

Na prawach rękopisu

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA  
WYDZIAŁ MECHANICZNO-ENERGETYCZNY

WPŁYW WARUNKÓW TORYFIKACJI BIOMASY I ODPADÓW NA  
WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE PRODUKTÓW

Krystian Krochmalny

Praca doktorska

Promotor: prof. dr hab. inż. Halina Pawlak-Kruczek

Promotor pomocniczy: dr inż. Krzysztof Mościcki

Wrocław 2022



## *Podziękowania*

Niniejszym chciałbym podziękować i zarazem wyrazić wdzięczność dla Pani prof. dr hab. inż. Haliny Pawlak-Kruczek za zaufanie objawiające się dużą swobodą w prowadzeniu badań oraz stworzenie dogodnych warunków do rozwoju. Dziękuję za wyrozumiałość i wstawiennictwo w trudnych chwilach oraz ciągłą inspirację do podejmowania nowych wyzwań. Dziękuję również promotorowi pomocniczemu dr inż. Krzysztofowi Mościckiemu za cenne uwagi dotyczące pracy.

Serdecznie dziękuję moim koleżankom i kolegom z Katedry Inżynierii Konwersji Energii Politechniki Wrocławskiej za wspólne badania i projekty, opublikowane artykuły oraz wsparcie i koleżeństwo. Szczególne podziękowania kieruję do (celowo bez tytułów):

Łukasz Niedźwiecki  
Krzysztof Czajka  
Monika Tkaczuk-Serafin  
Ewa Pelińska-Olko  
Michał Ostrycharczyk  
Tomek Hardy

Specjalne, podziękowania należą się Panu Wiesławowi Ostropolskiemu za niewyczerpane pokłady cierpliwości, pomoc w realizacji prac badawczych oraz liczne konsultacje dotyczące: technik pomiarowych, podstaw automatyki, obróbki metali, badań zapłonów i wybuchów, projektowaniu stanowisk i wielu innych.

Część badań przedstawionych w pracy została zrealizowana w ramach projektu „BioPoGen” (Biocoal for Power Generaton), sfinansowanego przez KIC InnoEnergy w ramach umowy 1202/0001/14.

Osobne podziękowania kieruje do mojej Żony oraz Rodziców. Dziękuję wam za cierpliwość, zrozumienie, wyrozumiałość oraz ogromne wsparcie, które od was otrzymałem. Bez was napisanie niniejszej pracy nie było by możliwe.



*Moim Synom*



## Streszczenie

W pracy zaprezentowano wyniki badań dotyczących wybranych zagadnień związanych z toryfikacją paliw biomasowych oraz paliw odpadowych pochodzenia biomasowego (osad ściekowy). Praca podzielona jest na rozdziały, w których opisywane są kolejne eksperymenty zaczynając od mikroskali (TGA), a na reaktorze pilotowym kończąc. Dodatkowo w pracy omówiono aspekt aplikacyjny toryfikatu polegający na ocenie możliwości współspalania z węglem kamiennym i brunatnym.

Eksperymentalne badania podstawowe skupiły się na toryfikacji pojedynczej, modelowej cząstki paliwa. Badania pokazują wpływ rozmiaru cząstki na efekt egzotermiczny zachodzący w trakcie procesu. Omówione zostały zmiany parametrów paliwowych zachodzące podczas procesu toryfikacji oraz zmiany parametrów fizycznych takich jak zmiana objętości i gęstości próbki. Kinetykę procesu toryfikacji określono w oparciu o dwie metody - izotermiczną oraz nieizotermiczną, stosując analizę TGA / DTG. Kolejno wykonano badania na specjalnie zaprojektowanym stanowisku badawczym, stosując do badań podobną biomase jak w analizach TG tj. drewno bukowe, o kształcie kulek o dwóch różnych średnicach 12 i 30 mm. W trakcie procesu toryfikacji mierzono temperatury w środku kuli, w połowie promienia i na jej powierzchni, rozkład temperatury dla obu średnic był zasadniczo odmienny. Dla kul o średnicy 12 mm gradient temperatury powierzchnia-środek był niewielki. Natomiast dla kuli o średnicy 30 mm zaobserwowano silny wpływ zjawisk fizycznych, tzn. transportu ciepła oraz masy, na proces toryfikacji. Istotne okazały się także reakcje egzotermiczne przebiegające w sposób widoczny w pewnym oddaleniu od powierzchni cząstki. Rezultatem reakcji egzotermicznych rozkładu drewna było występowanie znacznych różnic w wartościach temperatur pomiędzy wnętrzem kulki a jej powierzchnią. W trakcie badań wykonano bilans masowy produktów toryfikacji z uwzględnieniem części stałej, gazowej oraz ciekłej, składającej się ze związków pozostających w stanie ciekłym w warunkach normalnych. Natomiast szczegółowa analiza frakcji gazowej wykazała występowanie jednego charakterystycznego związku, tj. formaldehydu, który jest dobrym markerem - wskaźnikiem stopnia toryfikacji – karbonizacji z uwagi na liniową zależność pomiędzy stężeniem tego związku, a parametrami toryfikatu (w tym względne udziały H i O w odniesieniu do pierwiastka C). Użycie formaldehydu jako markera może stanowić nowy sposób kontroli procesu toryfikacji w trybie *on-line*, pozwalając dostosowywać warunki procesu do ew. zmian jakości materiału wejściowego. Co więcej, eksperymetalnie została wyznaczona także liniowa zależność pomiędzy udziałami molowymi H/C i O/C, dla toryfikacji pojedynczej cząstki drewna w przedziale temperatur 223 - 350°C. Niniejsza zależność może być również stosowana do predykcji stopnia karbonizacji. Jednakże, jest to metoda *post-mortem* i nie może być stosowana *on-line*.

W pracy zaprezentowano wyniki badań wpływu parametrów toryfikacji na właściwości uzyskiwanych produktów w zależności od wybranych gatunków biomasy lignocelulozowej (PKS, zrębka drewniana, słoma rzepakowa, wytloki z oliwek) oraz odpadowej (osad ściekowy). Badania uwzględniały określenie kluczowych parametrów toryfikacji takich jak wydajność masową, energetyczną oraz zmiany parametrów odpowiedzialnych za jakość paliw stałych, w tym również efekt dehydratacji i dehydroksylacji biomasy, objawiający się rozpadem hemicelulozy oraz celulozy, przekładający się na niższą szybkość absorpcji wilgoci z otoczenia. Pomiar wykazały wpływ temperatury, czasu przebywania oraz początkowej wilgoci paliwa na późniejsze zapotrzebowanie energetyczne do procesu mielenia.

Badania przeprowadzone na jednostce pilotażowej pozwoliły określić wpływ początkowej wilgotności paliwa na proces toryfikacji w ujęciu praktycznym.

Z przedstawionych badań wynika, że problem wilgotności paliwa, a co za tym idzie wpływ znaczącego udziału pary wodnej w torfzie jest istotny. Znaczący udział wody w surowej biomase przeznaczony do torfikacji, pogorszył właściwości paliwowe otrzymanych torfikatów poprzez obniżenie temperatury pracy reaktora, wydłużenie czasu suszenia oraz skrócenie efektywnego czasu torfikacji.

W przypadku torfikacji osadów ściekowych badania wykazały, że możliwa jest poprawa takich samych parametrów paliwowych, co w przypadku biomasy lignocelulozowej. Dzięki torfikacji zaobserwowano wzrost kaloryczności, spadek wilgotności oraz wzrost karbonizacji i hydrofobowości osadu ściekowego. Wilgotność równowagowa malała wraz ze wzrostem temperatury torfikacji, co wskazuje również na poprawę warunków przechowywania paliwa. Aby poprawić wydajność masową torfikacji zastosowano dodatek węgla brunatnego. Mieszanki z 10% dodatkiem węgla brunatnego charakteryzowały się wyższą wydajnością energetyczną uzyskiwaną podczas torfikacji. Badania wykazały także, że chociaż węgiel brunatny wnosi istotny wkład w kaloryczność paliwa, to proces suszenia osadu ściekowego z jego dodatkiem przebiegał wolniej niż dla samego osadu. W eksperymencie badano również wpływ dodatku CaO do osadu ściekowego poddawanego torfikacji. Spowodował on znaczny spadek zawartości azotu oraz siarki w próbce stałej. Zauważono również ogólny wzrost stężenia CO<sub>2</sub> przy zwiększonych ilościach dodatku CaO. Efekt ten może sugerować, że CaO ma potencjał do wspomagania rozkładu węglowodorów. Podczas torfikacji osadu ściekowego zauważono, że wzrost udziału CaO powoduje zmniejszenie się udziału smół. Dodatek CaO skutkowało również zmniejszeniem szybkości wydzielania się części lotnych w przypadku pirolizy osadu ściekowego.

