

## ***Autothermal biomass torrefaction process in the aspect of process gases analysis***

# **Autotermiczny proces toryfikacji biomasy w aspekcie analizy gazów procesowych**

DOI: 10.15199/62.2020.10.3

**Energy willow chips, alder chips, mixed sawmill chips and palm kernel shells were torrefied in a moving bed reactor at an av. temp. 290–355°C and biomass flow 86.3–109.3 kg/h for 8–25 min to produce a solid fuel and a process gas. AcOH, MeOH, furan derivatives, aldehydes, ketones, arom. hydrocarbons, PhOH derivatives, water and tar were evidenced in the process gas. It contained also some amts. of CO, H<sub>2</sub> and short-chain aliph. hydrocarbons.**

**Określono wpływ rodzaju toryfikowanej biomasy i parametrów procesowych na skład generowanego gazu procesowego i jego przydatność do energetycznego zasilania procesu. Badania przeprowadzono w wielkolaboratoryjnej instalacji termicznej konwersji biomasy w reaktorze ze złożem przesuwnym, poddając procesowi toryfikacji: zrębki wierzby energetycznej i olchy, zrębki tartaczne mieszane oraz łupiny olejowca gwinejskiego. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stopnia przereagowania biomasy, który jest ściśle zależny od korelacji temperatury i czasu trwania procesu toryfikacji, wzrasta zarówno ilość składników niekondensujących torgazu (CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> i C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>), jak i lotnych składników organicznych, smół oraz wody. Okazało się, że skład gazu procesowego zależy także od rodzaju toryfikowanej biomasy.**

Jednym z celów sformułowanych w krajowym planie na rzecz energii i klimatu na lata 2021–2030 jest zwiększenie do 2030 r. udziału energii ze źródeł odnawialnych (OZE) w całkowitym zużyciu energii brutto do poziomu 21–23%<sup>1)</sup>. W 2018 r. udział ten wynosił 11,16% i stanowił zaledwie połowę przyjętego planu. Z uwagi na uwarunkowania geograficzno-klimatyczne podstawowym źródłem energii odnawialnej w Polsce jest biomasa. W 2018 r. stanowiła ona 69,26% całkowitej ilości energii wytworzonej ze źródeł odnawialnych. Resztę stanowiła energia wiatru (12,40%), biopaliwa ciekłe (10,20%), biogaz (3,25%), energia wody (1,91%), odpady komunalne (1,11%), energia słoneczna (0,93%), pompy ciepła (0,67%) i energia geotermalna (0,27%)<sup>2)</sup>.

Konieczność produkcji energii z OZE powoduje, że technologie energetyczne oparte na biomase (głównie odpadowej) znajdują się obecnie w centrum zainteresowania. Oprócz procesów spalania i współspalania biomasy wiele uwagi poświęca się technologiom termicznej waloryzacji biomasy, której przykładem jest proces toryfikacji.

Toryfikacja biomasy, zwana czasami procesem niskotemperaturowej pirolizy, polega na termicznym przetwarzaniu biomasy w zakresie temp. 250–350°C, pod ciśnieniem atmosferycznym i przy niedomiarze tlenu. Podstawowym produktem procesu toryfikacji jest stały toryfikat, charakteryzujący się podwyższoną w stosunku do surowca wejściowego wartością opałową oraz lepszymi właściwościami użytkowymi, takimi jak podatność na rozdrabnianie, hydrofobowość powierzchni oraz brak reaktywności bakteriologicznej i mykologicznej<sup>3)</sup>. Biomasa poddana procesowi toryfikacji zyskuje zatem nowe właściwości fizykochemiczne, znacznie korzystniejsze w porównaniu z surową biomasą, w przypadku wykorzystania jej jako paliwa dla energetyki (procesy spalania<sup>4)</sup> i współspalania<sup>5)</sup>).



Dr inż. Agata CZARDYBON w roku 1996 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Pracę doktorską pt. „Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych rozpuszczalnych polimerów przewodzących o wąskim paśmie zabronionym” obroniła w 2003 r. W latach 2003–2005 odbyła staż naukowy na Uniwersytecie McMaster w Hamilton w Kanadzie. Pracuje na stanowisku adiunkta w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu. Specjalność – technologia chemiczna.

\* Autor do korespondencji:

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze, tel.: (32) 621-64-28, fax: (32) 271-08-09, e-mail: aczardybon@ichpw.pl



Dr inż. Karina IGNASIAK w roku 2006 ukończyła studia na Wydziale Mechanicznym Politechniki Opolskiej, gdzie w 2010 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie budowa i eksploatacja maszyn. Obecnie jest kierownikiem Zespołu Przygotowania Paliw w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu. Specjalność – zagadnienia dotyczące procesów termicznej waloryzacji paliw oraz przepływy wielofazowe.

Procesowi toryfikacji, której celem jest produkcja toryfikatu, biomasowego paliwa stałego, towarzyszy również powstawanie gazu procesowego, zwanego torgazem. Właściwości i ilość produktów procesu toryfikacji zależą zarówno od właściwości surowca (jego budowy chemicznej, zawartości wilgoci, rozdrobnienia i kształtu cząstek, gęstości, struktury i porowatości), jak również od takich warunków procesu, jak szybkość ogrzewania, temperatura i czas reakcji.

Biomasa składa się głównie z substancji wielkocząsteczkowych (hemiceluloza, celuloza i lignina) oraz ze stosunkowo niewielkiej ilości takich substancji organicznych, jak tłuszcze, woski, alkaloidy, białka, cukry proste, pektyny, gumy, żywice, terpeny, skrobia, glikozydy, saponiny i olejki eteryczne, a także ze związków nieorganicznych<sup>6)</sup>.

Hemiceluloza jest rozgałęzionym polisacharydem, który składa się z łańcuchów zawierających 500–3000 jednostek cukrów (glukozy, ksylozy, mannozy i galaktozy), a w skład celulozy wchodzi długie nierozgałęzione łańcuchy zawierające 7000–15000 jednostek glukozy<sup>7)</sup>. Niższy stopień polimeryzacji, mniejsza regularność budowy i stopień uporządkowania struktury hemicelulozy w porównaniu z celulozą sprawiają, że jest ona mniej odporna na degradację pod wpływem wysokiej temperatury. Lignina jest amorficzną, silnie rozgałęzioną i usieciowaną makrocząsteczkową żywicą polifenolową, wypełniającą przestrzenie pomiędzy celulozą, hemicelulozą i składnikami pektynowymi. Jest trudna do odwodnienia i łatwiej ulega konwersji do karbonizatu niż celuloza lub hemiceluloza<sup>8)</sup>.

Termiczny rozpad biomasy rozpoczyna się usunięciem wody powierzchniowej i swobodnie związanej, które zachodzi bez większych zmian strukturalnych w temp. do ok. 150°C. W kolejnym etapie procesu termicznego rozpadu biomasy, obejmującym zakres temp. 150–200°C, zachodzi hydroliza hemicelulozy. W temp. 200–350°C następuje intensyfikacja procesów depolimeryzacji hemicelulozy, a także rozpad celulozy i ligniny<sup>9,10)</sup>. Degradacja celulozy rozpoczyna się w temp. ok. 240°C, a powyżej temp. 280°C następuje rozpad ligniny. Podczas ogrzewania biomasy do temp. 350°C dochodzi również do rozkładu zawartych w biomacie tłuszczów, wosków, alkaloidów, białek, fenoli, cukrów prostych, pektyn, żywic, terpenów i skrobi. Jego przebieg i produkty są silnie uzależnione od ich ilości i lokalizacji<sup>7)</sup>.

Powstały w wyniku procesu toryfikacji torgaz składa się z frakcji niekondensującej i kondensującej<sup>11)</sup>. W skład frakcji niekondensującej wchodzi głównie ditlenek i tlenek węgla, a także występujące w mniejszych ilościach takie składniki, jak wodór, metan, węglowodory lekkie, toluen i benzen. Udział ditlenku węgla w całkowitym strumieniu powstającego torgazu może przekraczać nawet 90%<sup>7)</sup>. Najważniejszym nośnikiem energii w torgazie jest tlenek węgla, którego tworzenie, w przeciwieństwie do ditlenku węgla, nie może być wyjaśnione zachodzącymi procesami dekarboksylacji grup kwasowych. W literaturze<sup>9, 12)</sup> można znaleźć doniesienia, że za powstawanie tlenku węgla może być odpowiedzialna reakcja następująca: tlenek węgla z parą wodną, zachodząca w porach toryfikatu, jak również rozpadu tworzącego się formaldehydu do węgla i wodoru. Stosunek wytwarzanego w procesie toryfikacji tlenku węgla do ditlenku węgla wzrasta wraz z temperaturą oraz czasem przebywania biomasy w reaktorze<sup>10)</sup>.

