przedstawione w pracy wyniki potwierdziły, że uzyskanie pożądanych parametrów biomasy możliwe jest poprzez odpowiednią kontrolę temperatury obróbki termicznej.

SŁOWA KLUCZOWE: toryfikacja, biomasa, obróbka termiczna

^{*} Mgr inż., ** Dr inż., *** Prof. dr hab. inż. – Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Katedra Inżynierii Energii, Częstochowa; e-mail: mkratofil@is.pcz.czest.pl, zarzycki@is.pcz.czest.pl, rafalk@is.pcz.czest.pl, zbis@is.pcz.czest.pl

Wprowadzenie

Wykorzystanie biomasy wydaje się być w warunkach polskich realnym, praktycznym sposobem na osiągnięcie zakładanych celów w ograniczeniu emisji CO₂ i produkcji energii elektrycznej i ciepła z paliw odnawialnych. Konwersja energii chemicznej tego paliwa w energię elektryczną powinna być jednak realizowana w takiej technologii, która uwzględni nie tylko wymóg wysokiej sprawności, lecz także inne aspekty środowiskowe, związane m.in. z ograniczeniem emisji zanieczyszczeń (McKendry 2002a, 2002b, 2002c).

Poprawę warunków konwersji energii chemicznej biomasy można osiągnąć na wiele sposobów; główne z nich to suszenie, peletyzacja, zgazowanie, bądź obróbka termiczna – tzw. termoliza, definiowana jako rozkład chemiczny substancji pod wpływem podwyższonej temperatury (Prins i in. 2006a, 2006b, 2007).

Jedną z odmian termolizy jest toryfikacja, polegająca na łagodnym prażeniu biomasy pod ciśnieniem bliskim ciśnieniu atmosferycznemu w temperaturach około 250–350°C bez dostępu tlenu (Chen i Kuo 2010).

W efekcie procesu otrzymuje się pozbawiony wilgoci produkt stały, który – w odróżnieniu od surowej biomasy – posiada właściwości higrofobowe, przez co praktycznie nie zachodzą w nim procesy biologicznego rozkładu, a ponadto jest on bardziej jednorodny i trwalszy, co ma istotne znaczenie zwłaszcza w przypadku wykorzystywania agromasy, czyli biomasy pochodzenia rolniczego (Kobyłecki i Bis 2006). Znaczącej poprawie ulegają także własności przemiałowe storyfikowanej biomasy i uzyskuje ona właściwości charakterystyczne dla substancji kruchych, co sprawia, że toryfikat może być bez problemu mieszany z węglem w znacznych ilościach (nawet do 30%) i rozdrabniany bądź mielony w klasycznych kruszarkach lub młynach (Kobyłecki i Bis 2006).

Zaletą toryfikacji biomasy jest także możliwość usuwania z obrabianego paliwa części substancji lotnych (przede wszystkim tych o niskiej wartości opałowej, w tym większości kwasów organicznych oraz substancji powodujących dymienie, co w praktyce poprawia bilans energetyczny (Prins i in. 2006a, 2006b, 2007; Ptasinski i in. 2007).

Niestety, właściwości storyfikowanej biomasy silnie zależą od rodzaju paliwa oraz warunków obróbki termicznej. Dlatego też dla osiągnięcia określonych parametrów toryfikatu należy każdorazowo prowadzić badania laboratoryjne w celu ustalenia optymalnej temperatury oraz czasu pobytu ziaren biomasy w reaktorze. Wyniki tego rodzaju badań dla wybranych próbek zaprezentowano w niniejszym artykule.

1. Badania toryfikacji biomasy

Badania procesu toryfikacji przeprowadzono w dwóch etapach: w pierwszym wykonano badania mające na celu wyjaśnić, jak na proces toryfikacji wpływa wilgoć zawarta w biomasie. Badania te przeprowadzono dla pelletu drewna. Drugi etap dotyczył wpływu temperatury procesu toryfikacji na szybkość przebiegu procesu oraz na skład produktu po procesie toryfikacji. Badania te wykonano dla czterech rodzajów biomasy: zrębka, pellet łuska słonecznika, pellet sorgo cały oraz dla pelletu drewna.