Ocenę potencjału aplikacyjnego torfikowanej zrębki drewnianej przeprowadzono w izotermicznym reaktorze przepływowym, dodając torfikowane a następnie zmielone paliwo do strumienia węgla kamiennego oraz brunatnego. Eksperyment miał za zadanie symulować warunki panujące podczas spalania węgla w kotle pyłowym. Przeprowadzone badania pokazały, że możliwe jest zastosowanie paliwa dodatkowego, w postaci torfikowanej zrębki drewnianej, dodawanego do strumienia obu paliw referencyjnych w ilości stanowiącego 10% udziału masowego paliwa podawanego do reaktora. Analiza składu popiołów mieszanek paliwowych oraz wyznaczone na jej podstawie współczynniki opisujące ryzyko wystąpienia zanieczyszczenia powierzchni ogrzewalnych kotła, wykazała brak wzrostu takiego zagrożenia. Współspalanie torfikowanej zrębki można postrzegać jako sposób ograniczania emisji CO<sub>2</sub> jak również emisji SO<sub>2</sub> i w niektórych przypadkach NO<sub>x</sub>.



## Abstract

This work presents research results on selected issues related to the torrefaction of biomass fuels and waste fuels of biomass origin (sewage sludge). The work is divided into chapters in which subsequent experiments are described, starting with the microscale (TGA) and ending with the pilot reactor. Additionally, the paper discusses the application aspect of the torrefaction in assessing the possibility of co-firing with hard coal and lignite.

Experimental basic research focused on torrefaction of a single model particle of biomass. Research shows the effect of particle size on the exothermic effect during the process. Changes in fuel parameters occurring during the torrefaction process, as well as changes in physical parameters such as changes in the volume and density of the sample, were discussed. The kinetics was determined based on two methods - isothermal and non-isothermal, using the TGA / DTG analysis. Then, tests were performed on a specially designed test stand using the same material as in TG analysis, i.e., beech wood, with the use of spherical particles with two different diameters (12 and 30 mm). During the torrefaction process, the temperatures in the center of the sphere, in the middle of the radius and on its surface were measured. The respective temperature distributions for the two particle sizes were substantially different. For 12 mm particles, the surface-center temperature gradients were small. In the case of the model biomass particle with a diameter of 30 mm, a strong influence of physical phenomena, i.e., heat and mass transport, on the torrefaction process was observed. Exothermic reactions also turned out to be important, as they became clearly visible by obtaining temperatures inside the particle exceeding the temperature of its surface. During the research, a mass balance of torrefaction products was performed, taking into account the solid, gas and liquid fractions, consisting of compounds remaining in the liquid state under normal conditions. On the other hand, a detailed analysis of the gas fraction showed the presence of one characteristic compound, i.e. formaldehyde, which is a good marker - an indicator of the degree of torrefaction-carbonization due to the linear relationship between the concentration of this compound and the torrefied biomass parameters (including the relative shares of H and O in relation to the element C). The use of formaldehyde as a marker is a novel way to control the torrefaction process in the on-line mode, allowing the process conditions to be adjusted to possible changes in the quality of the input material. Moreover, a linear relationship between the molar proportions of H/C and O/C has been determined for torrefaction of a single particle of wood in the temperature range of 223 - 350°C. This could be used for prediction of the degree of carbonization. However, this is a *post-mortem* method and cannot be used on-line. Using the results obtained with the use of artificial neural networks, an attempt was made to describe the changes in the calorific value of torgas depending on the proportion of formaldehyde, thus providing the basis for the automation of the torgas combustion process in industrial installations.

The work also presents the results of studies on the influence of torrefaction parameters on the properties of the obtained products depending on the selected species of lignocellulosic biomass (PKS, wood chips, rape straw, olive pomace) and waste biomass (sewage sludge). The research included the determination of crucial torrefaction parameters such as mass and energy efficiency and changes in the parameters responsible for the quality of solid fuels, including the effect of dehydration and dehydroxylation of biomass, manifested by the decomposition of hemicellulose and cellulose, which translates into a lower rate of absorption of moisture from the environment. The

measurements showed the influence of temperature, residence time and initial fuel moisture on the later energy demand for the grinding process.

The tests carried out on the pilot unit allowed the determination of the influence of the initial fuel moisture on the torrefaction process in practical terms. The presented research shows that the problem of fuel moisture, and thus the impact of a significant share of water vapour in torgas, is substantial. A considerable percentage of water in the raw biomass intended for torrefaction worsened the fuel properties of the obtained torrefaction by lowering the reactor operating temperature, extending the drying time and shortening the adequate torrefaction time.

In the case of sewage sludge torrefaction, studies have shown that it is possible to improve the same fuel parameters as in the case of lignocellulosic biomass. Thanks to torrefaction, an increase in calorific value, a decrease in humidity and an increase in sewage sludge carbonization were observed. The equilibrium humidity decreased with increasing torrefaction temperature, indicating an improvement in fuel storage. The addition of brown coal was used for improving the productivity of torrefaction. Blends with 10% addition of brown coal were characterized by higher energy efficiency obtained during torrefaction. The research also showed that although lignite contributes significantly to the calorific value of the fuel, the drying process of sewage sludge with its addition was slower than for the sludge itself. The experiment also investigated the effect of CaO addition to the torrefied sewage sludge. It caused a significant decrease in nitrogen and sulfur content in the solid sample. There was also an overall increase in CO<sub>2</sub> concentration with increased amounts of CaO addition. This effect may suggest that CaO has the potential to promote hydrocarbon degradation. During the torrefaction of the sewage sludge, it was noticed that an increase in the CaO content resulted in a decrease in the share of tars. CaO contributes to reducing the volatile release rate in the case of sludge pyrolysis.

The evaluation of the application potential of torrefied wood chips was carried out in an isothermal flow reactor, adding storified fuel to the hard coal and brown coal stream. The experiment simulated the conditions prevailing during coal combustion in a pulverized coal boiler. The research has shown that it is possible to use an additional fuel in the form of torrefied wood chips, added to the stream of both reference fuels in a 10% mass share. The analysis of the ash composition of fuel mixtures and the coefficients determined on its basis, describing the risk of contamination of the boiler's heating surfaces, showed that such a risk did not increase. The co-incineration of torrefied wood chips can be seen as a way to reduce CO<sub>2</sub> emissions as well as SO<sub>2</sub> and, in some cases, NO<sub>x</sub> emissions.