W skład kondensującej frakcji torgazu wchodzi woda swobodnie związana i uwalniana poprzez odparowanie, woda reakcyjna powstała w wyniku dehydratacji i innych następczych reakcji chemicznych oraz lotne związki organiczne (LZO)<sup>7)</sup>. Zawartość wody w gazie procesowym silnie zależy od zawartości wilgoci w surowej biomacie. Wykazano jednak, że gaz powstały w wyniku toryfikacji biomasy o małej zawartości wilgoci może charakteryzować się nawet ponad 50-proc. zawartością wody, co jest wynikiem zachodzących podczas procesu reakcji chemicznych<sup>13)</sup>.

Zawartość wilgoci w biomacie wejściowej wywiera pozytywny wpływ na ilość uwalnianych substancji lotnych – im większa jest wilgotność surowca, tym większa jest ilość substancji lotnych wydzielanych podczas procesu toryfikacji<sup>10)</sup>. Przy dużej zawartości wilgoci niektóre substancje zawarte w biomacie, takie jak kwas oleinowy, kwasy tłuszczowe i kwasy żywiczne, zachowują się jak substancje powierzchniowo czynne i zwiększają rozpuszczalność monoterpenu w wodzie, umożliwiając ich transport przez strukturę drewna<sup>14)</sup>.

Oprócz wody w skład frakcji kondensującej torgazu wchodzi również szeroka gama LZO, do których należą kwasy karboksylowe, alkohole, fenole, aldehydy, ketony, estry, etery, węglowodory aromatyczne i związki heterocykliczne<sup>7)</sup>. LZO torgazu można podzielić na produkty powstające w procesach fragmentacji polisacharydów oraz produkty degradacji ligniny<sup>7)</sup>. W skład pierwszej grupy wchodzi gazy, kwas octowy, alkohol metylowy, pochodne furanu (furaldehydy, alkohol furfurylowy), a także ketony, aldehydy, alkohole oraz estry. Druga grupa to podstawione związki aromatyczne, do których należą pochodne fenolu, krezoli, alkilobenzonów, benzenu, styrenu, indenu, a także lekkie węglowodory alifatyczne C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub><sup>14)</sup>. Różnice w składzie LZO powstających podczas toryfikacji są spowodowane głównie różnicami składu hemicelulozy w termicznie rozkładanej biomacie. Hemiceluloza drzew liściastych charakteryzuje się większą zawartością grup acetyloksy- i metoksylowych, które są przyłączone do polisacharydów, niż hemiceluloza drzew iglastych<sup>9)</sup>. Grupy te podczas ogrzewania drewna do temp. ok. 200°C ulegają rozkładowi, któremu towarzyszy wydzielanie się kwasu octowego i metanolu<sup>9, 12, 14)</sup>. Ilość kwasu octowego powstającego podczas procesu toryfikacji zrębków drewna liściastego wzrasta wraz ze wzrostem temperatury procesu. Podobne zależności zaobserwowano dla większości kondensujących substancji lotnych, takich jak metanol, kwas mlekowy, kwas mrówkowy, hydroksyaceton, furfural i fenol<sup>14)</sup>.

W przypadku toryfikacji drewna z drzew iglastych głównym składnikiem LZO jest kwas mrówkowy<sup>9)</sup>. Ilość kondensujących produktów toryfikacji jest tu znacznie mniejsza, niż w przypadku toryfikacji w tych samych warunkach drewna liściastego, a ilość produktów kondensujących wzrasta wraz ze wzrostem temperatury procesu<sup>14)</sup>.

W artykule przedstawiono wyniki badań nad procesem toryfikacji 4 różnych rodzajów biomasy: zrębków wierzby energetycznej, zrębków olchowych, tartacznych zrębków mieszanych oraz łupin olejowca gwinejskiego. W badaniach skupiono się nad wpływem rodzaju toryfikowanej biomasy na skład generowanego gazu procesowego. Badania realizowano w wielkolaboratoryjnej instalacji w reaktorze ze złożem przesuwnym.



Dr inż. Jolanta ROBAK w roku 1985 ukończyła studia na Wydziale Inżynierjno-Ekonomicznym Przemysłu na Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu (obecnie Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu), specjalność przemysł chemiczny. W 2000 r. uzyskała stopień doktora nauk chemicznych w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Od 1986 r. jest zatrudniona w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze, obecnie na stanowisku adiunkta. Specjalność – paliwa zawieszinowe i formowane, procesy kompaktowania, mechaniczna przeróbka kopalni, piroliza biomasy, ekstrakcja nadkrytyczna.



Mgr inż. Krzysztof SUPERNOK w roku 2015 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, specjalność technologia polimerów i tworzyw sztucznych. Od 2015 r. jest zatrudniony jako specjalista inżynierjno-techniczny w Zespole Przygotowania Paliw w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze. Specjalność – procesy niskotemperaturowej pirolizy biomasy, formowanie materiałów drobnoziarnistych, paliwa formowane i zawieszinowe.

## Techniczne rozwiązania reaktorów toryfikacji biomasy

W zależności od fizykochemicznych właściwości biomasy (przede wszystkim jej wilgotności i rozdrobnienia) stosowane są różne typy rozwiązań technologicznych reaktorów do toryfikacji. Tylko nieliczne technologie toryfikacji są na tyle elastyczne, że radzą sobie z cząstkami biomasy o szerokim spektrum uziarnienia i wilgotności<sup>15</sup>.

Najprostszym pod względem budowy reaktorem wykorzystywanym do procesu toryfikacji jest reaktor w układzie przepływowym. Idea jego działania oparta jest na przeciwnym kontakcie cząstek surowca z gazem grzewczym. W dolnej części reaktora odbierany jest toryfikat, a w górnej torgaz, który może być kierowany do komory spalania. Ze względu na brak w urządzeniu mieszadła lub innego elementu wspomagającego proces mieszania istnieje ryzyko uzyskania produktu niejednorodnego pod względem uwęglenia. Zaletą reaktora w układzie przepływowym jest prosta konstrukcja (brak elementów ruchomych) oraz duża koncentracja złoża<sup>15, 16</sup>. Rozwiązanie to znalazło zastosowanie w technologiach toryfikacji Andritz/ECN (NL), Thermya (FR) oraz Bühler (D).

Popularnym typem reaktora, powszechnie wykorzystywanym w skali komercyjnej, jest obrotowy reaktor bębnowy, którego koncepcja działania jest analogiczna do rozwiązania stosowanego w piecu obrotowym<sup>17</sup>. W zależności od potrzeb przekazywanie ciepła w tego typu urządzeniu może być realizowane w sposób przeponowy (ogrzewanie ścian bębna) lub bezprzeponowy, przy użyciu przegrzanej pary lub gazów spalinowych powstałych w wyniku spalania torgazu. Instalacja może składać się z 2 zintegrowanych bębnow, w których proces toryfikacji prowadzi się dwustopniowo poprzez suszenie biomasy, a następnie jej uwęglanie<sup>18</sup>. Zaletą tego rodzaju reaktora jest możliwość uzyskiwania produktu homogenicznego pod względem stopnia uwęglenia, co wynika z dobrego wymieszania wsadu podczas procesu. Dodatkowo taka konstrukcja reaktora pozwala na regulację procesu poprzez dobór długości bębna oraz sterowanie jego prędkością obrotową i kątem nachylenia<sup>19</sup>. Z kolei do głównych wad tego rodzaju rozwiązania można zaliczyć mechaniczną degradację cząstek na skutek ich tarcia pomiędzy sobą oraz ściankami bębna. Przykładami technologii wykorzystujących obrotowy reaktor bębnowy są technologie: Torr@Coal (NL), Andritz (AT), Cener (SP), EarthCare Products (USA) i Teal Sales Inc (USA).

Podobną zasadę działania mają reaktory śrubowe (potocznie nazywane również ślimakowymi), w których biomasa jest transportowana wzdłuż bębna reaktora za pomocą jednego lub kilku przenośników ślimakowych (pionowych lub poziomych). Zwykle tego rodzaju reaktor jest ogrzewany przeponowo za pomocą medium ogrzewającego przestrzeń płaszcza reaktora lub/i wewnątrz przenośnika śrubowego<sup>20</sup>. Do zalet tego rodzaju rozwiązania można zaliczyć niskie koszty inwestycyjne oraz łatwość obsługi instalacji. Z kolei jego podstawową wadą jest ograniczona możliwość powiększania skali, degradacja ziaren toryfikatu oraz powstawanie stref o podwyższonej temperaturze, w których następuje przegrzanie surowca. Reaktor śrubowy znalazł zastosowanie w takich technologiach, jak Agri-tech Producers (USA), Arigna Fuels (IR), BioEndev (SWE) oraz Solvay Biomass Energy (USA).

