



POMALÁ NÍZKOTEPLTNÁ PYROLÝZA VYBRANÝCH DRUHOV RASTLINNEJ BIOMASY

Jarmila Geffertová – Anton Geffert

Abstract

The article presents the results of the low-temperature destructive distillation (time 60 minutes, temperature lower 300 °C) of the osier willow wood – „fast growing“ clone RAPP and the wine-remains.

The obtained results have shown, that after this manner it is possible to prepare the fuel with 1,6-times higher energy content (30,6 MJ.kg⁻¹) from clone RAPP wood and from otherwise unused waste biomass – wine-remains – the fuel with 1,5-times higher energy content (26,4 MJ.kg⁻¹). It is due to the relative increase of carbon content in the fuel during the pyrolysis by about 25 till 28 %.

Key words: *destructive distillation, plant biomass, elementary compound, charcoal, combustion heat*

ÚVOD

Rozkladná destilácia dreva patrí medzi pyrolýzne procesy, ktorých princíp spočíva v termickom rozklade organických látok za neprítomnosti, alebo obmedzenej prítomnosti kyslíka nad medzu termickej stability prítomných organických látok. Termický rozklad môže prebiehať v oblasti teplôt od 150 °C do 900 °C (Jandačka a kol., 2007). Zvýšená teplota vplyva na fyzikálne, štruktúrne a chemické vlastnosti dreva (Kačík, 1997).

Pri termickom pôsobení na biomasu prebieha celý komplex postupných a paralelných reakcií v závislosti na chemickom zložení, vlhkosti, a teplote a dobe pôsobenia.

Súčasne prebiehajú termooxidačné, depolymerizačné a dehydratačné reakcie (Blažej, Košík, 1985, Kačíková, Kačík, 2011, Gerdes 2001), v dôsledku ktorých vzniká veľké množstvo sekundárnych medziproduktov a ktoré sa môžu buď rozkladať na nízkomolekulové látky (CO, CO₂, H₂O), alebo v dôsledku rastových, kondenzačných reakcií a sieťovania môžu vznikajú aj nové polymérne látky.

Termický rozklad chemických zložiek dreva (hemicelulózy) začína už nad teplotou 100 °C. Pod 200 °C prebieha degradácia celulózy radikálovým mechanizmom – prednostne v amorfných oblastiach. Pri 270 °C začína pyrolýza spojená so zánikom pôvodných väzieb vo všetkých zložkách dreva a uvoľňovaním plynných produktov - prebieha dehydratácia, kondenzácia a transformácia uhlíkového skeletu zložiek dreva na látky s vyšším obsahom uhlíka (Solár 2001).

Okolo 200 °C dochádza aj k rozkladu a vzrastá obsah uhlíka. Prchavými produktami termického rozkladu sú prevažne jednoduché a kondenzované zlúčeniny fenolického charakteru, ktoré tvoria prevažnú časť drevného dechtu (Solár 2001, Fengel, Wegener, 1984).

Prchavú nekondenzovateľnú časť pyrolýzneho plynu tvoria hlavne CO₂, CO, H₂, CH₄ a uhľovodíky C₂ až C₄ (Bučko a Osvald, 1997, Markoš a kol., 2010). Podľa Bučka a Osvalda tvorí táto časť 16-19 % pri teplotách pyrolýzy 400-600 °C a Jandačka a kol. (2007) uvádza pre pomalú pyrolýzu 25–30 % podiel.

Skondenzovateľné produkty destilácie sú hnedej farby a predstavujú pestrú zmes viac ako 300 zlúčenín, ktoré vznikajú priamo zo zložiek dreva alebo ako dôsledok sekundárnych reakcií. Sú to kyseliny (prevláda kyselina octová), alkoholy, aldehydy, ketóny, fenoly a rôzne aromatické produkty (Blažej a Košík, 1985), ktorých obsah sa pohybuje podľa Bučka a Osvalda (1997) od 45 do 50 % a podľa Jandačku a kol. (2007) 30-35 %.

Pevným produktom rozkladnej destilácie drevnjej biomasy je drevné uhlie, ktorého výťažky pri teplote 400 °C uvádza Fengel a Wegener (1984) od 33 do 41 %, Bučko a Osvald (1997) 32 – 39 %, Jandačka a kol. (2007) pre pomalú nízкотеплотnú pyrolýzu 20-35 %. Drevné uhlie sa v závislosti od pôsobiacej teploty obohacuje o uhlík a zvyšuje sa jeho energetický potenciál. Jandačka a kol. (2007) a uvádzajú zvýšenie obsahu uhlíka pri teplote pyrolýzy 300 °C z 50,4 na 56,4 %, pokles obsahu vodíka zo 6,7 % na 5,4 %, podielu kyslíka zo 42,2 na 37,4 % a podielu dusíka z 0,65 % na 0,39 %.