## SPIS TREŚCI

1.	Wstęp.....	14
1.1.	Motywacja.....	16
1.2.	Biomasa oraz jej pozycja jako źródła odnawialnej energii.....	16
1.2.1.	Pozycja biomasy .....	16
1.2.2.	Podział paliw biomasowych .....	18
1.2.3.	Charakterystyka biomasy lignocelulozowej i osadów ściekowych .....	18
1.3.	Problemy związane z wykorzystaniem biomasy w technikach przetwarzania paliw .....	21
1.4.	Proces toryfikacji biomasy i paliw odpadowych .....	22
1.4.1.	Etapy i mechanizmy toryfikacji biomasy lignocelulozowej.....	22
1.4.2.	Mechanizmy toryfikacji osadów ściekowych.....	25
1.5.	Wpływ toryfikacji na walory użytkowe paliw biomasowych.....	26
1.6.	Przegląd literatury dotyczącej stosowanych technik toryfikacji .....	29
1.6.1.	Toryfikacja na sucho - toryfikacja .....	30
1.6.2.	Toryfikacja na mokro – hydrotermalna karbonizacja (HTC) .....	31
1.6.3.	Toryfikacja wspomagana cieczą jonową .....	31
1.6.4.	Toryfikacja parowa .....	32
1.7.	Wytwarzanie peletów z toryfikowanych paliw .....	33
1.7.1.	Typy substancji wiążących .....	34
1.7.2.	Naturalne lepiszcza .....	35
1.8.	Typy reaktorów do toryfikacji .....	35
1.8.1.	Reaktory ogrzewania bezpośredniego .....	36
1.8.2.	Reaktory ogrzewania pośredniego.....	39
1.8.3.	Porównanie reaktorów .....	39
1.9.	Wpływ parametrów procesu na jakość toryfikatu.....	41
1.9.1.	Temperatura .....	41
1.9.2.	Substancje smoliste.....	42
1.9.3.	Warunki tlenowe i beztlenowe .....	43
1.9.4.	Czas przebywania .....	44
1.10.	Aspekty ekonomiczne i środowiskowe .....	45
1.10.1.	Aspekty ekonomiczne.....	45
1.10.2.	Aspekty środowiskowe .....	47
2.	Cel i zakres pracy.....	50
3.	Metodyka badań oraz obliczeń .....	51
3.1.	Opis reaktorów oraz metody badawcze .....	51
3.1.1.	TGA .....	52
3.1.2.	Stacjonarny reaktor poziomy (SRP) .....	52
3.1.3.	Obrotowy reaktor skośny (ORS) .....	54
3.1.4.	Wielostopniowy reaktor taśmowy (WRT).....	55

3.2.	Metodyka obliczeń .....	57
3.2.1.	Sztuczne siec neuronowe .....	58
3.2.2.	Kinetyka procesu.....	59
3.3.	Metodyka pomiarowa i aparatura analityczna.....	61
3.3.1.	Analiza składników stałych.....	61
3.3.2.	Analiza składników gazowych.....	63
3.3.3.	Analiza składników ciekłych .....	64
4.	Wyniki.....	64
4.1.	Toryfikacja na termograwimetrze .....	64
4.1.1.	Porównanie modeli toryfikacji .....	64
4.1.2.	Analiza DTG i dekonwolucja pików.....	66
4.2.	Toryfikacja na stacjonarnym reaktorze poziomym .....	69
4.2.1.	Modelowa kula mała (12 mm) .....	69
4.2.2.	Modelowa kula duża (30 mm) .....	76
4.2.3.	Wnioski .....	93
4.3.	Toryfikacja biomasy na obrotowym reaktorze skośnym.....	94
4.3.1.	Analiza jakości toryfikatu pod kątem składowania – hydrofobowość paliw. ....	99
4.3.2.	Wpływ toryfikacji na przemialowość paliw biomasowych. ....	100
4.3.3.	Wnioski .....	101
4.4.	Toryfikacja na wielostopniowym reaktorze taśmowym.....	102
4.4.1.	Wpływ czasu przebywania na jakość toryfikowanej zrębki. ....	103
4.4.2.	Wpływ początkowej wilgotności paliwa na jakość toryfikowanej zrębki. ...	106
4.4.3.	Toryfikacja paliwa PKS .....	108
4.4.4.	Wnioski .....	110
4.5.	Toryfikacja osadów ściekowych z dodatkami.....	110
4.5.1.	Efekt mieszania CaO z osadami ściekowymi .....	110
4.5.2.	Toryfikacja osadów ściekowych z dodatkami .....	112
4.5.3.	Wpływ dodatków na jakość torgazu z toryfikacji osadów ściekowych..	115
4.5.4.	Analiza termograwimetryczna .....	117
4.5.5.	Hydrofobowość toryfikowanych osadów ściekowych.....	120
4.5.6.	Wnioski .....	121
4.6.	Efekt zastosowania toryfikowanej biomasy w procesie spalania węgla .....	122
4.6.1.	Opis stanowiska badawczego i warunków procesu .....	122
4.6.2.	Przygotowanie paliw .....	123
4.6.3.	Wyniki eksperymentu .....	124
4.6.4.	Wnioski .....	132
5.	Podsumowanie .....	133
5.1.	Perspektywy.....	135
	Bibliografia.....	137
	Lista skrótów .....	155

Spis rysunków.....	156
Spis tabel.....	160
Załączniki.....	161

*„Tańczymy wokół i snujemy przypuszczenia, a sekret siedzi po środku i wie.”*

Robert Frost

## 1. WSTĘP

Poszukiwanie odnawialnych i zrównoważonych źródeł energii sprawiło, że biomasa jako surowiec energetyczny odzyskała swój udział w pierwotnych nośnikach energii, który został częściowo utracony w czasie rewolucji przemysłowej, po odkryciu węgla. Światowa dostępność biomasy stałej jako surowca do wytwarzania energii pierwotnej w 2016 r. była szacowana na  $56,5 \cdot 10^{18}$  J, natomiast jej udział w globalnym miksie energetycznym wynosił 13% [1]. Biorąc pod uwagę rosnące obawy o globalne ocieplenie i zrównoważony rozwój, udział ten prawdopodobnie będzie się zwiększał.

W roku 2011 w wyniku procesów produkcyjnych związanych z wytwarzaniem energii, suma emisji CO<sub>2</sub> została oszacowana na  $33 \cdot 10^9$  t [2]. Obecnie trwają międzynarodowe wysiłki na rzecz ograniczenia tych emisji. Na poziomie europejskim Dyrektywa UE (2009/28/WE) określiła cele w zakresie udziału zużytej (finalnej) energii pochodzącej z OZE, jaki powinien zostać osiągnięty do 2020 roku [3]. Jest to 20% energii odnawialnej w całkowitym zużyciu energii, co z kolei przekłada się na następujące udziały: 21% energii odnawialnej w ogrzewaniu i chłodzeniu, 10% w transporcie i 34% w zużyciu energii elektrycznej [4]. Dane za rok 2014 dla Unii Europejskiej wskazują że 46% końcowej energii zostało zużyte w postaci ciepła i chłodu, 24% w postaci energii elektrycznej, a 30% zostało skonsumowane na cele transportowe. W sumie 15,3% energii końcowej pochodziło z OZE [4]. W Polsce w roku 2020 wskaźnik udziału energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto wynosił 16,1%, tak więc zakładany plan dla Polski został osiągnięty. Energia pozyskiwana z OZE pochodziła w przeważającym stopniu z biopaliw stałych (71,61%), energii wiatru (10,85%) i z biopaliw ciekłych (7,79%) [5]. Nie oznacza to jednak końca wysiłków gdyż powstał nowy cel polegający na osiągnięciu zerowych emisji dwutlenku węgla do 2050 r. i ograniczeniu wzrostu temperatury na świecie do 1,5°C [6]. Osiągnięcie tego celu wymaga całkowitego przekształcenia systemów energetycznych stanowiących podstawy gospodarek rozwiniętych krajów.

Istnieje wiele metod konwersji energii z rozproszonych niskoenergetycznych źródeł biomasowych do bardziej użytecznych form. Najczęstszymi metodami konwersji energii pochodzącej z biomasy jest jej bezpośrednio spalanie zaraz potem zgazowanie, karbonizacja i piroliza. Istnieją również metody takie jak toryfikacja mające na celu wstępną obróbkę paliwa tak by poprawić jego parametry do późniejszego przechowywania, współspalania czy zgazowania. Na znaczeniu zyskują również techniki produkcji paliw transportowych z biomasy poprzez jej pirolizę, trans-estryfikację, fermentację a następnie syntezę opartą na zgazowaniu.