Kolejnym typem reaktora wykorzystywanym do procesu toryfikacji jest reaktor ze złożem fluidalnym. Najczęściej stosuje się złożo bąbelkowe lub, jak w przypadku opatentowanej technologii Torbed, złożo, w którym za pomocą łopatek wymusza się toroidalny model przepływu cząstek<sup>16</sup>. Bezpośredni kontakt medium grzewczego z surowcem powoduje intensywne wymianę ciepła przy krótkim czasie przebywania cząstek biomasy w reaktorze. Pozwala to na uzyskanie dużej wydajności procesu przy stosunkowo małych gabarytach instalacji. Główną wadą reaktora ze złożem fluidalnym jest jednak możliwość jego zastosowania jedynie dla surowców o drobnym uziarnieniu. Ponadto, ze względu na duże prędkości medium grzewczego w reaktorze (50–80 m/s), może nastąpić degradacja ziaren wywołana tarciami<sup>21</sup>. Główne technologie wykorzystujące reaktor ze złożem fluidalnym to Airex (CAN), Bioenergy Development & Production (CAN) oraz Topell (NL).

Innym rodzajem reaktora przeznaczonego do procesu toryfikacji jest reaktor taśmowy. Transport biomasy jest w nim realizowany za pomocą zestawu poziomo ułożonych przenośników wykonanych z perforowanej taśmy. Mieszanie surowca następuje w trakcie przepisywania cząstek pomiędzy taśmami, a dostarczanie ciepła odbywa się w sposób przeponowy lub poprzez bezpośredni kontakt medium grzewczego z surowcem. Główną zaletą tego rozwiązania jest łatwość sterowania czasem procesu poprzez kontrolę prędkości taśmy. Do głównych wad można zaliczyć możliwość zapychania się otworów w perforowanej taśmie przez drobne cząstki lub wydzielające się smoły. Duże gabaryty instalacji ograniczają jej maksymalną zdolność produkcyjną do 35 Gg/r<sup>22</sup>. Reaktory taśmowe znalazły zastosowanie w technologiach Stramproy Green Investment (NL) oraz NewEarth Eco Technology (US).

Do transportu biomasy w reaktorze zamiast przenośników taśmowych można zastosować rozwiązanie polegające na podziale reaktora na warstwy (półki). Surowiec jest tam mechanicznie przemieszczany pomiędzy warstwami przez odpowiednie otwory. W tego typu reaktorach półkowych MHF (*multiple hearth furnace*) do każdej warstwy surowca jest bezpośrednio doprowadzany oddzielny strumień ciepła<sup>15</sup>. Zaletą tego rodzaju rozwiązania jest możliwość jego zastosowania zarówno do surowca o drobnym uziarnieniu, jak i do frakcji grubszych. Głównym ograniczeniem jest jednak powolna wymiana ciepła w porównaniu np. z reaktorami fluidalnymi. Reaktor półkowy jest stosowany w technologiach CEA/CEM-NESA (FR/BE), Integro Earth Fuels (USA), Terra Green Energy (USA) i Wyssmont (USA).

Ciekawym rozwiązaniem, wykorzystywanym głównie w celach badawczych, jest reaktor mikrofalowy. Dzięki zastosowaniu promieniowania mikrofalowego jako źródła ciepła można szybko nagrzać cząstki surowca w całej ich objętości, nawet przy dużym stopniu zawilgocenia. Aby uzyskać jednorodny produkt, rozmiar cząstek biomasy nie powinien jednak być zbyt duży ze względu na możliwość wystąpienia znacznego gradientu temperatury pomiędzy powierzchnią a wnętrzem cząstki<sup>16</sup>. Kluczową wadą tego rodzaju reaktora, ograniczającą jego przemysłową aplikację, jest konieczność wykorzystania energii elektrycznej do wytworzenia promieniowania mikrofalowego. Reaktor mikrofalowy jest wykorzystywany w technologii Rotawave (UK) należącej do brytyjskiej grupy Energy Environmental Group.

Wymienione typy reaktorów do toryfikacji biomasy, stosowane w konkretnych instalacjach przemysłowych, różnią się między sobą rozwiązaniami konstrukcyjnymi. Pomimo że na świecie dostępnych jest kilkadziesiąt technologii toryfikacji biomasy o wysokim poziomie gotowości technologicznej, nadal trwają intensywne badania nad udoskonalaniem instalacji w celu optymalizacji kosztów operacyjnych, elastyczności parametrów pracy oraz możliwości powiększania skali. Głównym wyzwaniem jest efektywne wykorzystanie generowanego torgazu, który mógłby zapewnić autotermiczność całego procesu. Problemem jest znaczna zawartość w gazie procesowym pary wodnej oraz ditlenku węgla. Zwiększanie zawartości substancji palnych w gazie procesowym poprzez podwyższenie temperatury procesu toryfikacji jest możliwe kosztem obniżenia ilości wytwarzanego produktu stałego, co wymusza jednoznaczne zdefiniowanie kryterium optymalizacji realizowanej technologii.

## Część doświadczalna

### Surowce

Przedmiotem badań były cztery rodzaje biomasy: zrębki wierzby energetycznej (wierzba) i olchy (olcha), zrębki tartaczne mieszane (MIX) z przeważającą ilością zrębków sosnowych oraz łupiny olejowca gwinejskiego (PKS) (tabela 1).

Ze względu na wymagania techniczne i technologiczne wykorzystywanej w testach instalacji badawczej biomasy wstępnie podsuszono do zawartości wilgoci 12–14% mas. oraz rozdrobniono do uziarnienia poniżej 35 mm.



Table 1. List of selected properties of tested biomass

Tabela 1. Wybrane właściwości badanej biomasy

Parametr	Wierzba	Olcha	MIX	PKS
Zawartość wilgoci całkowitej $W_t^r$ , % mas.	13	12	14	14
Zawartość popiołu $A^d$ , % mas.	2,5	0,6	0,6	3,0
Zawartość części lotnych $V^d$ , % mas.	78,1	82,8	83,2	73,1
Zawartość części lotnych $V^{daf}$ , % mas.	80,1	83,3	83,7	75,6
Ciepło spalania $Q_s^d$ , MJ/kg	19,7	20,0	20,8	21,0
Wartość opałowa $Q_i^d$ , MJ/kg	18,6	18,8	19,6	19,8
Zawartość siarki całkowitej $S_t^{daf}$ , % mas.	0,06	0,02	0,02	0,06
Zawartość węgla całkowitego $C_t^{daf}$ , % mas.	51,72	51,35	52,51	55,34
Zawartość wodoru $H^{daf}$ , % mas.	5,60	5,59	5,76	5,26
Zawartość azotu $N^{daf}$ , % mas.	0,59	0,30	0,14	0,69
Zawartość chloru $Cl^{daf}$ , % mas.	0,00	0,00	0,00	0,04
Zawartość fosforu $P^{daf}$ , % mas.	0,00	0,00	0,01	0,06
Wskaźnik podatności przemiałowej $HGI_{eq}$	20	16	16	20

<sup>r</sup> – stan roboczy; <sup>d</sup> – stan suchy; <sup>daf</sup> – stan suchy i bezpopiołowy

## Metodyka badań

Badania nad procesem torfikacji wybranych rodzajów biomasy prowadzono w skali laboratoryjnej, wykorzystując metodę analizy termogravimetrycznej, a także w skali pilotowej, realizując testy technologiczne w prototypowej instalacji badawczej.

Badania procesu pirolizy biomasy w skali laboratoryjnej przeprowadzono za pomocą analizatora termogravimetrycznego STA 409 PC Luxx firmy Netzsch, sprzężonego ze spektrometrem mas QMS Aëolos. Pirolizę prowadzono w atmosferze argonu (25 mL/min), w zakresie temp. 40–1000°C, z szybkością ogrzewania 10°C/min.