Badania wpływu wilgoci na proces toryfikacji przeprowadzono na stanowisku opracowanym na potrzeby realizacji tego zadania (rys. 1). Składa się ono z pieca muflowego, w którego wnętrzu umieszczano reaktor wypełniony paliwem (suchym lub wilgotnym) poddawanym procesowi obróbki termicznej. Piec wyposażony jest w mikroprocesorowy kontroler temperatury pozwalający na uzyskanie i utrzymanie zadanej temperatury. Umieszczony we wnętrzu pieca reaktor podwieszony był na cięgnie wagi laboratoryjnej. Wagę połączono z układem archiwizacji danych pozwalającym na zapis zmian masy w czasie. Dodatkowo we wnętrzu reaktora umieszczone były trzy termopary pozwalające na pomiar rozkładu temperatury badanej biomasy. Równolegle z pomiarem masy próbki dokonywano rejestracji temperatury wnętrza pieca TC0, jak również temperatur we wnętrzu reaktora. Termopary we wnętrzu reaktora znajdowały się odpowiednio przy ściance TC1, w połowie odległości od osi reaktora TC2 i w osi reaktora TC3. Do wnętrza pieca w celu stworzenia atmosfery obojętnej podawany był gaz inertny.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki uzyskane w temperaturze 350°C dla pelletu drewna o wilgotności całkowitej 8,4 oraz 30%.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego

Fig. 1. Schematics of laboratory setup

Na rysunku 2 przedstawiono przebiegi czasowe względnej zmiany masy oraz temperatury wewnątrz i w otoczeniu reaktora dla obu analizowanych próbek pelletu drewna: a) wilgotność całkowita 8.4%, b) wilgoć całkowita 30%. Na rysunku 2 widoczne są temperatury w otoczeniu (TC0) jak i we wnętrzu reaktora (TC1, TC2, TC3) uzyskane podczas badań toryfikacji dla temperatury 350°C. Dla obu badanych próbek obserwuje się podobny przebiegu zmian masy w czasie w wyniku obróbki termicznej.



Rys. 2. Przebiegi czasowe względnej zmiany masy oraz temperatury wewnątrz i w otoczeniu reaktora Fig. 2. The time trends of relative sample mass change and temperature change

W przypadku próbki (rys. 2a) (8,4% W_t) widoczne jest, że w początkowej fazie procesu (do ok. 1000s) zauważyć można pewien ubytek masy wynikający z trwającego procesu suszenia próbki. Potwierdzeniem tego są przebiegi czasowe temperatur we wnętrzu reaktora wskazujące na trwający proces suszenia próbki (100–120°C), w tym czasie następuje wyraźny wzrost temperatury w sąsiedztwie ścianki reaktora (TC1) w wyniku nagrzewania od ścianek pieca (TC0), natomiast w jego wnętrzu widoczne jest zmniejszenie tempa wzrostu temperatury (TC2 i TC3) świadczące o odparowywaniu zawartej w próbce wilgoci. W dalszej część procesu (powyżej 1200s) następnie szybki ubytek masy związany z intensywnym procesem wydzielania CO i CO₂, oraz rozkładu węglowodanów mającym miejsce powyżej temperatur 160°C we wnętrzu reaktora.

Po upływie około 2000s widoczne jest wyraźne zmniejszenie tempa ubytku masy próbki co pokrywa się czasowo z wyraźnym wzrostem temperatury we wnętrzu reaktora (TC2 i TC3). Temperatura ta przekracza poziom panujący w piecu co świadczy o występowaniu procesu egzotermicznego we wnętrzu reaktora. Powyżej czasu 2200s nie obserwuje się już wyraźnego ubytku masy próbki natomiast widoczny jest spadek temperatury we wnętrzu reaktora, który dąży asymptotycznie do temperatury pieca. Na tej podstawie można przypuszczać, że proces toryfikacji w zasadniczej części został zakończony.