Bez względu na rodzaj technologii przetwarzania, wszelka biomasa jest uznawana za źródło energii odnawialnej tak długo jak długo tempo jej wzrostu przekracza prędkość z jaką jest zużywana [1, 2]. Oznacza to, że jakakolwiek biomasa zebrana w celach energetycznych lub jako surowiec przemysłowy (np. drewno konstrukcyjne, papier) powinna być ponownie odtworzona w przyrodzie. Dobre przykłady takich praktyk można znaleźć w sektorze leśnym [9] w wielu krajach. Wykorzystanie biomasy jako materiału bez racjonalnego gospodarowania jej odpadem może prowadzić do poważnych problemów takich jak pożary lasów. Roczne światowe emisje CO<sub>2</sub> pochodzące z pożarów lasów umiarkowanych i borealnych mogą przekroczyć łącznie  $115 \cdot 10^6$  t / rok, podczas gdy pożary lasów tropikalnych mogą być źródłem nawet  $500 \cdot 10^6$  t CO<sub>2</sub> /rok [10]. To więcej niż roczna emisja CO<sub>2</sub> w przeciętnym kraju uprzemysłowionym, jakim jest Polska. Ponadto pozostałości po procesach przetwórczych biomasy, stają się przedmiotem naturalnego rozkładu, w wyniku czego powstają również inne gazy cieplarniane

np. metan. W tym kontekście wydaje się, że lepiej jest pozyskiwać energię z całej objętości biomasy, niż pozwolić aby dotychczas zgromadzona energia bądź jej część została zmarnowana. Jeśli chodzi o procesy konwersji energii z biomasy do jej bardziej użytecznych form takich jak energia cieplna czy elektryczna, to biomasa jest uważana za neutralne pod względem emisji CO<sub>2</sub> źródło energii [7], [8]. Związane jest to z szybkością absorpcji atmosferycznego CO<sub>2</sub>, która jest skorelowana z tempem wzrostu różnych gatunków biomasy. Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzenia, możliwe jest długoterminowe i zrównoważone pozyskiwanie biomasy, co z praktycznego punktu widzenia jest tematem dobrze rozpoznany [9]. W niektórych przypadkach pozostawienie biomasy niewykorzystanej może prowadzić do zmniejszenia zdolności do pochłaniania CO<sub>2</sub> przez ekosystem, stanowi to realne zagrożenie dla europejskich lasów w najbliższej przyszłości [11], [12]. Ponadto nagromadzenie niewykorzystanej biomasy reszkowej może prowadzić do inwazji szkodników [11] i wspomnianych wyżej pożarów [10], [13], które same w sobie mogą być znaczącym źródłem emisji szkodliwych gazów.

Przedstawiając metody waloryzacji stałych paliw biomasowych na szczególną uwagę zasługują procesy pirolizy i karbonizacji. Istotą tych procesów jest termiczna degradacja biomasy zachodząca pod wpływem wysokiej temperatury i prowadzona bez tlenu oraz innych celowo dodawanych reagentów. Proces pirolizy, za pomocą którego wytwarza się węgiel drzewny z biomasy, był szeroko praktykowany do wydobywania żelaza z rudy żelaza już w starożytnych Indiach i Chinach (około 4000 lat p.n.e.). Pirolityczne węgle są nadal wykorzystywane w wielu częściach świata jako paliwo bezdymne, a także jako środek do filtracji wody lub gazu. W zależności od warunków temperaturowych w jakich piroliza jest przeprowadzana, można z niej wyszczególnić procesy pokrewne, jednym z nich jest toryfikacja.

Francuskie słowo *torrefaction*, oznaczające prażenie, nadało nazwę termicznemu procesowi przeróbki biomasy jakim jest toryfikacja. Jest to stosunkowo nowa technika konwersji biomasy, która jest podobna do karbonizacji, ale ma pewne istotne różnice. Toryfikacja jest stosowana w celu wytworzenia z biomasy czystego i „wygodnego” paliwa stałego. W tym procesie biomasa jest powoli ogrzewana do temperatury z przedziału 200 - 350°C, bez lub z niewielkim udziałem tlenu. Toryfikacja zmienia strukturę fizykochemiczną biomasy, tak aby finalnie zwiększyć zawartość węgla przy jednoczesnym obniżeniu zawartości tlenu. Toryfikacja zwiększa również gęstość energii, poprawia przemialowość storyfikowanej biomasy oraz sprawia, że staje się ona higroskopijna. Dzięki wymienionym cechom zwiększa się zatem użyteczność biomasy oraz polepszają właściwości transportowe toryfikatu w stosunku do biomasy nieprzetworzonej. Prezentowana praca dotyczy wpływu warunków toryfikacji biomasy i odpadów na właściwości fizykochemiczne produktów.



## 1.1. MOTYWACJA

Główną motywacją do podjęcia tematyki pracy doktorskiej było przede wszystkim rozpoznanie procesu termicznej waloryzacji (toryfikacji) różnego typu paliw biomasowych w celu optymalizacji parametrów decydujących o jej właściwościach. Mimo wielu prac w tym zakresie [14], ciągle brakuje pełnej wiedzy o przebiegu procesu oraz wskaźników, które pozwoliły by ten proces opisać. W pracy badano proces toryfikacji paliw pochodzących z biomasy, różniących się strukturą i składem, mającym zasadniczy wpływ na przebieg procesu i w rezultacie na właściwości toryfikatu. Ważnymi parametrami toryfikacji mającymi wpływ na przebieg procesu są: szybkość nagrzewania, wartość końcowej temperatury toryfikacji, atmosfera gazowa oraz czas toryfikacji. Rozpoznanie procesu pod kątem zmian jakie zachodzą w biomacie w czasie jego trwania było szczególnie badane w kontekście wyznaczenia cechy charakterystycznej procesu (markera procesu) za pomocą której możliwe stało się przewidywanie bieżących zmian. Problem analizowany w pracy ma też duży aspekt aplikacyjny dotyczący wykorzystania wciąż niedocenianego strumienia energii odnawialnej pochodzenia roślinnego lub odpadowego (osady ściekowe) co wydaje się szczególnie ważne w kontekście zachodzących zmian klimatycznych.

## 1.2. BIOMASA ORAZ JEJ POZYCJA JAKO ŹRÓDŁA ODNAWIALNEJ ENERGII

Biomasa to wyjątkowo szerokie i zróżnicowane pojęcie, zaliczyć do niego możemy każdy materiał organiczny, który pochłania światło słoneczne i magazynuje je w postaci energii chemicznej. Przykładami mogą być drewno, rośliny energetyczne lub odpady z gospodarstw. Najczęściej terminem biomasa określa się po prostu biologiczny surowiec, z którego wykonane jest paliwo. Ponieważ z technicznego punktu widzenia biomasa może być wykorzystywana jako paliwo w sposób bezpośredni (np. kłody drewna), zaistniała potrzeba wprowadzenia pojęć które by precyzyjnie rozdzielały paliwa pochodzenia biologicznego na paliwa: stałe - biomasa (paliwa biomasowe) oraz paliwa ciekłe i gazowe określane wspólnym mianem biopaliw. Terminem bioenergii określa się energię wytwarzaną z biomasy lub biopaliw, która zgodnie z definicją IPCC (Międzypaństwowy Zespół ds. Zmian Klimatu) stanowi odnawialną formę energii [15].