Technologiczne testy torfikacji biomasy prowadzono w instalacji badawczej Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze, o zdolności przerobowej biomasy 120 kg/h. Podstawowym elementem instalacji był pionowy reaktor ze złożem przesuwym (1) o działaniu ciągłym, pracujący w reżimie autotermicznym (rys. 1). Wymiary złoża reaktora wynosiły  $D = 40$  cm,  $H = 120$  cm. W reaktorze surowiec w sposób bezprzeponowy kontaktował się z płynącymi w przeciwnym kierunku gorącymi spalinami powstałymi ze spalania gazu procesowego. Górną część reaktora stano-

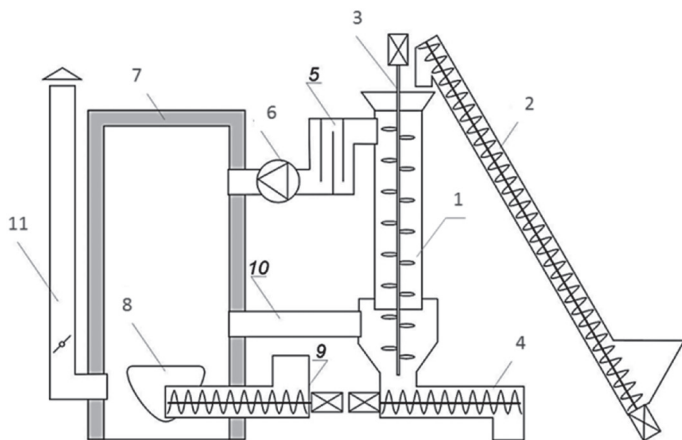


Fig. 1. Schematic diagram of the biomass carbonization; 1 – reactor, 2 – biomass screw conveyor, 3 – stirrer, 4 – screw conveyor (torrefied biomass collection), 5 – particle separator, 6 – fan, 7 – combustion chamber, 8 – retort burner, 9 – air fan, 10 – gas inlet to the torrefaction reactor, 11 – exhaust gas outlet

Rys. 1. Schemat ideowy instalacji karbonizacji biomasy; 1 – reaktor, 2 – podajnik ślimakowy biomasy, 3 – mieszadło, 4 – podajnik ślimakowy (odbior toryfikatu), 5 – separator cząstek stałych, 6 – wentylator, 7 – komora spalania, 8 – palnik retortowy, 9 – wentylator powietrza, 10 – doprowadzenie gazów do reaktora torfikacji, 11 – odprowadzenie gazów wylotowych

wił zasobnik na surowiec, do którego biomase transportowano podajnikiem ślimakowym (2). Reaktor był wyposażony w usytuowane osiowo mieszadło łopatkowe (3) zapewniające odpowiednią homogenizację oraz gazoprzepuszczalność złoża. Stałą wysokość złoża materiału w reaktorze utrzymywano poprzez regulację wielkości nadawy surowca i odbioru produktu, a parametrem kontrolnym poziomu materiału w reaktorze była różnica ciśnień gazu przepływającego przez reaktor. Stały produkt torfikacji był odbierany z dołu reaktora przenośnikiem ślimakowym (4), a następnie chłodzony przeponowo w chłodnicy. Procesową mieszaninę gazową, składającą się ze spalin wprowadzonych do reaktora oraz powstałego w procesie torfikacji, kierowano za pomocą wentylatora (6) przez separator cząstek stałych (5) do komory spalania (7) wyposażonej w palnik retortowy (8). W komorze spalania następowało spalanie palnych składników torfikacji w strumieniu powietrza dostarczanego wentylatorem (9). Część opuszczających komorę spalin kierowano przewodem zasilającym (10) do reaktora torfikacji, a nadmiar (po uprzednim ochłodzeniu) usuwano do atmosfery przewodem kominowym (11). Instalacja była wyposażona w automatyczny system sterowania i system archiwizacji danych.

Procesy torfikacji biomasy były prowadzone w układzie autotermicznej pracy instalacji w warunkach przedstawionych w tabeli 2. Podczas badań torfikacji rejestrowano *on-line* skład gazów procesowych ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ), a także prowadzono okresowy pobór kondensujących związków organicznych. Układ poboru próbek gazu składał się z sondy, płuczek z medium absorpcyjnym (alkohol izopropylowy), kriostatu, aspiratora i filtra końcowego. Pierwsza płuczka utrzymywana była w temperaturze otoczenia i umożliwiała absorpcję substancji smolistych oraz wody. Zastosowanie drugiej płuczki, utrzymywanej w temp.  $-15^\circ C$ , pozwoliło na dokładne oczyszczenie gazu z takich LZO, jak węglowodory, aldehydy, alkohole i estry. Zadaniem filtra końcowego było zatrzymanie aerozoli smół i pyłów.

Table 2. Process parameters of the biomass torrefaction tests

Tabela 2. Parametry procesowe przeprowadzonych testów torfikacji biomasy

Parametr	Wierzba	Olcha	MIX	PKS
Temperatura spalin zasilających reaktor, °C	700	740	720	730
Temperatura w dolnej strefie reaktora, °C	350	380	350	350
Temperatura w centralnej strefie reaktora, °C	280	365	300	310
Temperatura w górnej strefie reaktora, °C	240	320	275	300
Średnia nadawa biomasy, kg/h	95,2	102,6	98,2	86,3
Czas przebywania biomasy w reaktorze, min	12	9	8	25

Do analizy jakościowej gazów procesowych użyto chromatografu gazowego Focus firmy Thermo Scientific sprzężonego ze spektrometrem mas DSQ II, a do analizy ilościowej wykorzystano chromatograf gazowy Trace firmy Thermo Scientific wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Obydwa aparaty wyposażone były w kolumny z polarną fazą PEG (Stabilwax, 60 m).

Badania fizykochemicznych właściwości surowców i produktów stałych torfikacji prowadzono zgodnie z normami i procedurami obowiązującymi w Zespole Laboratoriów IChPW, posiadającym Świadectwo Akredytacji nr AB 081. Podatność przemiałową surowca biomasy oraz produktów procesu oznaczano z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody Hardgrove'a ( $HGI_{eq}$ ), analogicznej do klasycznej metody Hardgrove'a ( $HGI$ )<sup>23</sup>.

## Omówienie wyników badań

### Badania termogravimetryczne

Badania termogravimetryczne (tabela 3) przeprowadzono w celu analizy przemian zachodzących podczas torfikacji testowanych

Table 3. Characteristic parameters of TG analysis

Tabela 3. Charakterystyczne parametry analizy TG

Biomasa	Ubytek masy, % mas. (temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy, °C)		Pozostałość stała, % mas.
	w temp. do 137°C	w temp. 137–350°C	
Wierzba	3,4 (70)	56,7 (336)	39,9
Olcha	2,8 (77)	47,2 (350)	50,0
MIX	2,6 (78)	54,9 (334)	42,5
PKS	2,5 (84)	48,3 (297 i 341)	49,2

próbek biomasy. W pierwszym etapie termicznego rozkładu biomasy, w zakresie temp. 40–137°C, następowała utrata wilgoci zachodząca z ubytkiem masy 2,5–3,4%. Temperatury, w których obserwowano maksymalną szybkość ubytku masy w tym zakresie temperatur dla wierzby, olchy, MIX i PKS, wynosiły odpowiednio 70, 77, 78 i 84°C.

W zakresie temp. 137–350°C ubytek masy pirolizowanych próbek wyniósł od 47,2% dla olchy do 56,7% dla wierzby. Maksymalną szybkość ubytku masy dla wierzby, olchy i MIX osiągnęto w temp. 334–350°C. Jedynie w przypadku PKS obserwowano 2 maksima szybkości ubytku masy, w temp. 297 i 341°C.

W zakresie temperatur pirolizy 40–350°C następował rozpad hemi-celulozy, celulozy i ligniny z wydzieleniem produktów gazowych oraz powstaniem toryfikatu w ilości 39,9–50,0% w stosunku do wyjściowej masy surowca.

Analiza produktów gazowych podczas pirolizy próbek biomasy, przeprowadzona z wykorzystaniem spektrometrii mas, wskazywała na obecność jonów fragmentacyjnych o wartościach  $m/z$ : 16, 18, 28, 29, 31, 43, 44 i 60.

Na rys. 2 i 3 zaprezentowano krzywe z analizy TG-DTG/MS zrębków wierzby energetycznej oraz łupin olejowca gwinejskiego. Krzywe TG-DTG/MS zrębków olchowych i zrębków mieszanych były zbliżone do krzywej TG-DTG/MS pirolizy wierzby.