Cieľom práce bolo podrobiť vzorky vybraných druhov biomasy pri rovnakých podmienkach pomalej nízкотеплотnej pyrolýze a vyhodnotiť účinok termickej degradácie stanovením obsahu jednotlivých frakcií, kyslosti získaného surového drevného octu a zmeny energetického obsahu pôvodnej vzorky voči získanému drevnému uhliu vo väzbe na zmenu elementárneho zloženia.

MATERIÁL A METODIKA

Na sledovanie pomalej nízкотеплотnej pyrolýzy boli použité frakcie 0,5-1,0 mm vzorky pilín rýchlorastúceho klonu RAPP vŕby košíkárskej (*Salix viminalis*) a poľnohospodárskeho odpadu – hroznových zvyškov.

Pyrolýza prebiehala v uzavretých laboratórnych retortách vybavených teplomerom. Navážka vzorky (20 g) sa postupne ohrievala, pričom celková doba termického pôsobenia bola 60 minút. Produkty rozkladu boli z retorty odvádzané cez laboratórny chladič. Kondenzovateľné látky boli zachytávané do odvažovačky umiestnenej na digitálnych váhach a neskondenzovateľné produkty sa odsávali cez digestórium. V retorte zostal zvyšok po pyrolýze - drevné uhlie.

Pri stanovení jednotlivých frakcií termického rozkladu sa vychádzalo z gravimetrického stanovenia tuhej (drevného uhlia) a kvapalnej fázy (kondenzátu), pričom množstvo plynného neskondenzovateľného podielu sa určilo dopočítaním z hmotnosti pôvodnej vzorky: $m_g = m_{\text{vzorky}} - (m_s + m_l)$

Kyslosť surového drevného octu v kondenzáte bola stanovená pH-metrickou alkalimetrickou titráciou a vyjadrila sa ako obsah kyseliny octovej.

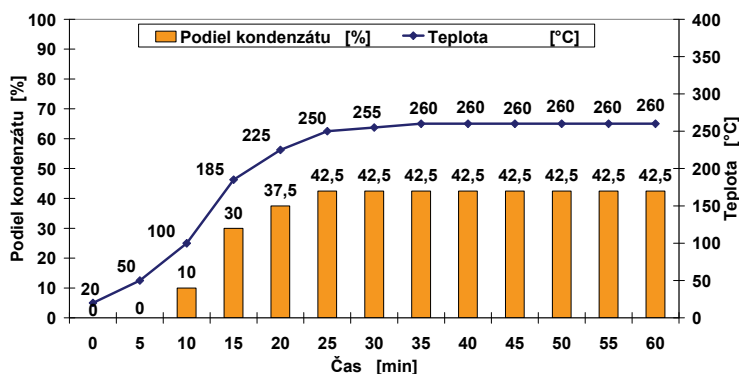
V pôvodných vzorkách a v drevnom uhli získanom nízкотеплотnou pyrolýzou bolo stanovené:

- elementárne prvkové zloženie - obsah uhlíka, vodíka, dusíka (obsah kyslíka sa dopočítal) na analyzátore NCS – FLASH EA 1112,

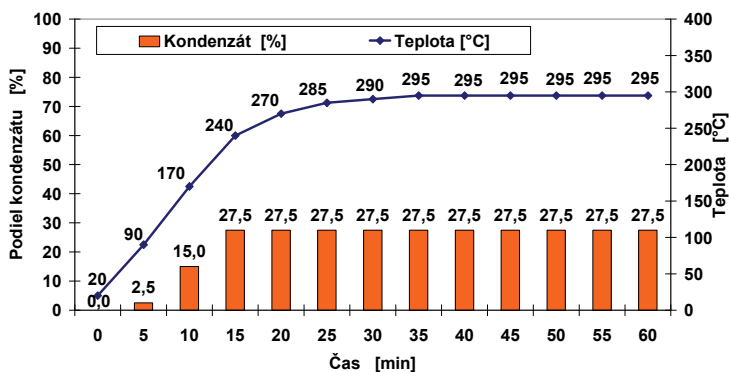
- o spaľovacie teplo pôvodných vzoriek a ich drevného uhlia v kalorimetrickom systéme IKA C 200 za použitia softvéru Cal Win v súlade s normou STN ISO 1928 (44 1352) Tuhé palivá. Stanovenie spaľovacieho tepla kalorimetrickou metódou v tlakovej nádobe a výpočet výhrevnosti.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Priebeh pomalej nízko-teplotnej pyrolýzy jednotlivých vzoriek po dobu 60 minút je znázornený na obr. 1 a 2.



