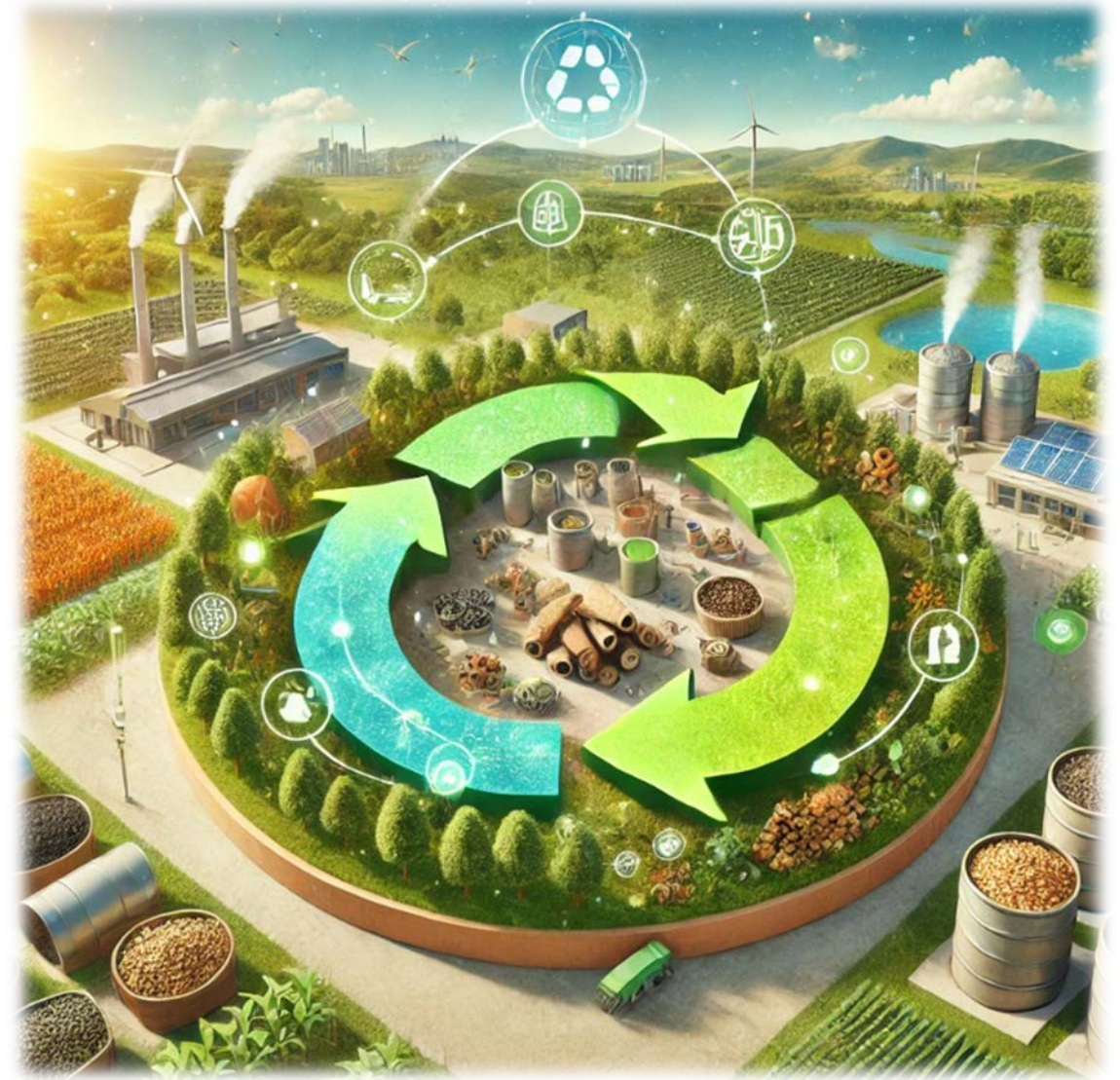


Termochemická konverze

Torefakce jako možnost pro využití biomasy

Ing. Michal Šafář, Ph.D.

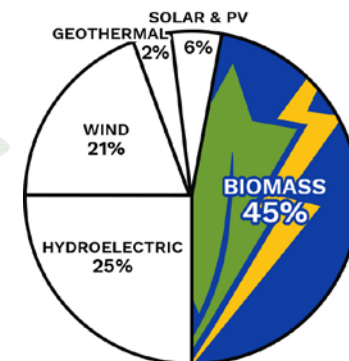


ÚVOD

Exponenciální nárůst světové populace
po Expanze průmyslových odvětví



zvýšená poptávka
energií



- Volba energie z biomasy před fosilními palivy může účinně snížit emise **CO₂**
- Fosilní paliva jsou navíc široce uznávána jako neudržitelný primární zdroj energie
- **EU strategie 2020**, členské státy EU zvýšení využívání obnovitelných zdrojů
- Využití biomasy v surovém stavu má více omezení **X** fosilní paliva
- Metody zušlechťování biomasy
- Draslík největší vliv na její vlastnosti při termické přeměně



TOREFAKCE

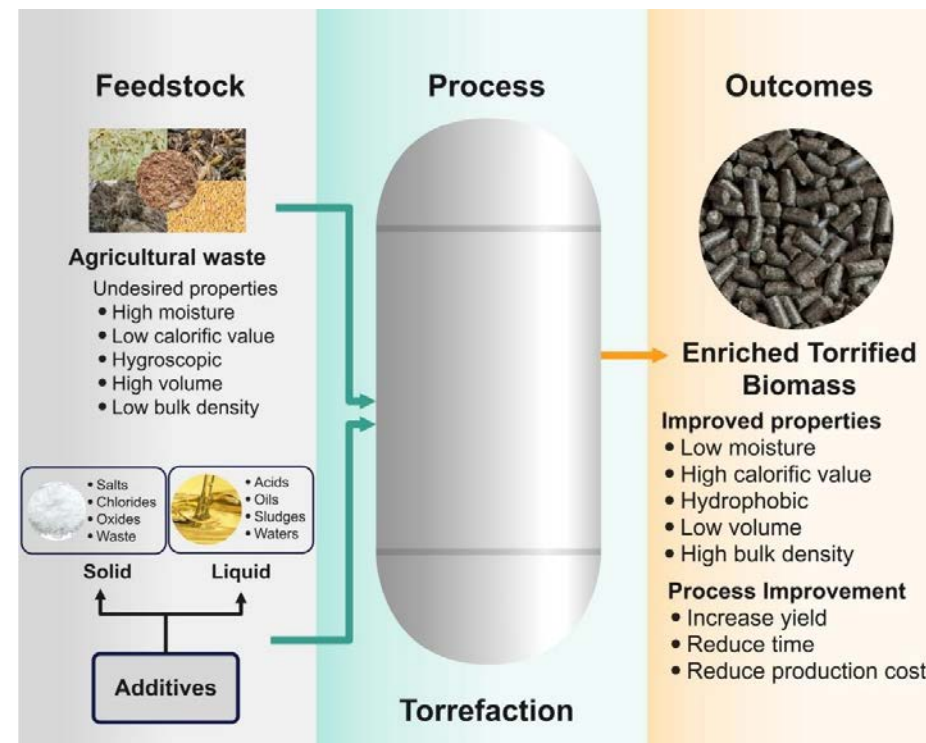
Torefikace je technologie pro výrobu biouhlu používaného jako tuhé palivo nebo jako stavební materiál šetrný k životnímu prostředí. **Torefikace** je termochemický proces, který lze považovat za **nízkoteplotní variantu pyrolýzy**. Je ovlivněna rostlinným druhem a jeho chemickým složením.