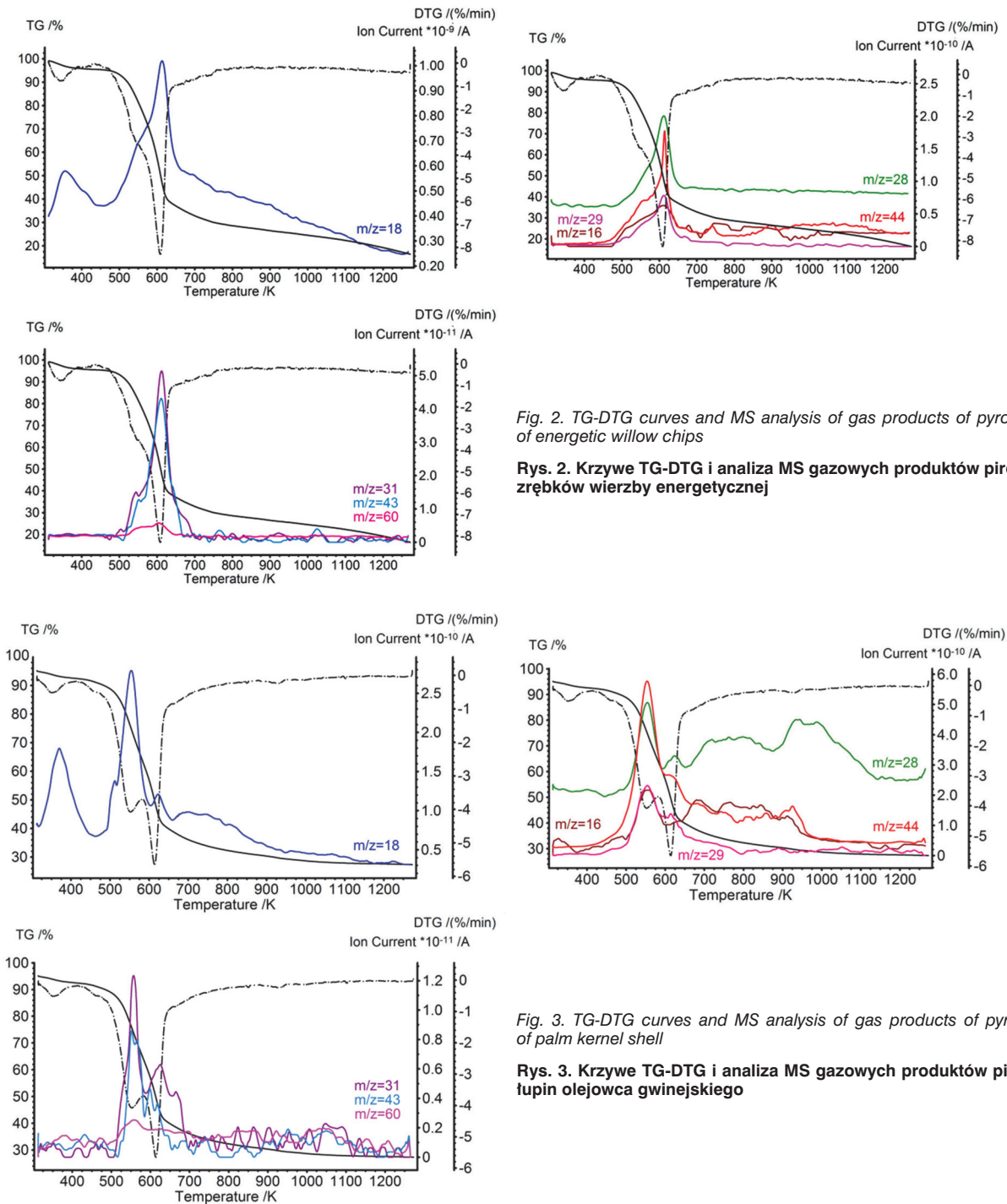


Fig. 2. TG-DTG curves and MS analysis of gas products of pyrolysis of energetic willow chips

Rys. 2. Krzywe TG-DTG i analiza MS gazowych produktów pirolizy zrębków wierzby energetycznej

Fig. 3. TG-DTG curves and MS analysis of gas products of pyrolysis of palm kernel shell

Rys. 3. Krzywe TG-DTG i analiza MS gazowych produktów pirolizy łupin olejowca gwinejskiego

Sygnały jonów fragmentacyjnych o wartościach  $m/z$  16, 18, 28, 29 i 44 odpowiadały, z dużym prawdopodobieństwem, wydzielaniu się: metanu ( $m/z = 16$ ), wody ( $m/z = 18$ ), tlenku węgla ( $m/z = 28$  i 29) i ditlenku węgla ( $m/z = 28$  i 44)<sup>24, 25</sup>. Produkty o tych liczbach masowych zarejestrowano w zakresie prądu jonowego  $10^{-10}$  A. Z kolei zarejestrowany w zakresie prądu jonowego  $10^{-11}$  A sygnał jonu fragmentacyjnego  $m/z = 31$  odpowiadał wydzielaniu się alkoholu metylowego, zaś  $m/z = 43$  i 60 wydzielaniu kwasu octowego<sup>25, 26</sup>. Ze względu na to, że liczby masowe mogły odpowiadać jonom fragmentacyjnym pochodzącym z różnych związków, jednoznaczna identyfikacja produktów gazowych torfikacji biomasy wymagałaby przeprowadzenia dodatkowych analiz np. metodą chromatografii gazowej.

W analizowanych krzywych TG-DTG/MS badanych próbek biomasy widoczna była znaczna różnica pomiędzy przebiegiem przemian zachodzących w PKS i w zrębkach drzewnych. W przypadku PKS zaobserwowano dobrze zdefiniowane 2 maksima szybkości ubytku masy przy 297 i 341°C, które odpowiadały usuwaniu zarówno wody, jak i innych produktów lotnych. Wydzielanie tych związków z PKS następowało w temp. niższej o ok. 45°C niż w przypadku zrębków drzewnych i było procesem wolniejszym, który towarzyszył rozkładowi hemicelulozy, celulozy i ligniny. W przypadku próbek biomasy drzewnej uwolnienie lotnych związków korespondowało głównie z rozkładem celulozy. Odmienne przebiegi krzywych TGA zarejestrowano podczas pirolizy PKS i biomasy leśnej był najprawdopodobniej przejawem różnic w ich strukturze i składzie chemicznym.

## Badania technologiczne

Celem testów technologicznych było uzyskanie w warunkach autotermicznych torfikatów o poprawionej w stosunku do biomasy surowej podatności przemiałowej ( $HGI_{\text{eqv}} > 100$ ). Założeniem testów było utrzymanie średniej temperatury złoża w zakresie 300–350°C. Rozkład temperatur w reaktorze oraz czas przebywania biomasy w środowisku reakcji były wielkościami wynikowymi.

Podstawowymi wielkościami, które określały efektywność torfikacji biomasy był uzysk torfikatu i stopień konwersji biomasy. Uzysk torfikatu  $\eta_T$  obliczano wg równania (1):

$$\eta_T = \frac{m_T}{m_B} 100\% \quad (1)$$

w którym  $m_T$  oznacza masę torfikatu uzyskanego z masy  $m_B$  biomasy.

Stopień konwersji (przereagowania) biomasy  $\Delta V^{\text{daf}}$ , definiowany jako względny stopień usunięcia składników lotnych podczas procesu jej torfikacji, obliczano zgodnie z równaniem (2):

$$\Delta V^{\text{daf}} = \frac{V_B^{\text{daf}} - V_T^{\text{daf}}}{V_B^{\text{daf}}} 100\% \quad (2)$$

w którym  $V_B^{\text{daf}}$  i  $V_T^{\text{daf}}$  oznaczają zawartość składników lotnych w stanie suchym bezpopiołowym dla biomasy i torfikatu.

Głównym pod względem rynkowym produktem procesu torfikacji i tym samym prowadzonych badań technologicznych jest torfikat (tabela 4). Największą wartość stopnia konwersji uzyskano podczas torfikacji olchy, a najmniejszą wartość  $\Delta V^{\text{daf}}$  odnotowano dla wierzby. Odwrotnie proporcjonalny do stopnia konwersji był uzysk torfikatu.