### 1.2.1. Pozycja biomasy

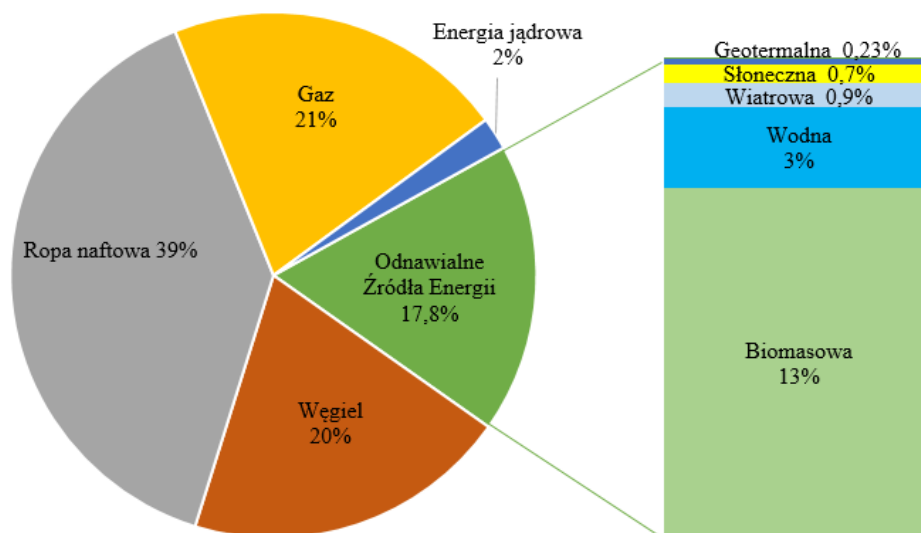
W 2017 roku globalne zużycie energii brutto wyniosło  $370 \cdot 10^{18}$  J, nastąpił tym samym wzrost o 2% w odniesieniu do roku 2016. Ze światowej puli energii 40% pochodziło z ropy naftowej i produktów ropopochodnych, podczas gdy udział węgla i gazu był na podobnym poziomie około 20% [16]. Biorąc pod uwagę fakt, że udział zużycia paliw kopalnych w roku 2000 również wynosił około 80%, świadczy to o tym, że biorąc pod uwagę obecne tempo wzrostu, postępy w zakresie zastępowania paliw kopalnych przez odnawialne źródła energii w końcowych sektorach zastosowań energii elektrycznej, ogrzewania i transportu są niewystarczające. Mimo że odnawialne źródła energii wykazały znaczny wzrost w latach 2000 - 2017, ich udział ledwie co wystarczył aby zrównoważyć wzrastające zapotrzebowanie. Przy obecnym stanie rzeczy, rosnące zapotrzebowanie na energię gwarantuje, że paliwa kopalne wciąż będą odgrywać istotną rolę w spełnieniu tych wymagań [16].

Wzorce zużycia energii w krajach należących do Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD) oraz kraje spoza OECD pokazują, że w najbliższych latach największy wzrost zużycia energii będzie miał miejsce w krajach rozwijających się. Powodem jest istnienie bezpośredniego związku pomiędzy zużyciem energii a działalnością gospodarczą. Zwiększona konsumpcja stwarza możliwości rozwoju

ludzkiego, lepszego poziomu edukacji i poprawy zdrowia publicznego [17]. Ponadto rosnące zapotrzebowanie na energię do celów rozwoju w krajach nienależących do OECD sprawia, że dostęp do zrównoważonych źródeł energii odnawialnej ma kluczowe znaczenie. W przeciwnym razie kraje te zostaną zmuszone do produkcji energii z paliw kopalnych, co tym samym zagrozi globalnym wysiłkom na rzecz redukcji emisji gazów cieplarnianych (GHG). Na szczęście istnieje kilka alternatyw dla zwiększenia udziału odnawialnych źródeł energii w globalnym koszyku energetycznym, w tym różne możliwości produkcji bioenergii [18]. Poza oczywistą korzyścią w postaci większego bezpieczeństwa energetycznego, bioenergia może przynieść dodatkowe profity w postaci bezpieczeństwa żywnościowego, klimatycznego i zrównoważonego rozwoju. Warunkiem odniesienia sukcesu są oczywiście dobre praktyki zarządzania i wydajne systemy produkcji oraz dystrybucji [19].

Zrównoważona produkcja biomasy może w znacznym stopniu przyczynić się do łagodzenia zmian klimatu, zapewniając jednocześnie długoterminową dywersyfikację zasobów energetycznych. Na podstawie danych [20] z 2016 r. globalne cele redukcji emisji gazów cieplarnianych o 2°C nie zostaną osiągnięte bez udziału bioenergii. Główne scenariusze globalnego ograniczenia emisji gazów cieplarnianych wskazują na możliwość osiągnięcia 25% udziału w zużyciu energii pierwotnej pochodzącej z bioenergii [21]. Istnieją również scenariusze na wypadek braku działań narodów, na rzecz ograniczania emisji CO<sub>2</sub> do 2030 r. Według badań [22] bioenergia w połączeniu z wychwytywaniem i składowaniem dwutlenku węgla (CCS – ang. Carbon Capture and Storage) miała by wtedy do odegrania główną rolę.

W przeciwieństwie do innych źródeł energii, biomasa może być przekształcana w paliwa stałe, płynne i gazowe. Ponadto bioenergię można wykorzystać do ogrzewania domów, elektryfikowania społeczności oraz zasilania sektora transportu. W ujęciu globalnym bioenergia (w tym również odpady) stanowiła 14% światowego zużycia energii w 2012 r. [23], przy czym około 2,6 miliarda ludzi jest uzależnionych od tradycyjnej biomasy w celu zaspokojenia potrzeb energetycznych. Model zużycia bioenergii jest zróżnicowany geograficznie. Wykorzystanie biomasy do produkcji energii elektrycznej jest powszechne w Europie i Ameryce Północnej - wytwarzanej głównie z produktów leśnych. Elektrociepłownie umożliwiają wykorzystanie biomasy o podwyższonej wydajności, do tego stopnia, że łączna sprawność wytwarzania ciepła i energii elektrycznej przekracza 80%. Kontynenty Europy i obu Ameryk odpowiadają za ponad 70% całkowitego zużycia biomasy na energię elektryczną. W 2013 roku z biomasy na świecie wyprodukowano 462 TWh energii elektrycznej. W ciągu ostatnich kilku lat biomasa jest coraz częściej wykorzystywana w krajach rozwijających się w Azji i Afryce, gdzie znaczna część populacji nie ma dostępu do energii elektrycznej. Biogaz i zdecentralizowane systemy bioenergetyczne stają się coraz bardziej konkurencyjne cenowo. Już teraz zakłady kogeneracyjne wykorzystują z powodzeniem pozostałości rolne, takie jak Bagasse w Indiach, Mauritiusie, Kenii i Etiopii. Wśród odnawialnych źródeł energii największy udział energii przypada paliwom pochodzenia biologicznego. W 2017 roku bioenergia odpowiadała za 70% zużycia energii pochodzących z OZE oraz za 13% światowego zużycia energii brutto (Rys. 1). [16].



Rys. 1 Światowe zużycie energii brutto w roku 2017 –  $370 \cdot 10^{18}$  J [16].

W świetle przytoczonych argumentów, w obliczu niepewności klimatycznej, rosnącego zapotrzebowania energetycznego oraz importu paliw kopalnych, bez względu na typ prognozowanego scenariusza oraz bieżący udział paliw biomasowych wykorzystywanych na cele energetyczne, nie stać nas na ignorowanie żadnego ze źródeł energii odnawialnej. Co więcej mamy moralny obowiązek rozwijać i dostarczać bioenergię na dużą skalę w sposób, który będzie poprawiał rozwój społeczny.

### 1.2.2. Podział paliw biomasowych

Podział biomasy wykorzystywanej na cele energetyczne [24]:

1. Biomasa drzewna – drewno jako surowiec i jego pochodne (np.: drzewa liściaste, iglaste, okrytonasienne, łodygi, kora, gałęzie, liście, krzewy, zrębka, pelety, brykiety i trociny).
2. Biomasa zielna i rolnicza – trawy, kwiaty, słoma (np.: jęczmienia, kukurydzy, rzepaku, pszenicy), łodygi (np.: kukurydzy, bawełny, słonecznika), włókna (np.: kokosowe, lnu), łuski i plewy (np.: PKS, migdałów, kawy, orzechów laskowych), pestki, inne pozostałości (np.: wyłoki, pasze, pulpy).
3. Biomasa wodna – mikroalgi lub makroalgi oraz gatunki jedno i wielokomórkowe.
4. Biomasa odpadowa pochodzenia zwierzęcego (np.: kości, ściółka drobiowa, mączka mięsno-kostna).
5. Zanieczyszczona biomasa i biomasa przemysłowa (np.: odpady komunalne, drewno rozbiórkowe, osady ściekowe, odpady z tektury, szlam z masy papierniczej, płyty wiórowe, sklejką, palety i skrzynki drewniane oraz podkłady kolejowe).
6. Mieszaniny różnych biomas.