Obr. 1 Priebeh rozkladnej destilácie dreva klonu RAPP



Obr. 2 Priebeh rozkladnej destilácie hroznových zvyškov

Z grafov vyplýva, že pri rozkladnej destilácii dreva vrbí košíkárskej (*Salix viminalis*) klon RAPP maximálny podiel kondenzátu 42,5 % z pôvodnej navážky sa dosiahol po 25 minútach termického pôsobenia pri dosiahnutí teploty 250 °C. Ďalšie zvýšenie teploty na 260 °C a predĺženie termického pôsobenia sa neprejavilo na zvýšení množstva kondenzátu.

Množstvo kondenzátu v prípade termického pôsobenia na hroznové zvyšky dosiahlo maximum po 15 minútach pyrolýzy pri teplote 240 °C a predstavovalo 27,5 % z hmotnosti pôvodnej vzorky, čo je o 15 % menej, ako sa stanovilo pri klone RAPP.

Rozdiel v množstve získaného kondenzátu bol ovplyvnený rozdielnou vlhkosťou, nakoľko sa na destiláciu použili vysušené hroznové zvyšky a vzorka klonu RAPP mala vlhkosť 4,9 %, čo predstavuje 11,5 % z hmotnosti kondenzátu.

V tab. 1 je uvedený obsah jednotlivých frakcií rozkladnej destilácie sledovaných vzoriek.

Tab. 1 Zastúpenie jednotlivých frakcií rozkladnej destilácie

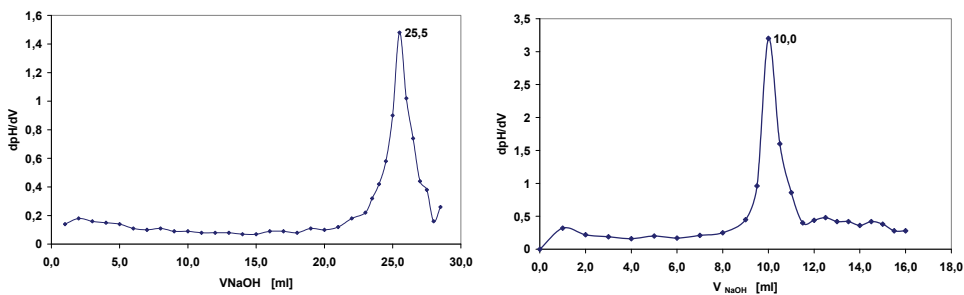
Vzorka	Drevné uhlie	Kondenzát	Plynná časť
	[%]	[%]	[%]
Vfba - klon RAPP	32,5	42,5	25,0
Hroznové zvyšky	47,5	27,5	25,0

Z porovnania jednotlivých frakcií možno konštatovať, že v prípade klonu RAPP obsah pevnej fázy – drevného uhlia predstavoval len 32,5 %, zatiaľ čo pri hroznových zvyškoch to bolo až 47,5 %.

U klonu RAPP bol zvýšený hlavne kvapalný podiel, ktorý dosiahol 42,5 %. Obsah dopočítanej plynnej časti v oboch prípadoch mal rovnakú hodnotu 25,0 %.

Kondenzát predstavujúci kvapalnú časť získanú rozkladnou destiláciou dreva pozostáva zo surového drevného octu (SDO) a drevného dechtu.

V praxi sa z neho rôznymi deliacimi a čistiacimi procesmi (destilácia, rektifikácia, zrážanie, extrakcia, chemické čistenie...) môže získať kyselina octová, metanol, rôzne kyseliny, alkoholy, aldehydy, ketóny a iné. Pestrú zmes kyslých zložiek možno stanoviť pH-metrickou alkalimetrickou titráciou roztokom NaOH a vyjadriť ako obsah CH_3COOH vo vzorke (Laurová a kol. 2006).



Obr.3 Stanovenie kyslosti SDO po termickej destilácii RAPP a hroznových zvyškov

Obsah kyseliny octovej v kondenzáte (v SDO) po termickom rozklade dreva klonu RAPP predstavoval 14,7 % a v SDO z hroznových zvyškov bol len 5,8 %.

V tab. 2 je uvedené elementárne zloženie pôvodného dreva vřby (*Salix viminalis*) klon RAPP a získaného drevného uhlia. Z výsledkov možno konštatovať, že v procese pyrolýzy pri termickom rozklade dreva došlo k obohateniu pevnej fázy o uhlík o 28,3 % a zároveň sa znížil obsah vodíka a kyslíka. Počas degradácie unikala zo vzorky pestrá zmes látok, či už vo forme plynu alebo kondenzátu. Obsah dusíka vzrástol z 0,32 % na 0,74 %.