Při torefikaci se organická hmota zahřívá v inertní atmosféře za atmosférického tlaku, v teplotním rozsahu **200 °C až 300 °C** s nízkou rychlostí zahřívání částic a **dobou zdržení 15 minut až maximálně 3 hodiny**.

Jedním z hlavních **technických problémů**, se kterými se setkáváme při používání biomasy a odpadů jako pevných paliv v technologických procesech, je **skladování a manipulace**.

Cílem torefikace je snížit vlhkost a obsah těkavých látek v biomase, a tím zlepšit specifické vlastnosti paliva, jako je zvýšená hustota energie, hydrofobní chování, zvýšení homogenity, eliminace biologické aktivity, zlepšení mletí.

Jednou z možností **optimalizace průběhu termochemického rozkladu biomasy je přidavek draslíku**.



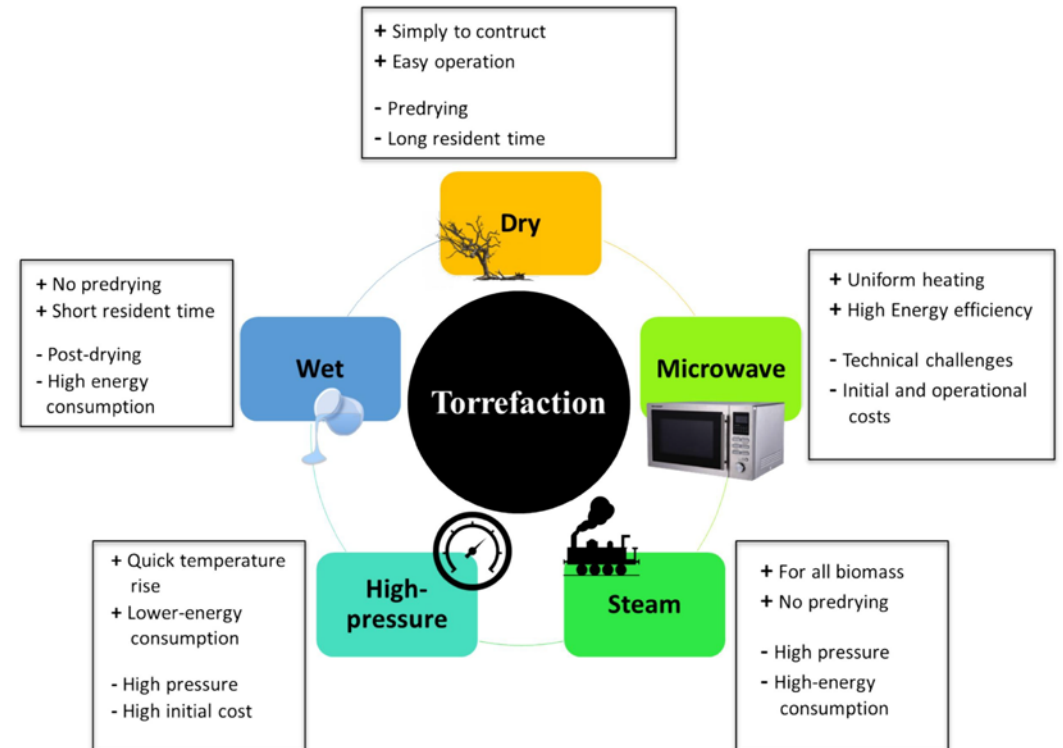
Pokrok v procesu torefakce

Kromě konvekční suché torefakce bylo také navrženo několik technik torefakce pro zlepšení kvality biomasy.

Jedná se o **metody založené na typu média**, jako je inertní nebo oxidační, nebo na základě rozdílu v primární fázi média, jako je mokrá torefakce, torefakce zředěnými kyselými roztoky, mikrovlnná torefakce, nebo kombinace těchto procesů.

Alternativní torefakční procesy: vysokotlaká, parní nebo plynová torefakce

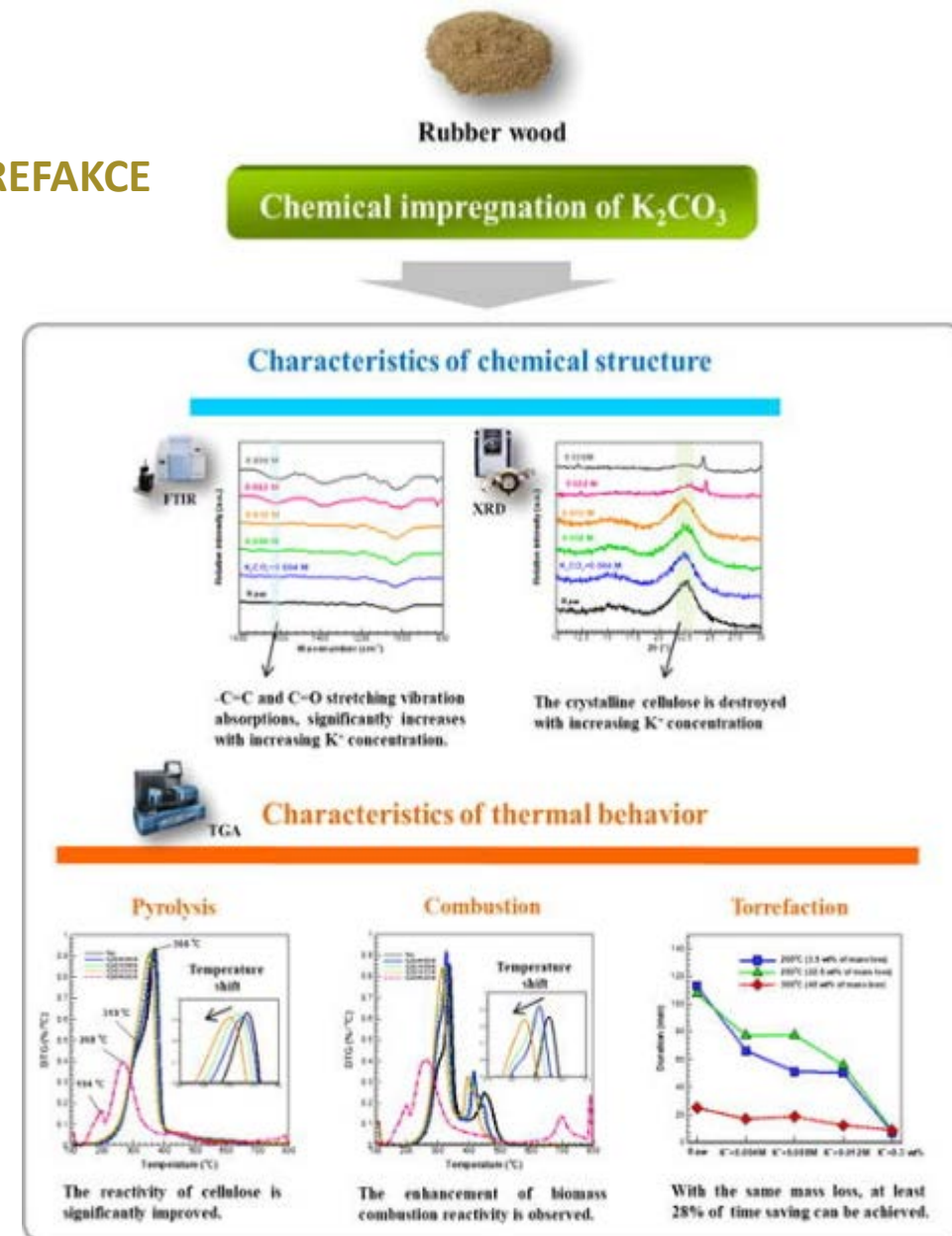
Vlastnosti torefikované biomasy by měly být konzistentní a neměly by se měnit z hlediska použité torefakční technologie.