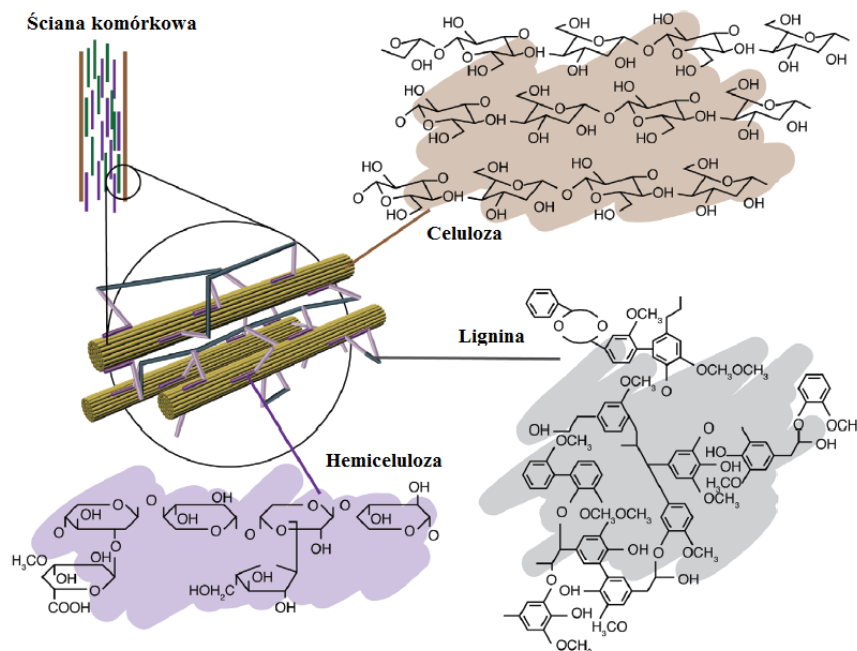
### 1.2.3. Charakterystyka biomasy lignocelulozowej i osadów ściekowych

Najpopularniejszym przedstawicielem biomasy lignocelulozowej jest biomasa drzewa. Jej źródłem w Polsce są oczywiście lasy, których zasoby surowcowe są jednymi z większych w Europie – pod względem powierzchni lasów Polska zajmuje w Unii

Europejskiej siódme miejsce, a w wypadku pozyskania drewna – miejsce piąte. Zgodnie z danymi Głównego Urzędu Statystycznego od czasu II wojny światowej do roku 2018, rok rocznie lasów przybywało. Obecnie zasobność polskich lasów jest dwukrotnie większa niż przeciętnie w Europie [25].

Paliwa biomasowe składają się z trzech głównych pierwiastków, charakteryzujących je pod względem jakościowym: węgla, wodoru i tlenu. W zależności od ich udziałów, paliwa biomasowe bardziej lub mniej nadają się do przetwarzania w technologiach wykorzystujących różne procesy konwersji energii. Węgiel, wodór i tlen występują w biomacie w postaci złożonej (związanej) i tworzą trzy charakterystyczne polimery: hemiceluloza, celuloza i lignina (Rys. 2). Polimery te z kolei tworzą złożoną ortotropową strukturę organiczną roślin (np. drewno - jego właściwości materiałowe w trzech prostopadłych do siebie kierunkach są różne) [26].

- Hemiceluloza to niejednorodna klasa polimerów zawierających glukozę, galaktozę, mannozę, ksylozę oraz inne cukry [27], [28]. Zarówno stopień krystalizacji, jak i stopień polimeryzacji (ok. 200 jednostek) hemicelulozy są generalnie niskie [26], [29]. Drewno zazwyczaj zawiera 25–35% hemicelulozy [26].
- Celuloza jest polimerem glukozy, który zazwyczaj składa się z powtarzających się jednostek D-glukozy połączonych wiązaniami  $\beta$  1-4 [28]. Stopień polimeryzacji, czyli liczba jednostek glukozy, jest zmienny i zależy od regionu komórki. We wtórnych ścianach komórkowych celuloza składa się z 8 000 - 10 000 jednostek, podczas gdy w pierwotnych ścianach komórkowych jej stopień polimeryzacji waha się między 2 000 - 4 000 jednostek. Typowa zawartość celulozy w drewnie to przedział: 40 - 47% [26].
- Lignina to złożona, amorficzna, trójwymiarowa, aromatyczna cząsteczka składająca się z grup fenylowych [29]. Jest niekrystaliczna, hydrofobowa i jest głównym składnikiem kompozytowej matrycy z biomasy drzewnej. Lignina jest materiałem kruchym, a jej obecność zapewnia adhezję między komórkami. Drewno zazwyczaj zawiera 20-31% ligniny. Rośliny zawierają również pewne ilości związków niebędących polimerami (soki, substancje ekstrakcyjne), które zwykle stanowią mniej niż 10% suchej masy [26].



Rys. 2 Ściana komórkowa i skład biomasy lignocelulozowej [30].

### Osady ściekowe

Osady ściekowe (SS – *ang. Sewage Sludge*) stanowią pozostałość po procesie oczyszczania ścieków. Jest to substancja biologicznie czynna, składająca się głównie z wody, materii organicznej, w tym martwych i żywych patogenów oraz zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, oraz metali ciężkich występujących w szerokim zakresie stężeń [31]–[33]. Osad ściekowy jest niejednorodną mieszaniną wielu substancji często trudnych do zidentyfikowania. Ich skład zależy od wielu czynników takich jak metody wstępnej przeróbki, techniki oczyszczania czy nawet pory roku. Określenie ich składu wymaga każdorazowo przeprowadzenia wielu badań. W postaci suchej osad ściekowy można uznać za szczególny rodzaj paliwa odnawialnego ze względu na dużą ilość związków organicznych o odpowiednio wysokiej wartości opałowej, zbliżonej do węgla brunatnego [34]. Osady ściekowe oprócz związków korzystnych pod względem energetycznym są źródłem toksycznych i niebezpiecznych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Klasyfikując tylko wybrane związki organiczne są to: dioksyny i furany, polichlorowane bifenyle (PCB), pestycydy chloroorganiczne, zaadsorbowane i wyekstrahowane chloropochodne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), fenole i ich pochodne, ftalany, hormony płciowe i wiele innych [31].

Z organizacyjnego, technicznego i ekonomicznego punktu widzenia trudno jest zapobiec lub zdecydowanie zmniejszyć ilość ścieków komunalnych. Oznacza to, że ilość produkowanych osadów ściekowych nie powinna się znacząco zmieniać w przyszłości [35]. Biorąc pod uwagę potencjał energetyczny zawarty w osadzie ściekowym oraz przepisy środowiskowe i klimatyczne dotyczące emisji CO<sub>2</sub>, od co najmniej 17 lat widzimy wzrost zainteresowania utylizacją osadów ściekowych. Metody utylizacji polegają na stabilizacji osadu i bezpiecznym recyklingu. Stosowane do niedawna praktyki polegające głównie na składowaniu odpadów na składowisku i nawożeniu odpowiedniej klasy gleb zostają stopniowo zastępowane nowymi technologiami [36]. Nowoczesne rozwiązania zyskują zarówno ze względów środowiskowych, jak i ekonomicznych, gdyż składowanie jest uważane za najbardziej kosztowny sposób

unieszkodliwiania osadów ściekowych [37]. Biorąc pod uwagę praktykę rozsypywania osadu ściekowego po różnego typu ziemiach jest ona zazwyczaj najbardziej ekonomicznym sposobem zagospodarowania tego typu odpadu [37]. Koszt ten może jednak podlegać znacznym zmianom w zależności od odległości między oczyszczalnią a lokalizacją terenu, na którym następuje zrzut materiału [37]. Nowatorskie procesy termiczne są obecnie przedmiotem aktywnych badań ze względu na coraz powszechniejsze ograniczenia w składowaniu tego typu odpadów [38]. Przepisy dotyczące odorów, a także dyrektywa azotanowa UE mogą sprawić, że praktyka ta będzie coraz trudniejsza. Spalanie i współspalanie również są możliwe i stopniowo zyskują na znaczeniu. Od roku 2004 do 2017 nastąpił wzrost z 1 do około 20% udziału osadów utylizowanych tym sposobem [39]. Jednak stosunkowo duża zawartość wilgoci i popiołu negatywnie wpływa na samo spalanie, a także na logistykę surowca, która jest nota bene jedną z głównych przeszkód w wykorzystaniu efektu skali w dużych elektrowniach i elektrociepłowniach oraz w przemyśle cementowym.