Tab.2 Elementárne zloženie a spaľovacie teplo – klon RAPP

Vfba (<i>Salix viminalis</i>)	C	N	H	O	Spaľovacie teplo
klon	% na sušinu				[J.g ⁻¹]
RAPP* drevo	49,1	0,32	5,43	45,15	19 450
RAPP - drevné uhlie	77,4	0,74	3,92	17,95	30 634

*(Dzurenda, L., Geffertová, J., Zoliak, M., 2010)

V dôsledku uvedeného sa zvýšil energetický obsah pevnej fázy z 19 450 J.g⁻¹ na 30 634 J.g⁻¹, čo predstavuje 1,6-násobné zvýšenie spaľovacieho tepla.

V tab. 3 sú uvedené výsledky elementárneho zloženia hroznových zvyškov a z nich získaného drevného uhlia po 60 minútovej rozkladnej destilácii.

Tab. 3 Elementárne zloženie a spaľovacie teplo – hroznové zvyšky

Vzorka	C	N	H	O	Spaľovacie teplo
	% na sušinu				[J.g ⁻¹]
Hroznové zvyšky	47,5	0,56	5,51	46,43	17 226
Drevné uhlie - hroz. zvyšky	72,0	0,79	3,24	23,95	26 392

Obohatenie pevnej fázy predstavovalo zvýšenie obsahu uhlíka o 24,5 % a pokles obsahu vodíka ako ďalšieho aktívneho energetického prvku o 2,27 %.

V dôsledku synergického efektu zvýšenia obsahu uhlíka, zníženia obsahu vodíka a zníženia obsahu kyslíka ako neaktívnej energetickej zložky sa spaľovacie teplo pevného zvyšku (drevného uhlia) zvýšilo 1,5-násobne zo 17 226 J.g⁻¹ na 26 392 J.g⁻¹.

ZÁVER

Výroba drevného uhlia je najstaršia metóda zušľachtovania dreva pre energetické účely. Drevné uhlie ako palivo je rozšírené po celom svete a jeho ročná celosvetová produkcia je nad 10 miliónov ton (Dzurenda a Jandačka, 2010). Používa sa v metalurgii a je základnou surovinou na výrobu aktívneho uhlia, ktoré má široké použitie v závislosti na adsorpčnej ploche vnútorného povrchu (potravinárstvo- čistenie vody, vín, liehu, olejov, tukov, priemysel – čistenie plynov, medicína – dialýza a adsorpcia baktérií a plynov).

Dosiahnuté výsledky ukázali, že nízkoteplotnou rozkladnou destiláciou je možné pripraviť palivo s vyšším energetickým obsahom aj z inak nevyužívanej odpadnej biomasy akou sú napr. hroznové zvyšky.

LITERATÚRA

- Blažej, A. - Košík, M. 1985. *Fytomasa ako chemická surovina*. 1. vyd. Bratislava: VEDA, 1985. 404 s. ISBN 71-017-85.
- Bučko, J. – Osvald, A. 1997. Rozklad dreva teplom a ohňom. 1. vyd. Zvolen: TU, 1997. 100 s. ISBN 80-228-0639-0.
- Dzurenda, L. – Jandačka, J. 2010. *Energetické využitie biomasy*. 1. vyd. Zvolen: TU, 2010. 162 s. ISBN 978-80—228-2082-0.
- Fengel, D. - Wegener, G. 1984. *WOOD. CHEMISTRY ULTRASTRUCTURE REACTIONS*. Berlin , New York: Walter de Gruyter, 1984. 613pp. ISBN 3-11-008481-3.
- Gerdes, Ch. 2001. Pyrolyse von Biomasse-Abfall: *Thermochemische Konversion mit dem Hamburger-Wirbelschichtverfahren*. Hamburg: , 2001, 274 pp.
- Jandačka, J. a kol. 2007. *Technológia pre prípravu a energetické využitie biomasy*. 1.vyd. Mojš: Jozef Bulejčík. 2007. 222 s. ISBN 978-80-969595-3-2.
- Kačík, F. 1997. *Vplyv teploty a vlhkosti na zmeny sacharidov dreva*. 1. vyd. Zvolen: TU, 1997. 69 s. ISBN 80-228-0608-0.
- Kačíková, D. - Kačík, F. 2011. *Chemické a mechanické zmeny dreva pri termickej úprave*. 1. vyd. Zvolen: TU, 2011. 71 s. ISBN 978-80-228-2249-7.
- Markoš, J. a kol. 2010. Pyrolýza a splynovanie biomasy: základná charakteristika procesu, zariadenia. In: *Produkcia bioplynu, pyrolýza a splynovanie – efektívny spôsob zhodnotenia biomasy ako obnoviteľného zdroja energie*. Bratislava: VÚP-NOI, 2010. ISBN 978-80-89088-88-1, s. 36-48.
- Solár, R. 2001. *Chémia dreva*. 1. vyd. Zvolen: TU, 2001. 101 s. ISBN 80-228-1007-X.

Pod'akovanie

Autori ďakujú agentúre VEGA za finančnú podporu pri riešení projektu 1/0272/11 a 1/0334/11.