Table 4. Torrefied biomass from technological research

Tabela 4. Torfikaty z badań technologicznych

Parametr	Wierzba	Olcha	MIX	PKS
Uzysk torfikatu $\eta_T$ , %	48	25	30	28
Stopień konwersji biomasy $\Delta V^{\text{daf}}$ , %	28	56	40	48
Zawartość popiołu $A^d$ , % mas.	4,3	2,2	1,1	7,5
Zawartość części lotnych $V^{\text{daf}}$ , % mas.	58,0	37,0	50,4	39,2
Wartość opałowa $Q_i^d$ , MJ/kg	23,0	27,4	25,9	26,1
Wskaźnik podatności przemiałowej $HGI_{\text{eqv}}$	109	196	138	29

d – stan suchy; daf – stan suchy, bezpopiołowy

Osiągnięte stopnie konwersji były najwyższe dla procesów, w których temperatury w całej wysokości reaktora były najwyższe. Średnia temperatura w reaktorze podczas torfikacji olchy i PKS wynosiła, odpowiednio, 355 i 320°C. Pomimo że czas przebywania PKS w strefie reakcji był dłuższy (25 min) niż czas przebywania olchy (9 min), osiągnięty stopień konwersji olchy był wyższy, co mogło świadczyć o większym wpływie temperatury procesu niż czasu przebywania na analizowaną wielkość.

Różnice w przebiegu procesu termicznego rozpadu tych dwóch biomas, powodujące różnice w stopniach konwersji, wynikały również z różnic w ich strukturze i składzie chemicznym. Zawartość ligniny w PKS, odpowiedzialnej za właściwości mechaniczne biomasy, zwykle jest dwukrotnie większa niż w innych rodzajach biomasy<sup>9, 10, 13, 27</sup>. PKS charakteryzował się stosunkowo jednorodnym kształtem cząstek (lupin) oraz dużą gęstością nasypową. Ze względu na znaczną sztywność struktury i małą przewodność cieplną rozkład termiczny PKS przebiegał wolniej niż rozkład innych gatunków biomasy<sup>28, 29</sup>, co potwierdził przebieg krzywych TG-DTG/MS (rys. 2 i 3).

Konsekwencją różnic w zawartości ligniny była również mała wartość wskaźnika podatności przemiałowej wyznaczona dla otrzymanego z PKS torfikatu ( $HGI_{\text{eqv}} = 29$ ). W celu zapewnienia  $HGI_{\text{eqv}}$  powyżej 100 niezbędne byłoby w tym przypadku zastosowanie znacznie wyższej temperatury procesu (ok. 500°C), co wiązałoby się jednak ze znacznym usunięciem składników lotnych z produktu, a sam proces byłby klasycznym procesem karbonizacji, a nie torfikacji<sup>23</sup>.

W przypadku innych testowanych biomas przeprowadzony proces torfikacji doprowadził do znacznej poprawy właściwości przemiałowych, o czym świadczyły osiągnięte dla torfikatów wartości indeksu  $HGI_{\text{eqv}}$  w zakresie 109–196 (tabela 4). Indeks  $HGI_{\text{eqv}}$  surowych zrębków przyjmował wartości w zakresie 16–20 (tabela 1).

Stosunkowo niski stopień konwersji wierzby (28%) przy czasie przebywania wynoszącym 12 min wynikał z rozkładu temperatur w reaktorze torfikacji odbiegającego od rozkładu w pozostałych testach. Temperatura w dolnej części reaktora wynosiła 350°C, podobnie jak w przypadku torfikacji MIX i PKS, jednakże średnia temperatura w reaktorze była znacznie niższa i wynosiła 290°C.

Przeprowadzony proces torfikacji biomasy, poza wytworzeniem torfikatu, był również źródłem torgazu. Ponieważ źródłem ciepła w procesie był strumień gorących spalin bezprzeponowo kontaktujących się z surowcem biomasowym, opuszczający reaktor strumień gazowy był w rzeczywistości strumieniem tych spalin wzbogaconym o gazowe produkty konwersji biomasy. Przeprowadzone analizy gazów procesowych powstałych podczas torfikacji potwierdziły obecność produktów rozkładu biomasy, które zostały wstępnie zidentyfikowane za pomocą analizy TG-DTG/MS. Gazy powstałe w procesach o najwyższych stopniach konwersji (olcha i PKS) charakteryzowały się największą zawartością LZO, składających się głównie z kwasu octowego, metanolu, hydroksyacetonu, 2-furaldehydu i podstawionych fenoli, a także największą zawartością smół i wody (tabela 5). Wraz ze wzrostem przereagowania biomasy wzrastało stężenie tlenku węgla, metanu i innych lekkich węglowodorów oraz wodoru (tabela 6).

Podczas torfikacji badanych biomas obserwowano powstawanie znacznych ilości kwasu octowego, którego stężenie w gazie procesowym było najwyższe w przypadku torfikacji olchy. Stężenie kwasu octowego w gazie procesowym otrzymanym z MIX, w skład których wchodziła głównie olcha i sosna, było znacznie niższe od jego stężenia w torgazie powstałym podczas torfikacji czystej olchy, co mogło wynikać z różnicy w budowie hemicelulozy tych biomas. W porównaniu z hemicelulozami drzew iglastych, hemiceluloza drzew liściastych charakteryzuje się większą zawartością grup acetoksy- i metoksylowych przyłączonych do polisacharydów<sup>8</sup>). Podczas ogrzewania drewna do temp. ok. 200°C grupy acetoksy lub metoksylowe rozkładają się m.in. do kwasu octowego i metanolu<sup>7</sup>). Zauważono również, że ilość kwasu octowego powstającego podczas torfikacji wzrastała wraz ze wzrostem stopnia przereagowania biomasy, co było zgodne z badaniami literaturowymi<sup>7</sup>).

Wśród LZO obecnych w gazie procesowym na szczególną uwagę zasługiwały pochodne furaldehydów (2-furaldehyd, 5-metylo-2-furaldehyd, 5-acetoksy-2-furaldehyd), których najwyższe stężenie zaobserwowano



Table 5. The composition of the process gas condensing phase, mg/m<sup>3</sup>Tabela 5. Skład fazy kondensującej gazów procesowych, mg/m<sup>3</sup>

Składnik	Wierzba	Olcha	MIX	PKS
Woda	211,0·10 <sup>3</sup>	320,5·10 <sup>3</sup>	257,4·10 <sup>3</sup>	334,3·10 <sup>3</sup>
LZO łącznie, w tym zidentyfikowane:	14,7·10 <sup>3</sup>	63,0·10 <sup>3</sup>	35,4·10 <sup>3</sup>	56,9·10 <sup>3</sup>
Kwas octowy	5 114	25 066	14 982	16 798
Alkohol metylowy (metanol)	4 756	13 509	3 913	9 805
Furan i jego pochodne, w tym:	1 149	6 248	3 823	4 175
2-Furaldehyd	692	3 334	1 952	2 564
Alkohol furfurylowy	310	1 435	317	553
Aldehydy i ketony, w tym:	1 860	10 420	2 600	5 872
Hydroksyaceton	719	5 728	773	2 160
Keton metylowy (aceton)	418	1 259	532	926
2,3-Butanodion	232	1 109	0	847
Aldehyd octowy	238	1 095	0	681
Węglowodory aromatyczne i ich pochodne, w tym:	233	1253	99	454
Benzen	94	379	0	241
2-Metylonaftalen	0	465	0	0
Toluen	29	140	65	95
Naftalen	73	145	0	69
Fenol i jego pochodne, w tym:	742	5 859	3 831	16 805
Fenol	113	254	132	9 925
2-Metoksyfenol (gwajakol)	194	1 030	657	1 984
2,6-Dimetoksyfenol (syringol)	212	2 161	243	1 237
2-Metoksy-4-metylofenol	101	1 125	836	1 278
Terpeny	0	0	754	0
$\alpha$ -Pinen	0	0	439	0
$\alpha$ -Fellandren	0	0	177	0
Smola	29,70·10 <sup>3</sup>	170,06·10 <sup>3</sup>	58,00·10 <sup>3</sup>	78,92·10 <sup>3</sup>
Wartość opałowa LZO*, MJ/m <sup>3</sup>	0,42	1,80	1,01	1,62
Wartość opałowa smoły**, MJ/m <sup>3</sup>	1,17	6,72	2,28	3,11

\*dla LZO przyjęto wartość opałową związku modelowego acetonu; \*\* dla smoły przyjęto wartość opałową związku modelowego 1-metylonaftalenu

Table 6. The composition of the process gas non-condensing phase, % by vol.

Tabela 6. Skład fazy niekondensującej gazów procesowych, % obj.