„CÍL VÝZKUMU“ OVĚŘENÍ VLIVU PŘÍDAVKU K-SOLÍ NA PRŮBĚH TOREFAKCE

Postup k dosažení cíle:

- Výběr vhodných sloučenin draslíku a biomasy.
- Identifikace významu zrnitosti (velikost povrchu z hlediska vazby K-solí) pro průběh torefakce s přídatkem K-solí. Použití K-solí o různé koncentraci. Sledování vlivu zrnitosti na dvou třídách: 0.063-0.4 mm a > 0.4 mm.
- Stanovení základních energetických parametrů vzorků biomasy před a po impregnaci (elementární analýza, výhřevnost, úbytek hmotnosti, RTG difrakce ke stanovení krystalinity celulózy).
- Využití analyzátoru TGA a laboratorní pyrolýzy pro zjištění vlivu draslíku na termickou degradaci biomasy.
- Analýza produktů torefakce s využitím infračervené spektroskopie (FTIR) a TD-GC/MS.



ANALYTICKÉ METODY

Proximální analýza → provedena dle ASTM (tj. Vlhkost: E871; prchavá hořlavina: E872; fixní uhlík: E1534; a popel: D1102)

Elementární analýza → PerkinElmer 2400 Series II CHNS / O

Spalné teplo → bylo měřeno kalorimetrem (IKA C500), hodnota surové biomasy je **15,34 MJ/kg**, ve vzorku impregnovaném **0,012M K⁺** je hodnota HHV **14,32 MJ/kg**.

Termogravimetrické metody → na přístroji (TG/DSC2 Mettler Toledo) a **Experimentální laboratorní pyrolýzy** (s plynovým chromatografem Agilent 7890B Series GC Custom) pro zjištění vlivu draslíku na termickou degradaci biomasy.

FTIR spektrometr (Nicolet 6700) → analýzy funkčních skupin vázaných na biouhel.

Rentgenová difrakční analýza (XRD) pomocí rentgenového difraktometru (D8 Advance ECO, Bruker) → stanovení krystalinity celulózy



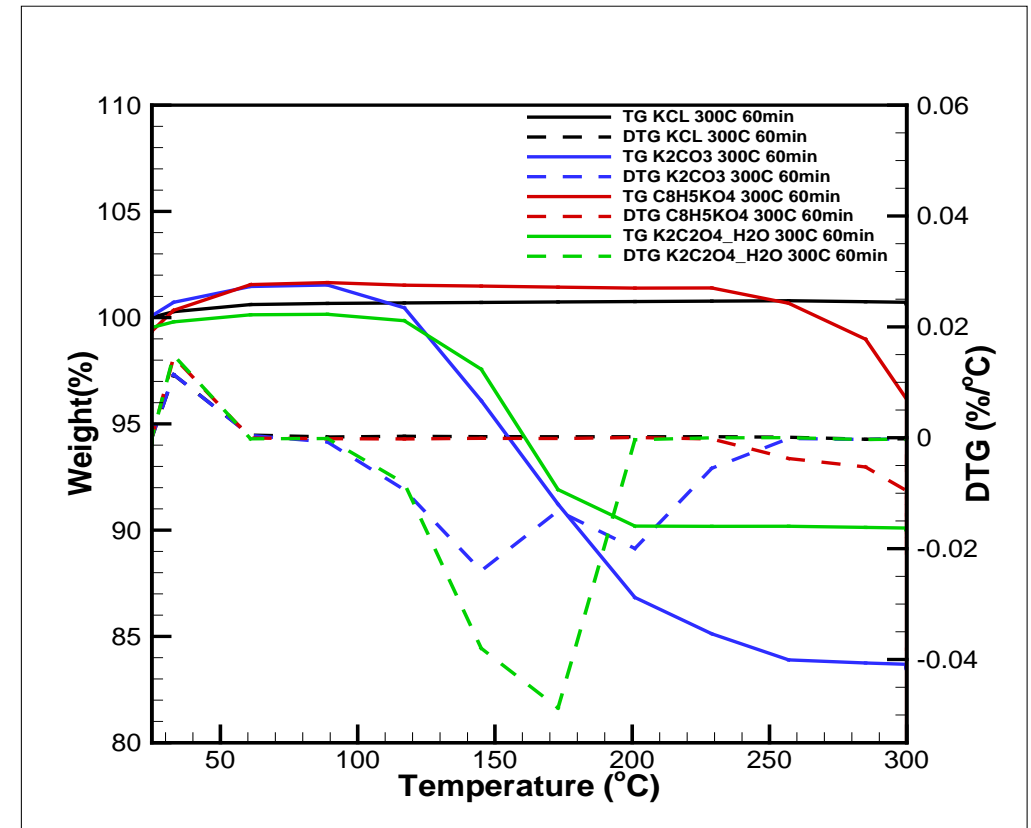
VÝBĚR K⁺ solí pro impregnaci biomasy

Vliv přidavku K⁺ solí na rozklad celulózy byl sledován pomocí TGA analýzy, která probíhala po dobu 60 minut při teplotě 300°C za použití:

- chloridu draselného (KCl)
- uhličitanu draselného (K₂CO₃)
- hydrogenftalátu draselného (C₈H₅KO₄) monohydrátu šťavelanu draselného (K₂C₂O₄)