W przypadku próbki o większej zawartości wilgoci (rys. 2b) (30% W_t) widoczne jest, że pomimo rosnącej temperatury ścianki reaktora (TC1) w jego wnętrzu temperatura przez długi okres czasu utrzymuje się na poziomie 100–120°C aż do czasu 1500s. Wówczas widoczny jest wyraźny ubytek masy. Dłuższy czas trwania temperatur na poziomie 100–120°C związany jest z większą ilością wilgoci, którą należy odparować, a tym samym zwiększyć zapotrzebowanie na ciepło do realizacji tego procesu. Występuje bardziej wyraźny ubytek masy, świadczący o wydzielaniu wilgoci. Powyżej 1500s obserwuje sie dopiero wyraźny wzrost temperatury, który może nastąpić dopiero po odparowaniu całej wilgoci. Gradient wzrostu temperatury w tym przypadku jest bardzo zbliżony jak dla rysunku 2a, a wynika to z tego, że mamy już do czynienia z identycznymi parametrami biomasy (po usunięciu wilgoci). Podobnie jak dla rysunku 2a obserwuje się wzrost temperatury wewnątrz reaktora powyżej temperatury pieca jednakże występuje on wyraźnie później, tj. dla około 2700s. Opóźnienie to związane jest z dłuższym czasem suszenia, który miał miejsce we wcześniejszej fazie procesu. Przy analizowaniu wartości ubytku masy widoczne jest, że jest on większy, a wynika z ubytku wilgoci zawartej w próbce.

Badań wpływu temperatury procesu toryfikacji na szybkość przebiegu procesu oraz na skład produktu po procesie toryfikacji przeprowadzono dla czterech rodzajów biomasy: pelletu drewna, pelletu łuski słonecznika, pelletu sorgo (cały) oraz dla zrębki. Badania te przeprowadzono w temperaturach 250, 300, 350, 400 i 500°C. Wyniki analizy technicznej oraz elementarnej biomasy przed obróbką termiczną (surowej) zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Wyniki analizy technicznej i elementarnej paliw

Rodzaj biomasy	W _T [%]	VM ^d [%]	A ^d ₅₇₅ [%]	FC ^d [%]	Cd [%]	H ^d [%]	N ^d [%]	S ^d [%]	Od [%]
Pellet drewna (surowy)	8,4	83,4	0,6	16,00	32,60	3,72	0,27	0,00	63,41
Pellet łuska słonecznika (surowy)	9,9	75,7	5,0	19,30	47,61	5,42	1,27	0,22	45,49
Pellet sorgo cały (surowy)	13,0	77,9	4,7	17,40	44,59	5,47	0,53	0,30	49,10
Zrębka (surowy)	40,3	81,8	0,5	17,70	47,30	5,83	0,25	0,00	46,62

TABLE 1. Proximate and ultimate analysis of fuels

Badania procesu zmian masy w czasie przeprowadzono na stanowisku badawczym, będącym na wyposażeniu Katedry Inżynierii Energii Politechniki Częstochowskiej. Zastosowana konfiguracja układu oraz organizacja przepływu gazów umożliwiała śledzenie oraz rejestrację zmian masy próbek niezakłóconą przepływem gazów. Zasadniczą częścią stanowiska jest szczelny piec laboratoryjny, grzany elektrycznie (moc grzałek 1,8 kW) i umożliwiający utrzymywanie we wnętrzu temperatury w zakresie do 1100°C. Dokładność regulacji temperatury dzięki zastosowaniu mikroprocesorowego regulatora temperatury wynosiła ±1°C. Długość komory pieca wynosi 220 mm, zaś jego średnica 110 mm.

Do wnętrza pieca doprowadzano gaz inertny celem wyparcia z wnętrza powietrza i zapobiegnięciu spaleniu próbki. Badaną biomasę umieszczano na ramieniu wagi tensometrycznej podłączonej do komputera (rys. 3). W bezpośrednim sąsiedztwie badanej próbki zainstalowano termoelement w celu kontroli temperatury procesu. Spaliny wyprowadzano do otoczenia przewodem spalinowym (rys. 3).