Składnik gazowy	Wierzba	Olcha	MIX	PKS
H <sub>2</sub>	0,23	3,49	0,08	1,62
O <sub>2</sub>	0,49	0,21	0,48	0,35
N <sub>2</sub>	62,34	55,19	71,84	71,28
CO	5,69	16,50	3,00	5,84
CH <sub>4</sub>	0,29	3,00	0,00	0,98
CO <sub>2</sub>	30,90	20,33	24,58	19,35
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,03	1,08	0,02	0,50
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00	0,13	0,00	0,03
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,03	0,02	0,00	0,02
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,00	0,06	0,00	0,03
Strumień gazu, m <sup>3</sup> /h	322	660	493	550
Wartość opałowa, MJ/m <sup>3</sup>	0,89	4,34	0,40	1,63

w produktach gazowych z toryfikacji olchy i PKS. Powstawały one w wyniku reakcji następczych związków formowanych podczas temperaturowej fragmentacji polisacharydów. 2-Furaldehyd najprawdopodobniej powstawał w wyniku eliminacji 3 cząsteczek wody z heksozy (np. z glukozy, fruktozy) lub/i pentozy (np. z ksylozy)<sup>30</sup>.

Obecność w torgazie podstawionych fenoli (pochodnych gwajakolu, syringolu i eugenolu) można było wytłumaczyć rozpadem wiązań eterowych w ligninie, zachodzącym w temp. ok. 280°C. Największe ich stężenie zaobserwowano w przypadku toryfikacji próbek MIX oraz PKS. Związki te były prekursorami innych pochodnych fenolu, krezoli, alkilobenzenów (toluenu, ksyloenu), benzenu, styrenu, indenu, a także lekkich węglowodórów alifatycznych C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, które powstawały w kolejnych etapach procesu<sup>31</sup>. Stężenie fenolu w gazie procesowym otrzymanym podczas toryfikacji PKS było kilkadziesiąt razy wyższe niż w przypadku toryfikacji pozostałych rodzajów biomasy. Było to najprawdopodobniej spowodowane z jednej strony dużą zawartością lignin w surowym PKS, a z drugiej strony wysokim stopniem przereagowania biomasy ( $\Delta V^{dol} = 48\%$ ).

W składzie niekondensującej fazy gazu z procesu toryfikacji w systemie autotermicznym istotnym elementem były składniki spalin powstałych w komorze spalania i doprowadzanych do reaktora toryfikacji jako źródło ciepła. Stąd m.in. znaczna zawartość azotu w tak rozumianym gazie procesowym.

Również zawartość ditlenku węgla w torgazie była sumą CO<sub>2</sub> zawartego w spalinach oraz CO<sub>2</sub> pochodzącego z rozkładu biomasy, co utrudniało bezpośrednie porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi. Ditlenek węgla powstawał głównie w wyniku rozpadu grup karboksylowych, ale również w procesie wtórnego krakingu związków fenolowych<sup>32</sup>. Był on również substratem w procesie tworzenia tlenku węgla. Tak więc w miarę przebiegu procesu pirolizy ulegał on zużyciu i jego stężenie (w przeciwieństwie do stężenia tlenku węgla) malało wraz ze wzrostem temperatury. Tworzenie CO tłumaczone jest w literaturze reakcją CO<sub>2</sub> z wodą w porach toryfikatu, a także rozpadem formaldehydu do węgla i wodoru<sup>9, 12</sup>. Stężenie CO wzrastało wraz ze wzrostem temperatury. Przeprowadzone badania potwierdziły te doniesienia. Największe stężenie CO stwierdzono w gazie procesowym z toryfikacji olchy i PKS, gdzie średnie temperatury w reaktorze i stopnie toryfikacji wynosiły odpowiednio 355 i 320°C oraz 55 i 48%.

Obok CO<sub>2</sub> i CO w procesie toryfikacji powstawał również metan i inne węglowodory lekkie (głównie C<sub>2</sub> i C<sub>3</sub>) oraz wodór. Źródłem metanu najprawdopodobniej była reakcja rozpadu kwasu octowego<sup>33</sup>.

Szacunkowe wartości opałowe gazów niekondensujących w torgazie wytwarzanym podczas toryfikacji wierzby, olchy, drewna mieszanego i PKS przyjmowały stosunkowo małe wartości, wynoszące odpowiednio 0,89 MJ/m<sup>3</sup>, 4,34 MJ/m<sup>3</sup>, 0,40 MJ/m<sup>3</sup>, 1,63 MJ/m<sup>3</sup> (tabela 6). Po uwzględnieniu zawartości smół i LZO (0,6–2,4%) oszacowane całkowite wartości opałowe torgazu otrzymanego z wierzby, olchy, MIX i PKS wynosiły odpowiednio 2,48 MJ/m<sup>3</sup>, 12,86 MJ/m<sup>3</sup>, 3,69 MJ/m<sup>3</sup> i 6,36 MJ/m<sup>3</sup>.

Na rys. 4 przedstawiono wykresy Sankeya wizualizujące bilans masowy i energetyczny wielogodzinnej szarzy bilansowej procesu toryfikacji MIX. Proces był prowadzony w warunkach autotermicznych, bez użycia paliw zewnętrznych. Średnia nadawa biomasy wynosiła 98,2 kg/h, a czas jej przebywania w reaktorze wynosił 8 min. Średnia temperatura w reaktorze toryfikacji wynosiła 308°C. W wyniku szarzy uzyskano toryfikat o wartości opałowej 25,9 MJ/kg i współczynniku HGI<sub>eqv</sub> równym 138.

Uzysk toryfikatu w przeprowadzonym procesie wynosił 25,5% mas. (w przeliczeniu na suchą biomasę), resztę (ok. 74,5% mas.) stanowił gaz procesowy o wartości opałowej 3,69 MJ/m<sup>3</sup> (rys. 5). Ilość ciepła możliwa do uzyskania ze spalania całkowitej ilości generowanego w procesie torgazu była wystarczająca zarówno dla zapewnienia autotermiczności procesu toryfikacji (zużycie ok. 15%), jak również dla podsuszenia surowej biomasy do procesu z wilgotności 40% do 12%.

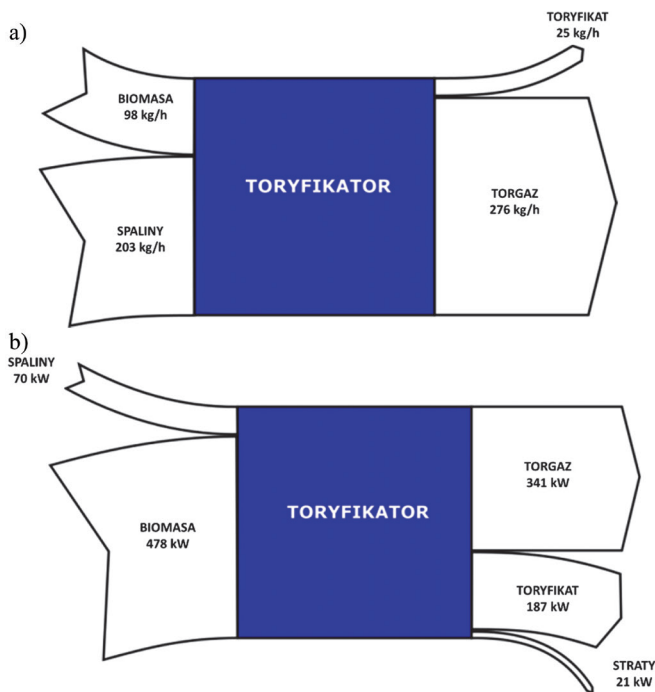
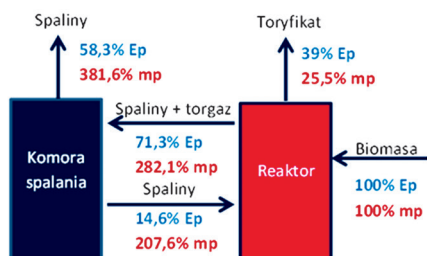


Fig. 4. Sankey charts for the torrefaction of mixed sawmill chips (MIX): a) mass balance, b) energy balance

Rys. 4. Wykresy Sankeya dla toryfikacji zrębków tartacznych mieszanych (MIX): a) bilans masowy, b) bilans energetyczny



gdzie, Ep – energia początkowa, mp – masa początkowa

Fig. 5. Mass and energy balance of mixed sawmill chips (MIX) torrefaction process

Rys. 5. Bilans masowy i energetyczny toryfikacji zrębków tartacznych mieszanych (MIX)

## Podsumowanie

Reaktory do toryfikacji biomasy, które działają na zasadzie bezpośredniego kontaktu cząstek surowca z gazem grzewczym (gorącymi spalinami) charakteryzują się intensywną wymianą ciepła, jednorodnością produktu pod względem jego uwęglenia oraz dużymi możliwościami powiększania skali. Istotną zaletą tego typu reaktorów jest możliwość prowadzenia procesu w pełni lub częściowo autotermicznie, wykorzystując w tym celu generowane w procesie produkty gazowe. Autotermiczność procesu toryfikacji ma duży wpływ zarówno na efektywność ekonomiczną produkcji toryfikatu poprzez obniżenie kosztów eksploatacyjnych, jak również pozwala na zagospodarowanie gazu procesowego w miejscu jego powstawania.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem stopnia przereagowania biomasy, który jest ściśle zależny od kombinacji temperatury i czasu trwania procesu toryfikacji, wzrasta zarówno ilość większości składników niekondensujących torgazu ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  i  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ ), jak i LZO, smoł oraz wody. Wyjątkiem jest udział ditlenku węgla, który maleje wraz ze wzrostem stopnia przereagowania biomasy, gdyż bierze on udział w tworzeniu tlenku węgla. Skład gazu procesowego zależy również od rodzaju (składu chemicznego i właściwości) toryfikowanej biomasy.