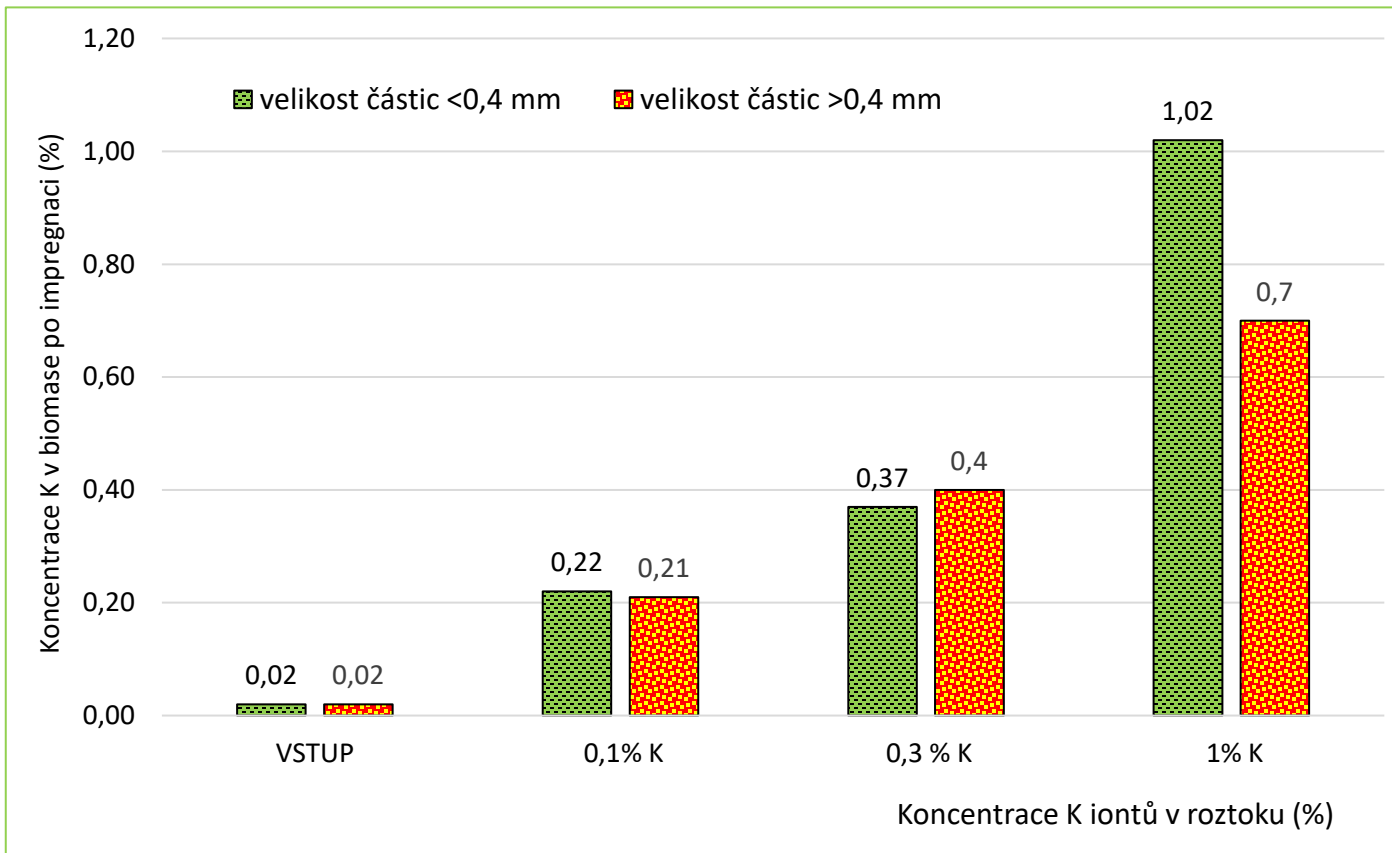
Rozklad doprovázený ztrátou hmotnosti v širokém teplotním intervalu: 150-300 °C .

-> odstranění fyziologicky volně vázané vody

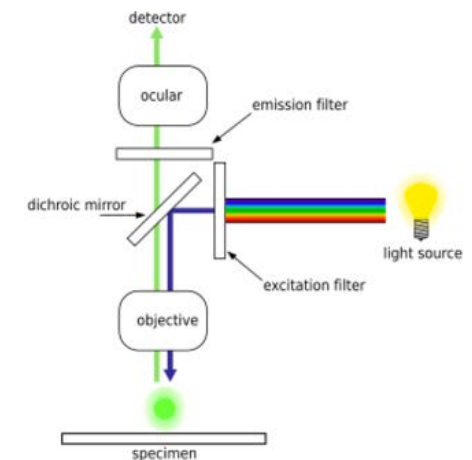


KONCENTRACE K⁺ PO IMPREGNACI

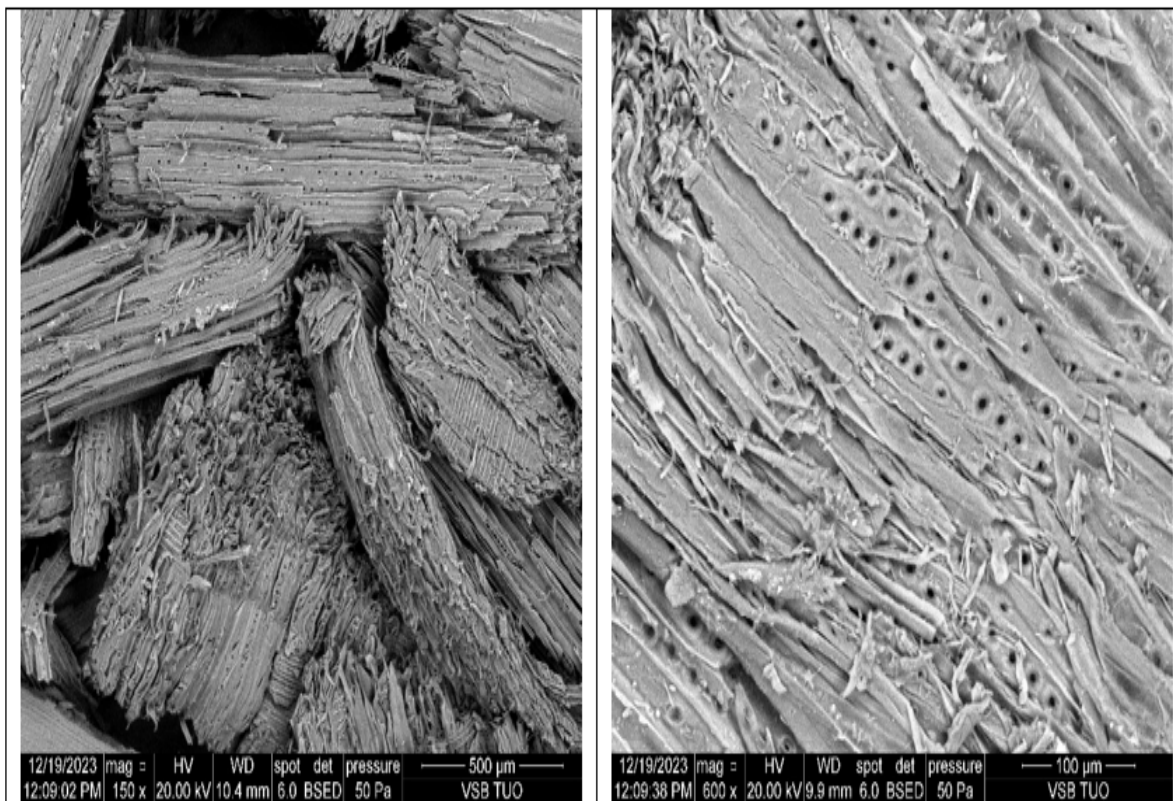
Po impregnaci byla provedena analýza obsahu K fluorescenčním mikroskopem