Obecnie w Polsce istnieje co najmniej 45 instalacji do suszenia osadów ściekowych, głównie suszarek bębnowych i taśmowych oraz 12 instalacji wykorzystujących energię słoneczną [40]. Spalanie może odbywać się w istniejących spalarniach (co najmniej 11) opartych przeważnie na złożu fluidalnym i piecach rusztowych [40]–[42]. Ponadto spalanie jest możliwe w 13 obiektach producentów cementu w Polsce [43], a także w spalarniach odpadów komunalnych istniejących lub w zaawansowanym stadium budowy w 17 różnych miastach [44], [45]. We wszystkich wymienionych przypadkach logistyka ma kluczowe znaczenie dla ekonomicznej wykonalności rozwiązania, dlatego problem osadów ściekowych jest najpoważniejszy w przypadku małych i średnich miast, które nie posiadają własnego zakładu termicznej utylizacji, przy jednocześnie ograniczonych możliwościach lokalnego zagospodarowania terenu.

### **1.3. PROBLEMY ZWIĄZANE Z WYKORZYSTANIEM BIOMASY W TECHNIKACH PRZETWARZANIA PALIW**

Bioenergia pochodząca z biomasy jest odnawialnym źródłem energii, które może być wykorzystane jako alternatywa dla źródeł nieodnawialnych takich jak węgiel. Biomasa można wykorzystać do wytwarzania zarówno energii cieplnej jak i elektrycznej. Jednak biomasa występująca w swoim naturalnym kształcie ma mniejszą gęstość energii, więcej wilgoć i substancji lotnych w porównaniu z węglem. W wyniku tego biomasa wymaga procesu obróbki wstępnej w celu poprawy jej właściwości, zanim będzie można ją wykorzystać jako zamiennika paliw kopalnych.

W energetyce zawodowej oraz rozproszonej najchętniej stosuje się biomasa leśną w postaci zrębek lub peletów, która zwykle nie powoduje większych problemów ze spalaniem. Wyjątkiem jest współspalanie biomasy w kotłach pyłowych. Pozostałe rodzaje biomasy spalane w postaci nieprzetworzonej powodują praktycznie w każdym przypadku negatywne zjawiska, takie jak [24]:

- gnicie podczas składowania czego efektem jest emisja bakterii, zarodków pleśni oraz związków odorowych,
- wysokotemperaturowa korozja chlorowa,
- zużłowanie i zanieczyszczenie powierzchni ogrzewalnych kotła spowodowane niską temperaturą spiekania i mięknięcia popiołu,
- zwiększone stężenie emisji pyłów oraz trudności związane z zagospodarowaniem popiołów oraz

- wysokie ryzyko samozapłonu.

Wymienione wyżej problemy skutkują wzrostem kosztu produkcji ciepła i stawiają biomasę nieprzetworzoną, na przegranej pozycji. W przypadku zakładów energetycznych chcących wykorzystać biomasę inną niż drzewna, koszty utrzymania i eksploatacji mogą wzrosnąć nawet 6-krotnie w stosunku do zakładów spalających węgiel [46].

#### 1.4. PROCES TORYFIKACJI BIOMASY I PALIW ODPADOWYCH

Toryfikacja jest termochemicznym procesem zachodzącym w środowisku z ograniczonym dostępem tlenu, w którym biomasa poddawana jest powolnemu ogrzewaniu, a następnie utrzymywana jest w temperaturze, która umożliwi całkowity rozkład hemicelulozy przy jednoczesnej maksymalnej wydajności masowej oraz energetycznej stałego produktu. Słowo toryfikacja widnieje również pod innymi nazwami takimi jak: prażenie, karbonizacja, powolna / łagodna piroliza czy wysokotemperaturowe suszenie [47]. Proces toryfikacji należy do metod termicznej waloryzacji paliw stałych, który zachodzi w temperaturach z przedziału 200 - 300°C [30], [47]–[53]. Typowa konwersja paliwa zachodzi w warunkach beztlenowych pod ciśnieniem atmosferycznym. Toryfikację stosuje się jako etap wstępnej obróbki biomasy przed dalszymi procesami energetycznego wykorzystania przetworzonego paliwa takimi jak: zagęszczanie, piroliza, zgazowanie czy współspalanie. W wyniku toryfikacji w biomacie zachodzą procesy zarówno odparowania wody jak i częściowego odgazowania substancji organicznej. Efektem są znaczne zmiany w masie produktu przy jednoczesnych stosunkowo niewielkich zmianach pod względem zawartości energii. Zmiany te skutkują wzrostem gęstości energii w przeliczeniu na jednostkę masy przetworzonego paliwa. Typowy bilans masy i energii dla toryfikacji biomasy drzewnej przedstawiany jest jako: 70% masy zawartej w toryfikacie, która zawiera 90% początkowej energii oraz 30% masy występującej w postaci nieskroplonej (torgaz), która odpowiada 10% początkowej energii zawartej w biomacie [54]. W wyniku takiego przetworzenia biomasy uzyskuje się zagęszczenie energii o współczynniku 1,3.

##### 1.4.1. Etapy i mechanizmy toryfikacji biomasy lignocelulozowej

Ogólny proces toryfikacji można podzielić na kilka etapów, takich jak ogrzewanie, suszenie, toryfikacja i chłodzenie. Definicje dostarczone przez [54] zostały wykorzystane jako podstawa do dalszego podziału z uwzględnieniem czasu oraz temperatury procesu toryfikacji.

Pięć głównych etapów, które zostały zdefiniowane w procesie toryfikacji, to:

- Początkowe ogrzewanie:** biomasa jest początkowo podgrzewana do osiągnięcia etapu suszenia biomasy. Na tym etapie temperatura jest podwyższana, a pod koniec tego etapu wilgoć zaczyna odparowywać. Etap ten jest nazywany również „suszeniem pasywnym” z powodu braku jakichkolwiek zmian składu chemicznego, natomiast zmiany fizyczne związane z kurczeniem się biomasy są odwracalne jeśli by biomasę ponownie nawilżyć równoważną ilością utraconej wody [55].
- Suszenie wstępne:** przebiega w temperaturze 100°C, wolna i zaadsorbowana fizycznie woda odparowuje z biomasy w stałej temperaturze.
- Późne suszenie i pośrednie ogrzewanie:** obszar, w którym temperatura biomasy wzrasta do 200°C, fizycznie związana woda zostaje uwolniona, natomiast

prędkość przenikania masy i ciepła zależy od właściwości suchego materiału [30]. Podczas tego etapu można zaobserwować niewielką utratę masy, ponieważ lekkie frakcje zaczynają odparowywać. Z opisywanego etapu późnego suszenia można wydzielić dwa charakterystyczne obszary temperaturowe:

I) 120 - 150°C w którym lignina zawarta w biomase zaczyna mięknąć

II) 150 - 200°C nazywany „suszeniem reaktywnym”, w którym zachodzą deformacje strukturalne, które w przeciwieństwie do suszenia pasywnego nie mogą być odwrócone wraz z ponownym nawilżeniem biomasy [30]. Opisywane stadium rozpoczyna etap zrywania wiązań wodorowych i węglowych oraz depolimeryzację hemicelulozy, co w efekcie skutkuje skróceniem polimerów, które kondensują się w strukturach stałych [56].