Na rysunku 4 przedstawiono przebiegi czasowe zmian masy próbek użytych w badaniach czterech rodzajów biomasy. Widoczne jest, że wraz ze wzrostem temperatury procesu następuje większy ubytek masy użytych próbek biomasy. Dodatkowo wzrost temperatury przyspiesza realizację procesu. Widoczne jest, że największe zmiany masy występują przy przejściu przez temperatury 250–300–350°C. Wzrost temperatury z 350 do 500°C nie powoduje już znaczących zmian masy. Na ich podstawie możliwa jest identyfikacja temperatury początku procesu dla każdej z analizowanych próbek biomasy.



Rys. 3. Widok stanowiska

Fig. 3. View of the experimental setup



Rys. 4. Przebiegi czasowe względnej zmiany masy Fig. 4. Time trends of relative sample mass change

Zmiany udziału części lotnych oraz FC w obrabianych termicznie próbkach w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 5. Widoczne jest, że największy ubytek części lotnych następuje w zakresie temperatury 250–300°C, dalszy wzrost temperatury nie powoduje już tak dużych zmian zawartości części lotnych. W przypadku FC widoczne jest, że wzrost temperatury powoduje wzrost zawartości FC w badanych próbkach. Największe zmiany zawartości FC obserwuje się przy wzroście temperatury z 250 do 300°C. W po obróbce w temperaturze 300°C dla wszystkich analizowanych próbek biomasy zawartość FC osiąga poziom około 50%. Po obróbce pelletu drewna i zrębki w temperaturze 500°C możliwe jest uzyskanie zawartości FC w karbonizacie na poziomie 75%.



Rys. 5. Zmiany udziału części lotnych i FC w obrabianych termicznie próbkach w funkcji temperatury

Fig. 5. Volatile matter and fixed carbon content in the samples vs. temperature

Na rysunku 6 przedstawiono zmiany udziału zawartości pierwiastka C i H w obrabianych termicznie próbkach w funkcji temperatury procesu. Widoczne jest, że największe zmiany zawartości pierwiastka C dla analizowanych próbek występują w zakresie temperatur 250– -300°C. W tym przypadku zawartość pierwiastka C dla wszystkich badanych biomas wynosi około 50%. Wzrost temperatury do poziomu 500°C pozwala na osiągnięcie w karbonizacie zawartości pierwiastka C na poziomie 80% dla pelletu drewna i zrębki. W przypadku pierwiastka H jego zawartość w trakcie obróbki termicznej spada i osiąga poziom w przypadku temperatury 500°C około 4% w przypadku pelletu drewna i zrębki, natomiast dla pelletu łuski słonecznika i sorgo około 3%.

Zmiany wartości ciepła spalania w obrabianych termicznie próbkach w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 7. Widoczne jest, że w przypadku "surowej" biomasy wartość jej ciepła spalania dla analizowanych próbek mieści się w zakresie 18–20,5 MJ/kg. Prowadząc obróbkę termiczną można już w temperaturze 250°C uzyskać wzrost ciepła spalania co wynika głównie z usunięcia wilgoci. Podobnie jak przy analizie części lotnych, FC i zawartości pierwiastka C widoczne jest, że największy przyrost wartości ciepła spalania występuje w przy-padku zmiany temperatury z 250 do 300°C. Prowadząc proces obróbki termicznej w temperaturach rzędu 400–500°C możliwe jest uzyskanie wartości ciepła spalania na poziomie około 30 MJ/kg w przypadku pelletu drewna, zrębki i pelletu łuski słonecznika.



Rys. 6. Zmiany udziału zawartości pierwiastka C i H w obrabianych termicznie próbkach w funkcji temperatury



Fig. 6. The content of elements C and H in the samples vs. temperature

Rys. 7. Zmiany wartości ciepła spalania w obrabianych termicznie próbkach w funkcji temperatury

Fig. 7. HHV of the samples vs. temperature

Podsumowanie

Przedstawione w pracy wyniki dotyczące procesu toryfikacji suchej oraz wilgotnej biomasy wykazały istotne różnice w jej przebiegu w zakresie niższych temperatur. W przypadku wilgotnej biomasy czas procesu suszenia był odpowiednio dłuższy ze względu na większe zapotrzebowanie na ciepło do realizacji tego procesu. Po zakończeniu suszenia przebieg toryfikacji dla obu przypadków był identyczny. Zaobserwowano podobną tendencję dotyczącą wzrostu temperatury wewnątrz reaktora powyżej temperatury panującej w piecu, co świadczy o egzotermicznym charakterze procesu toryfikacji.