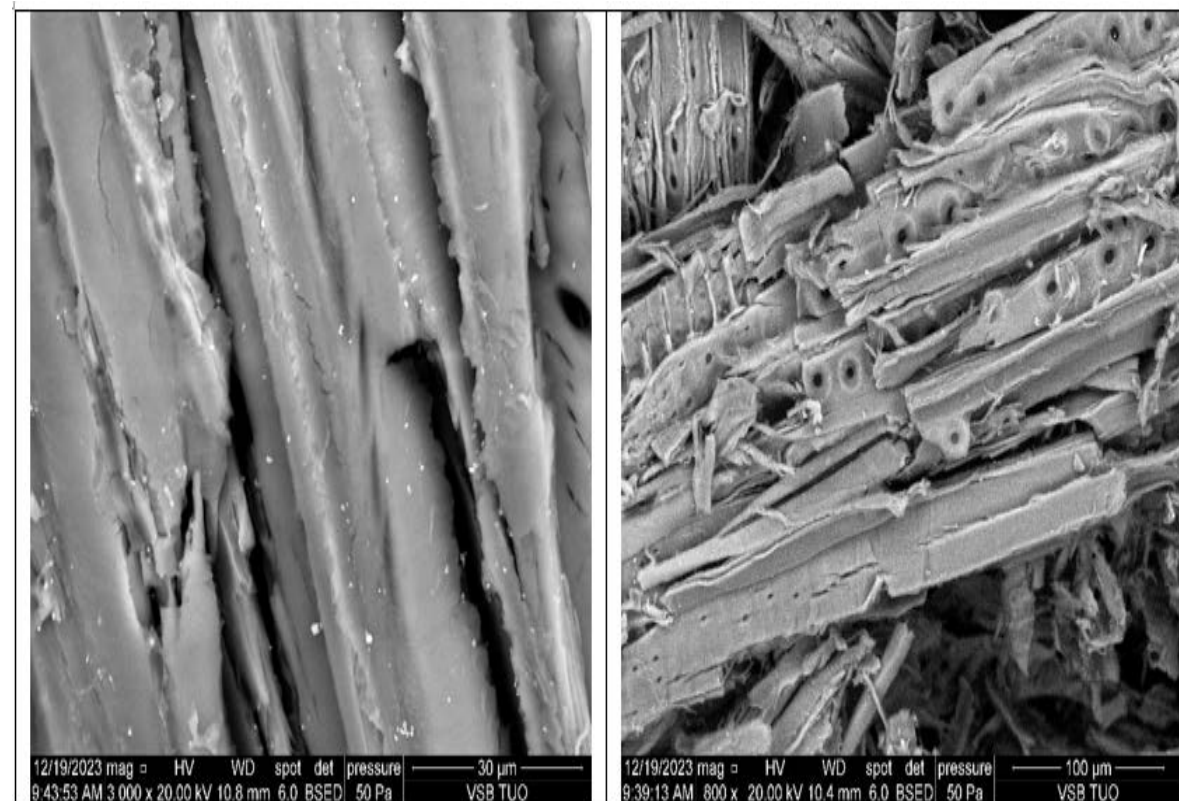
Vliv velikosti částic dřevní biomasy na impregnaci se projevils až při 1% koncentraci K⁺
Částice > 0,4 mm vykazovaly nižší schopnost impregnace.



Výskyt K-solí na částicích biomasy pod elektronovým mikroskopem



Obr. Charakter částic smrkových pilin o zrnitosti 0.063-0.4 mm bez předúpravy, při různých zvětšeních. Vpravo detail s průduchy.



Obr. Částice smrkových pilin o zrnitosti ≥ 0.4 mm po impregnaci 1% K_2CO_3 , při různých zvětšeních. Bílé částice indikují přítomnost K_2CO_3

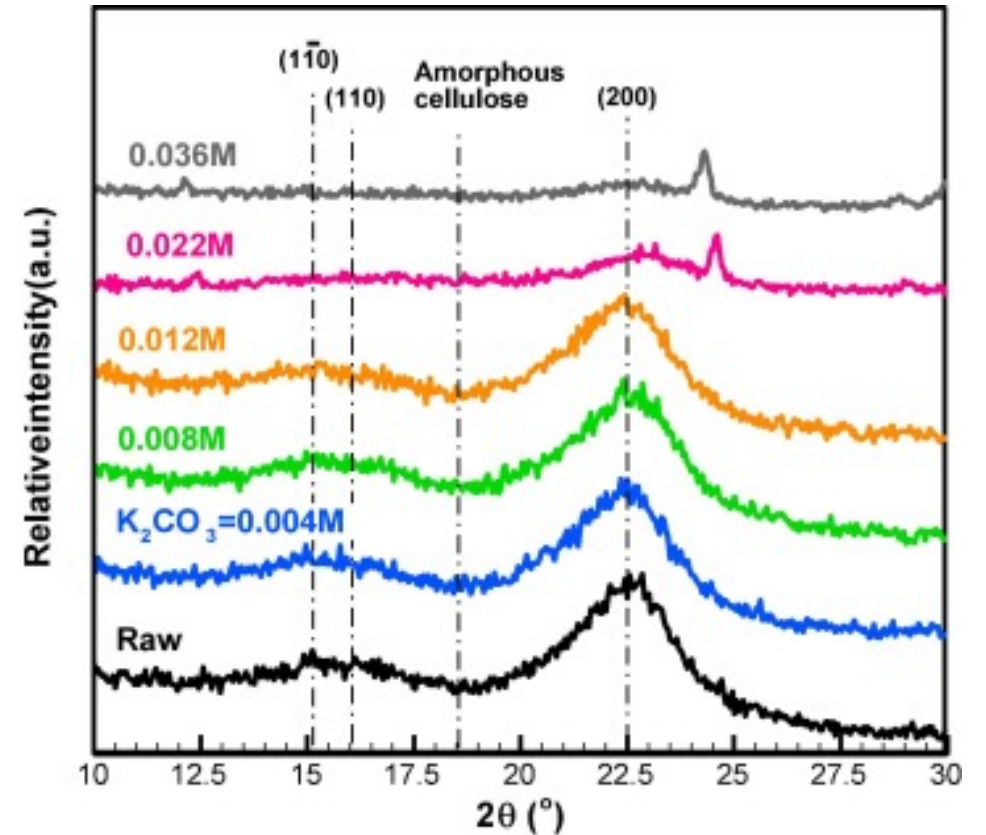
Krystalinita celulózy – XRD analýza

XRD prokázala, že s rostoucí koncentrací draslíku **klesá** krystalinita celulózy, což **zvyšuje** reaktivitu biomasy.