Większa zawartość składników niekondensujących oraz LZO i smoł w gazie procesowym jest jednoznaczna z jego lepszymi walorami energetycznymi, a tym samym z możliwością jego wykorzystania do energetycznego zasilania

procesu. Warunkiem uzyskania torgazu o dużym potencjale energetycznym jest odpowiedni dla danej biomasy dobór parametrów procesowych. Należy mieć przy tym świadomość, że kryterium doboru optymalnych parametrów procesowych toryfikacji jest nie tylko uzyskanie torgazu o wysokich walorach energetycznych, ale przede wszystkim osiągnięcie wysokiej wydajności i odpowiednich właściwości podstawowego produktu toryfikacji, jakim jest toryfikat.

Ze względu na obecność w gazie procesowym składników kondensujących (LZO, smoła i woda), jego energetyczne wykorzystanie w procesie wiąże się również z wieloma problemami technicznymi podczas eksploatacji instalacji (kondensacja na różnych elementach instalacji, a co za tym idzie zmniejszenie drożności, klejanie i blokowanie elementów ruchomych, zwiększanie oporów przepływu). Zatem znajomość morfologii torgazu powinna być jednym z elementów uwzględnianych zarówno na etapie wybierania lub projektowania określonego reaktora toryfikacji, jak i doboru parametrów pracy instalacji pracującej w układzie autotermicznym.

Praca wykonana w ramach projektu „BIOCOAL FOR POWER GENERATION” (BIOPOGEN), finansowanego przez Europejski Instytut Innowacji i Technologii (EIT).

Otrzymano: 07-05-2020

## LITERATURA

- [1] Anonim, *Krajowy plan na rzecz energii i klimatu na lata 2021–2030*, <https://www.gov.pl/web/aktywa-panstwowe/krajowy-plan-na-rzecz-energii-i-klimatu-na-lata-2021-2030-przekazany-do-ke>, dostęp 30 marca 2020 r.
- [2] Anonim, *Energia ze źródeł odnawialnych w 2018 roku*, <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/energia/energia-ze-zrodel-odnawialnych-w-2018-roku,3,13.html>, dostęp 30 marca 2020 r.
- [3] P.C.A. Bergman, Report ECN-C-05-073, ECN publication 2005, <https://www.agri-techproducers.com/upload/ATP-Torrefaction%20Scientific%20Article.pdf>, dostęp 30 marca 2020 r.
- [4] J.A. Lasek, M. Kopczyński, M. Janusz, A. Iluk, J. Zuwała, *Energy* 2017, **119**, 362.
- [5] M. Kopczyński, J.A. Lasek, A. Iluk, J. Zuwała, *Energy* 2017, **140**, 1316.
- [6] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, *Energy Fuels* 2006, **20**, nr 3, 848.
- [7] J.S. Tumuluru, S. Sokhansanj, R.J. Hess, C.T. Wright, R.D. Boardman, *Ind. Biotechnol.* 2011, **7**, nr 5, 384.
- [8] J.J.M. Orfão, F.J.A. Antunes, J.L. Figueiredo, *Fuel* 1999, **78**, nr 3, 349.
- [9] T.G. Bridgeman, J.M. Jones, I. Shield, P.T. Williams, *Fuel* 2008, **87**, nr 6, 844.
- [10] M.J. Prins, *Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction*, praca doktorska, Technische Universiteit, Eindhoven 2005.
- [11] P.C.A. Bergman, A.R. Boersma, R.W.H. Zwart, J.H.A. Kiel, Report ECN-C-05-013, ECN, Petten 2005.
- [12] R.H. White, M.A. Dietsberger, *Wood products: thermal degradation and fire* [w:] *The encyclopedia of materials. Science and technology* (red. K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan), Elsevier, Amsterdam 2001.
- [13] J.S. Tumuluru, S. Sokhansanj, C.T. Wright, *A review on torrefaction process and design of moving bed torrefaction system for biomass processing*, INL Raport, INL/EXT-10-19569, 2010.
- [14] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.G. Janssen, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2006, **77**, nr 1, 35.
- [15] M. Cremers, J. Koppejan, J. Middelkamp, J. Witkamp, S. Sokhansanj, S. Melin, S. Madrali, *IEA Bioenergy* 2015, [http://task32.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2017/03/IEA\\_Bioenergy\\_T32\\_Torrefaction\\_update\\_2015b.pdf](http://task32.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2017/03/IEA_Bioenergy_T32_Torrefaction_update_2015b.pdf), dostęp 30 marca 2020 r.
- [16] M. Dębowski, H. Pawlak-Kruczek, M. Czeper, A. Brzdękiewicz, Z. Słomczyński, *Prace Inst. Ceramiki Mater. Bud.* 2016, **9**, nr 26, 26.
- [17] A. Rodrigues, L. Loureiro, L.J.R. Nunes, *Biomass Bioenergy* 2017, **25**, nr 2, 35.
- [18] D.A. Granados, P. Basu, F. Chejne, *Energy Fuels* 2017, **31**, nr 5, [https://www.researchgate.net/publication/316054450\\_Biomass\\_Torrefaction\\_in\\_a\\_Two-Stage\\_Rotary\\_Reactor\\_Modeling\\_and\\_Experimental\\_Validation](https://www.researchgate.net/publication/316054450_Biomass_Torrefaction_in_a_Two-Stage_Rotary_Reactor_Modeling_and_Experimental_Validation), dostęp 30 marca 2020 r.
- [19] P. Stępień, J. Pulka, A. Białowiec, *IntechOpen* 2017, <https://www.intechopen.com/books/pyrolysis/organic-waste-torrefaction-a-review-reactor-systems-and-the-biochar-properties>, dostęp 30 marca 2020 r.
- [20] A. Dhungana, P. Basu, A. Dutta, *J. Energy Resour. Technol.* 2012, **134**, 2012, <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.468.9466&rep=rep1&type=pdf>, dostęp 30 marca 2020 r.
- [21] B.R. Crnogača, *Teh. Novi Mater.* 2017, **26**, nr 3, 323.
- [22] Y. Sun, J. Jiang, S. Zhao, Y. Hul, *Biomass Convers. Biorefinery* 2012, **2**, 349.
- [23] A. Czardybon, K. Ignasiak, M. Rejdak, A. Sobolewski, *Przem. Chem* 2017, **96**, nr 11, 2265.
- [24] M. Kopczyński, A. Plis, J. Zuwała, *Chem. Proc. Eng.* 2015, **36**, nr 2, 209.
- [25] Praca zbiorowa, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych* (red. W. Zieliński i A. Rajcy), Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
- [26] M. Szechyńska-Hebda, M. Hebda, *Czasop. Techn. Środowisko* 2011, **108**, z. 2-S, 227.
- [27] S. Kim, C.H. Kim, *Renew. Energy* 2012, **54**, 150.
- [28] Q. Lu, W.Z. Li, X.F. Zhu, *Energy Convers. Manag.* 2009, **50**, nr 5, 1376.
- [29] B. Scholze, D. Meier, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2001, **60**, nr 1, 4.
- [30] J. Esteban, P. Yustob, M. Ladero, *Catalysts* 2018, **8**, nr 12, 637.
- [31] R.J. Evans, T.A. Milne, M.N. Soltys, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1986, **9**, nr 3, 207.
- [32] D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, S.R. Wang, M.X. Fang, *Bioresour. Technol.* 2010, **101**, nr 15, 6136.
- [33] J. Hun, H. Kim, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2008, **12**, nr 2, 397.