W przypadku analizy wpływu temperatury na proces toryfikacji stwierdzono, że największe zmiany masy, zawartości części lotnych, FC, zawartości pierwiastka C i H oraz ciepła spalania

karbonizatu występują przy zmianie temperatury procesu z 250 na 300°C. Na tej podstawie można wysnuć wniosek, że w tym zakresie temperatur głównie następuje rozpad związków, z których składa się obrabiana termicznie biomasa. Stosując natomiast wyższe temperatury obróbki termicznej, możliwe jest uzyskanie zawartości pierwiastka C na poziomie 80%, w tych przypadkach możliwe jest uzyskanie także wysokich wartości ciepła spalania na poziomie 30 MJ/kg.

Przedstawione w pracy wyniki pozwalają stwierdzić, że uzyskanie pożądanych parametrów biomasy możliwe jest poprzez właściwy poziom temperatury procesu toryfikacji.

Autor, mgr inż. Marcin Kratofil otrzymał stypendium w ramach projektu DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Literatura

- CHEN, W. i KUO, P. 2010. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy* 35, 2580–2586.
- [2] KOBYŁECKI, R. i BIS, Z. 2006. Autotermiczna termoliza jako efektywna technologia produkcji czystych i wysokoenergetycznych paliw. *Archiwum Spalania* 6 (1–4), s. 114–119.
- [3] MCKENDRY, P. 2002a. Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass. Bioresource Technology vol. 83, s. 37–46.
- [4] MCKENDRY, P. 2002b. Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion Technologies. Bioresource Technology vol. 83, s. 47–54.
- [5] MCKENDRY, P. 2002c. Energy Production from Biomass (Part 3): Gasification Technologies. Bioresource Technology vol. 83, s. 55–63.
- [6] PRINS i in. 2006a PRINS, M.J., PTASINSKI, K.J. i JANSSEN, F.J.J.G. 2006a. Torrefaction of wood Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77, 28–34.
- [7] PRINS i in. 2006b PRINS, M.J., PTASINSKI, K.J. i JANSSEN, F.J.J.G. 2006b. Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77, 35–40.
- [8] PRINS i in. 2007 PRINS, M.J., PTASINSKI, K.J. i JANSSEN, F.J.J.G. 2007. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic effciency. *Energy* 32, 1248–1259.
- [9] PTASINSKI i in. 2007 PTASINSKI, K.J., PRINS, M.J. i PIERIK, A. 2007. Exergetic evaluation of biomass gasification. *Energy* 32, 568–574.

Marcin KRATOFIL, Robert ZARZYCKI, Rafał KOBYŁECKI, Zbigniew BIS

Study on biomass torrefaction process

Abstract

This paper presents the results of torrefaction of selected biomass samples which are important from the point of view of their potential use in Poland. The sample thermal treatments were carried out at various temperatures, analyzing the process parameters' effects on biomass drying and torrefaction. Furthermore, the effect of the process parameters on biomass composition, including the content of volatile matter, fixed carbon, the elements C and H, and high heating value, was also investigated.

The study results demonstrated that under specified temperature conditions, a temperature rise is observed, thus confirming the occurrence of exothermic reactions.

It was also determined that the most significant variations in sample weight, changes in the volatile content and the contents of the elements C and H, as well as changes in the calorific value of solid residues, occurred for cases when the process temperature was increased from 250°C to 300°C.

The test results also indicated that proper selection of the temperature of sample thermal treatment makes it possible to produce solid carbonatious char containing as much as 80% C, and characterized by a high heating value of up to 30 MJ/kg.

The results presented in this paper confirm that the parameters of thermally-treated biomass may be controlled by the temperature of the process of its thermal treatment.

KEY WORDS: torrefaction, biomass, thermal treatment