Ve vzorku bez předúpravy se vytvoří zřetelná linie **při 22,5 °** → celulózová struktura.

Zvýšení koncentrace K_2CO_3 → pokles krystalinity celulózy. Vysvětlení: transformace molekul celulózy z krystalické struktury na amorfni → **přídavek K_2CO_3 oslabuje vodíkové vazby.**

Přídavek 0,022M K_2CO_3 a > 0,022M K_2CO_3 vytváří linie při 12,5 ° a 24,5 °.



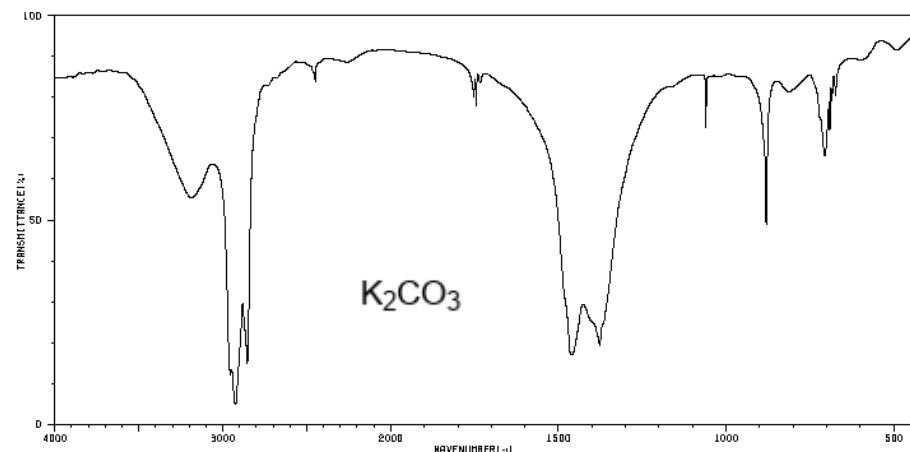
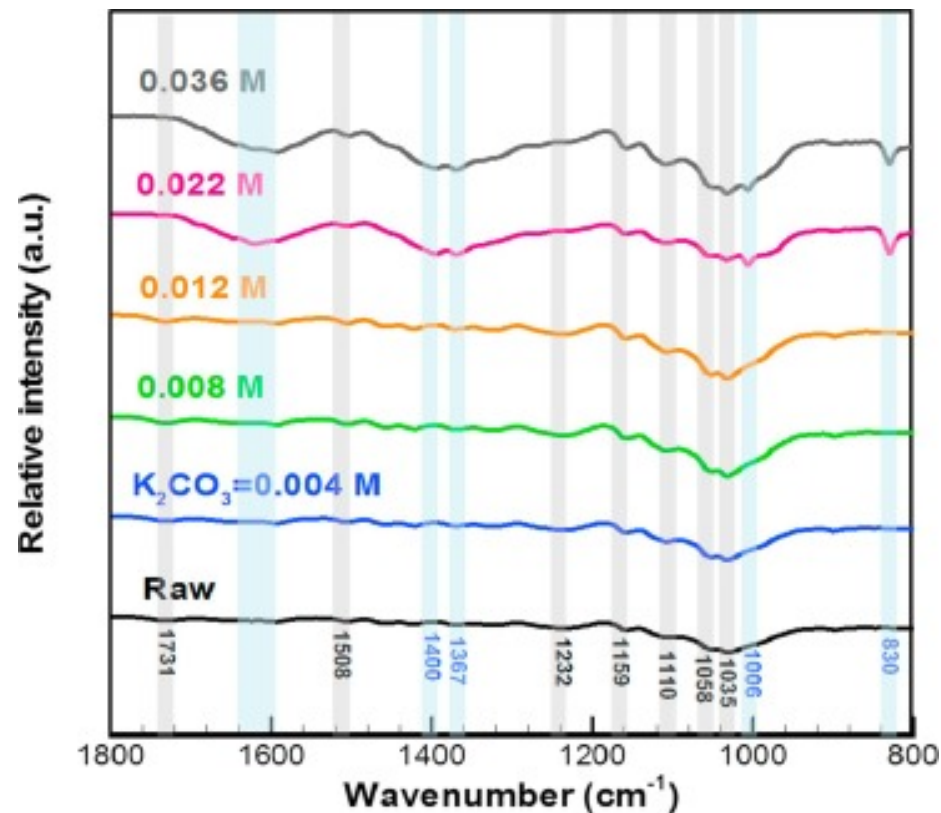
Změny v chemickém složení sledované pomocí FTIR

Barevné rozlišení v obrázku:
Šedé zóny jsou identifikovány jako normální
absorpční pásy v surovinách na bázi dřeva.

Po impregnaci **K-solí** se objeví další vibrační pásy
modré zóny = připisované charakteristickým pásům
způsobených změnami v důsledku přídavku K_2CO_3 .

Modré zóny jsou výrazné pro vzorky ošetřené
vysokými koncentracemi K_2CO_3 , jako jsou **0,022M** a
0,036M.

Pásma v rozmezí **1600–1650 cm^{-1}** (odpovídající
vazbě C=C) a **830 cm^{-1}** (odpovídající C-H vibracím v
alkenech), které jsou s rostoucí koncentrací draslíku
intenzivnější.



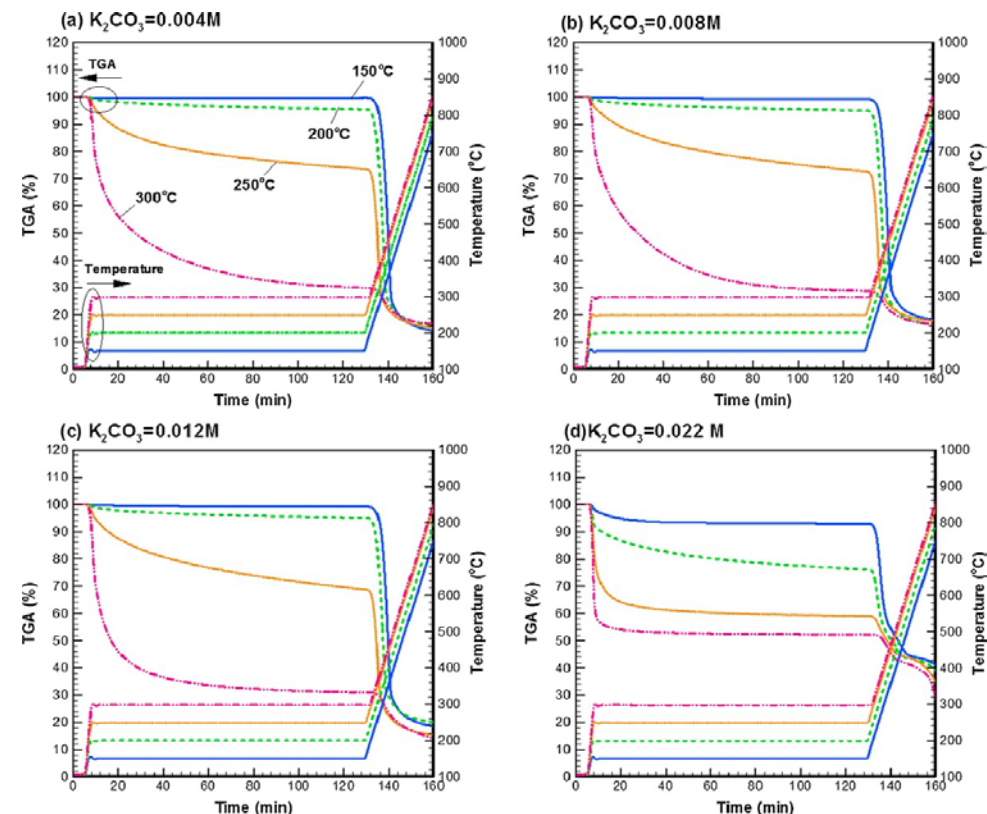
Průběh torefakce sledovaný TGA

Torefakce probíhá při teplotě od 150 do 300 °C. V podmínkách pomalé pyrolýzy = delší zdržení materiálu v reaktoru při absenci kyslíku.

Při teplotě torefakce 150 °C nedochází téměř k žádnému termickému rozkladu.

Při teplotě torefakce 200 °C je rozdíl v úbytku hmotnosti malý s výjimkou biomasy impregnované **0,022M K₂CO₃**.

Výrazný pokles hmotnosti vzorku biomasy je zřejmý při teplotě torefakce **250 nebo 300 °C**. Při této teplotě dochází k výrazné **degradaci hemicelulózy a částečnému rozkladu celulózy**.



VÝSLEDKY TOREFAKCE

U vzorků bez předúpravy a vzorků s nízkým přídávkem K_2CO_3 při teplotě **150 a 200 °C** se úbytek hmotnosti výrazně neodlišuje.

Při torefakční teplotě **250 °C** → **snížení výtěžku pevné látky = rozklad celulózy**, ovlivněn zvýšeným obsahem K_2CO_3 .

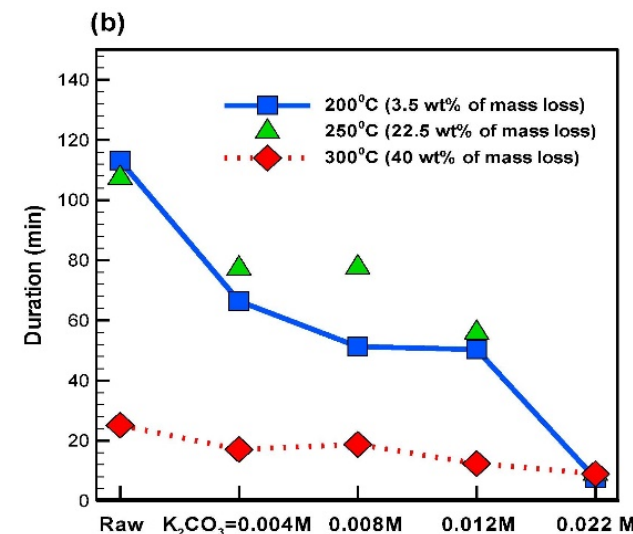
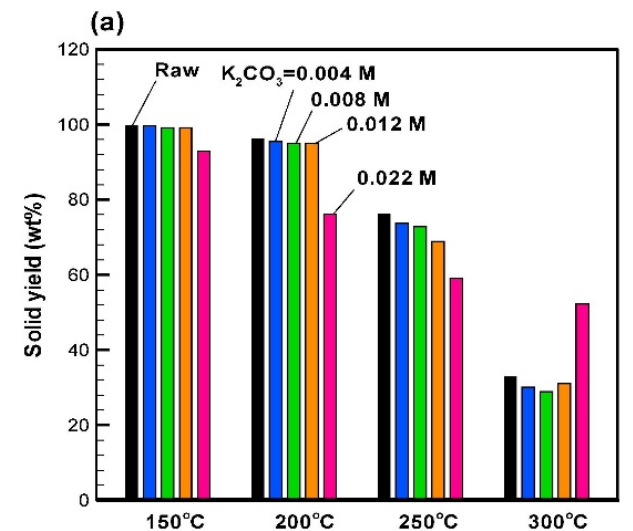
Při torefakční teplotě **300 °C** se výtěžek pevné látky zvýšil při koncentracích K_2CO_3 **0,012 M a 0,022 M**. To lze vysvětlit:

- **zvýšení tvorby biouhlu** z polykondenzační reakce.
- relativně více K_2CO_3 je zadrženo ve vzorcích (teplota rozkladu K_2CO_3 je 750°C)

Bodové značky se ztrátou **3,5; 22,5 a 40 %hm.**, odpovídají torefakčním teplotám **200, 250 a 300 °C** za jednotku času.

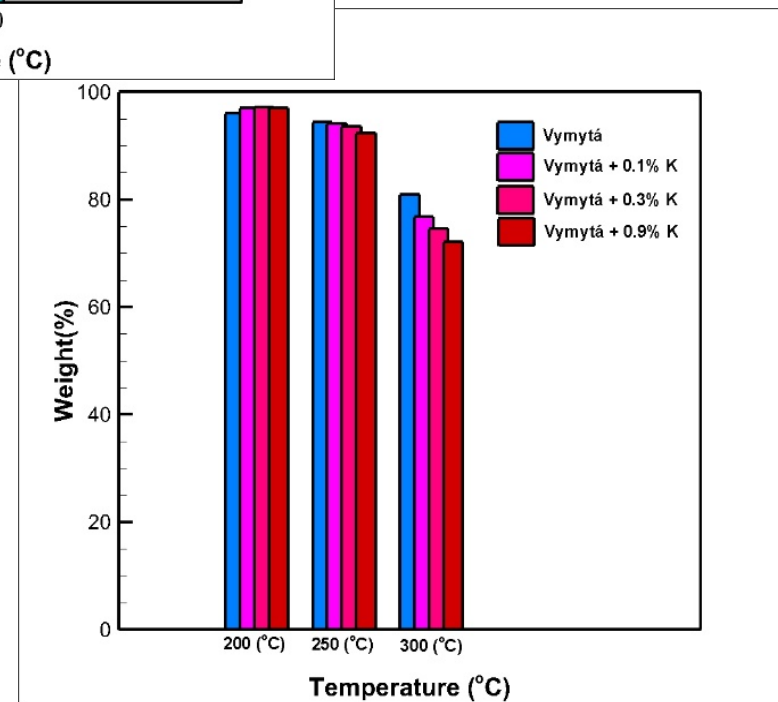
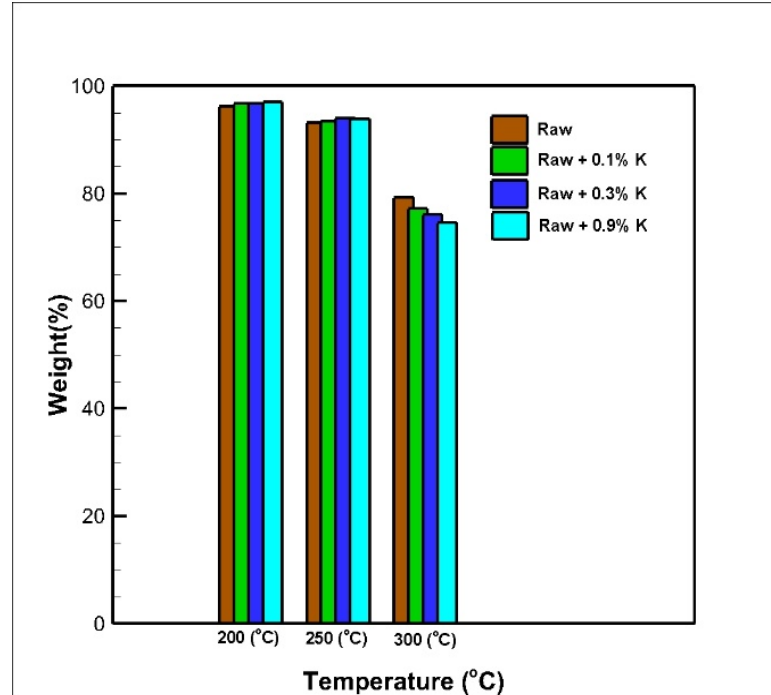
Při stejném úbytku hmotnosti v teplotním intervalu **200–300 °C** lze ušetřit nejméně **28 %-93 %** času pro torefakci biomasy impregnované draslíkem.

Vyrobený biouhel bohatý na draslík napomáhá rozvoji technologií **ukládání uhlíku**, lze je využít jako **zdroj uhlíku pro půdy**, k **sekvestraci CO_2** a využít **hnojivý účinek K v biouhlu**, čímž je možné **podpořit negativní emise uhlíku**.



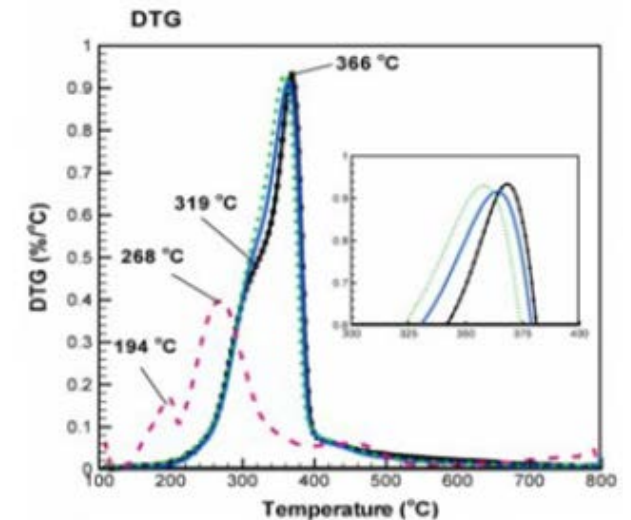
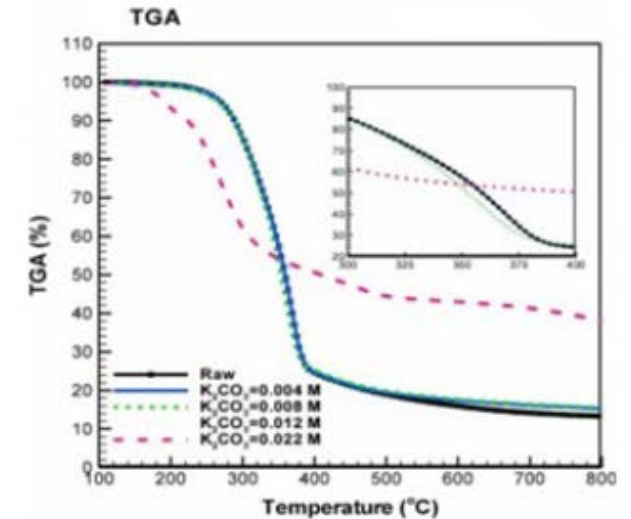
VÝSLEDKY TOREFAKCE vymytí

- Vzorky dřeva byly promyty 1% kyselinou octovou (PENTA s.r.o., čistota 99 %) před impregnací K.
- Torefakce 200 °C nejsou zřejmé žádné rozdíly mezi promytým a nepromytým vzorkem. Torefakce při teplotě 250 °C ukázala, že vymytí vzorků **1% kyselinou octovou** usnadnilo katalytický účinek draslíku.
- Při teplotě 300 °C dochází k postupně se zvyšující degradaci vzorku a tím i ztrátu hmotnosti jak obsahem K ve vzorcích stoupá ovšem vyšší je pozorována u promytých vzorků biomasy.
- **Je to zřejmě z důvodu že vymytím dojde jak k demineralizaci K (který se poté impregnoval zpět) tak i dalších prvků Na, P, Ca atd., které mohou potlačovat degradaci biomasy.**



VÝSLEDKY PYROLÝZA

- DTG křivka → významný pík při **366 °C** s ramenem při **319 °C**.
- Křivky DTG u impregnovaných vzorků ukazují, že se píky posunují směrem **k nižší teplotě se zvyšující se koncentrací K** a rameno píku má tendenci mizet.
- V případě **0,022M K₂CO₃** jsou píky při teplotě **194 °C** a **268 °C** důsledkem rozkladu **modifikované hemicelulózy a celulózy**. Tato koncentrace draslíku v biomase **podporuje rychlejší nástup procesu rozkladu biomasy = katalytický účinek**.
- Na konci pyrolýzy => nerozložený zbytek se **zvyšuje z 13,4 na 38,1% hm.** (se zvyšující se koncentrací draslíku) => **způsobeno polykondenzační reakcí usnadněnou impregnací draslíku pro tvorbu biouhlu a více draslíku zadrženého v biomase.**



SHRNUTÍ DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ

V biomase impregnované draslíkem, lze při **stejné ztrátě hmotnosti** v teplotním **rozmezí 200-300 °C torefakce** dosáhnout **28% až 93% úspory času**. (Zkrátí se časový interval rozkladu)

Biomasa impregnovaná draslíkem **může usnadnit její termochemické reakční procesy**.

Při nižších teplotách je účinek draslíku při torefakci biomasy téměř nepostřehnutelný, zatímco **při vyšších torefakčních teplotách (250 °C) je katalytický účinek zjevný**.

Praktickým dopadem je, že **teplota nebo doba zpracování** při torefakci a pyrolýze může být **snížena** v důsledku katalytického účinku, pokud je obsah draslíku v biomase zvýšen, také **zvyšují účinnost produkce biouhlu**.