d) **Toryfikacja:** na tym etapie zachodzi faktyczny proces toryfikacji, który rozpoczyna się, gdy temperatura osiągnie 200 °C, a kończy gdy proces zostanie przerwany ponownym schłodzeniem do temperatury 200°C. Górna granica temperaturowa toryfikacji w zależności od typu biomasy zależy od stosunku wydajności masowej do energetycznej. Typową temperaturą na jaką powołuje się literatura to 300°C, można natomiast znaleźć badania, które prowadzą toryfikację w nieco wyższej temperaturze 350°C [57]. W tym etapie następuje znacząca utrata masy. Temperatura toryfikacji jest definiowana jako maksymalna stała temperatura osiągnięta w procesie. Z etapu toryfikacji można wydzielić dwa charakterystyczne obszary temperatur:

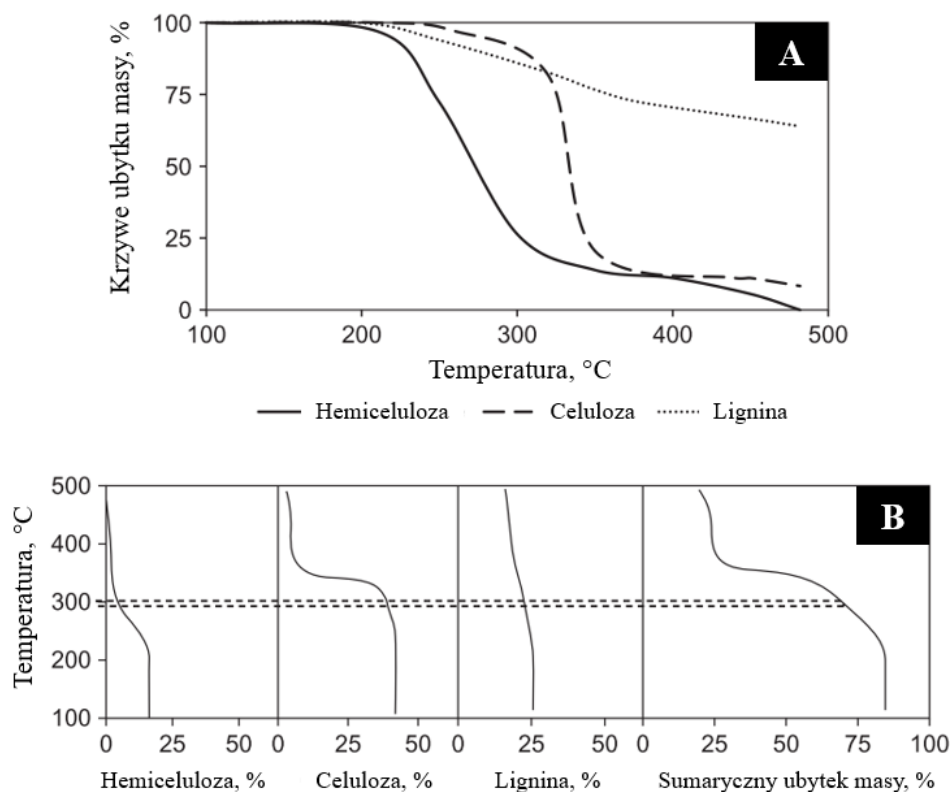
I) 200 - 250°C, w którym rozpoczyna się toryfikacja hemicelulozy. W tym przedziale temperaturowym odgazowują i karbonizują stałe struktury uformowane w etapie późnego suszenia. Powoduje to rozkład większości międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodoru, C-C i C-O, tworząc kondensujące ciecze i niekondensujące gazy [55].

II) 250 - 350°C, w którym następuje rozkład hemicelulozy na substancje lotne i produkty stałe. Inne składniki biomasy takie jak lignina i celuloza ze względu na swoją termostabilność ulegają jedynie ograniczonemu odgazowaniu i zwęgleniu. Skutkiem temperatur jest całkowite zniszczenie struktury komórek biomasy co czyni ją niewłóknistą oraz kruchą.

e) **Chłodzenie ciał stałych:** storyfikowany produkt jest chłodzony od 200°C do temperatury otoczenia.

Porównanie rozkładu hemicelulozy, celulozy i ligniny w trakcie pirolizy w atmosferze obojętnej przedstawiono na Rys. 3 – A, gdzie krzywe ubytku masy (% masowy, stan suchy bezpopiołowy) pokazują stopień rozkładu w zależności od temperatury procesu. Analiza zachowania biomasy lignocelulozowej w trakcie toryfikacji ze względu na jej podstawowe składniki polimerowe (tj. hemiceluloza, celuloza i lignina) przeprowadzona przez [58] wykazała, że ich rozkład przebiega niezależnie i że jako takie nie wykazują efektu synergicznego. Zatem utratę masy poszczególnych elementów składowych można po prostu dodać, w celu uzyskania całkowitej utraty masy podczas toryfikacji (Rys. 3 - B). Ma to daleko idące konsekwencje związane z prognozowaną utratą masy w danej temperaturze. Na przykład rysując linię poziomą dla temperatury 300°C i dodając udziały kolejnych polimerów można otrzymać spodziewany (sumaryczny) ubytek masy (Rys. 3 - B).





Rys. 3 (A) Porównanie rozkładu hemicelulozy, celulozy i ligniny w atmosferze obojętnej. (B) Wykres ubytku masy różnych polimerów topoli żółtej podczas torfikacji (skład początkowy biomasy: hemiceluloza 16,6%, celuloza 42,2%, lignina 25,6%) [59].

Podziału biomasy lignocelulozowej dokonuje się zwykle w oparciu o zawartość wspomnianych wcześniej polimerów, ponieważ mogą one mieć wpływ na późniejsze procesy konwersji, takie jak: zagęszczanie [60], [61], piroliza [62], [63], zgazowanie [64], [65] oraz spalanie [62], [66], [67] i związane z tym emisje szkodliwych substancji [68], [69]. Zmiany właściwości biomasy podczas torfikacji przypisuje się pewnym mechanizmom reakcji często ze sobą powiązanym, choćby temperaturowo. Mechanizmy te obejmują procesy: dehydroksylacji, depolimeryzacji, odacetylowania, degradacji oraz wielu innych, z których najważniejsze wraz z ich temperaturowymi przedziałami występowania opisano na Rys. 4. Efektem wspomnianych procesów są zmiany właściwości biomasy, które przedstawiono w Tabela 1.

Składnik \ Temp. °C	200	205	210	215	220	225	230	235	240	245	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
<b>Hemiceluloza</b>	Depolimeryzacja		Odacetylowanie						Degradacja												
<b>Celuloza</b>	Dekompozycja amorficznej celulozy		Depolimeryzacja										Degradacja								
<b>Lignina</b>	Odmetylowanie		Depolimeryzacja						Demetoksylicacja				Rozszczepienie alifatycznych łańcuchów bocznych								
	Kondensacja												Degradacja monomerów								

Rys. 4 Mechanizmy reakcji jakie zachodzą podczas torfikacji biomasy w zależności od temperatury [70].

*Tabela 1 Przemiany fizykochemiczne i następujące po nich zmiany właściwości biomasy przed i po toryfikacji [70].*

Biomasa surowa	Przemiana fizykochemiczna	Biomasa toryfikowana
Wysoka zawartość wilgoci	Odwodnienie	Niska zawartość wilgoci
Higroskopijna	Odwodnienie Dehidroksylacja Rozkład amorficznej celulozy Smoła niepolarna w porach	Hydrofobowa
Wyższy stosunek O/C i H/C	Mniejsza dekarbonizacja Odwodnienie Usuwanie tlenu Odacetylowanie Odmetylowanie Odgazowanie	Niższy stosunek O/C i H/C
Niższa wartość opałowa	Odwodnienie Zwęglanie Odwodornienie Usuwanie tlenu Dehidroksylacja	Wyższa wartość opałowa
Słaba przemiałowość	Rozkład hemicelulozy	Polepszona przemiałowość
Niska odporność na biodegradację i słaba trwałość	Modyfikacja ligniny Rozkład hemicelulozy	Wyższa odporność na biodegradację i większa zdolność do przechowywania

#### **1.4.2. Mechanizmy toryfikacji osadów ściekowych**

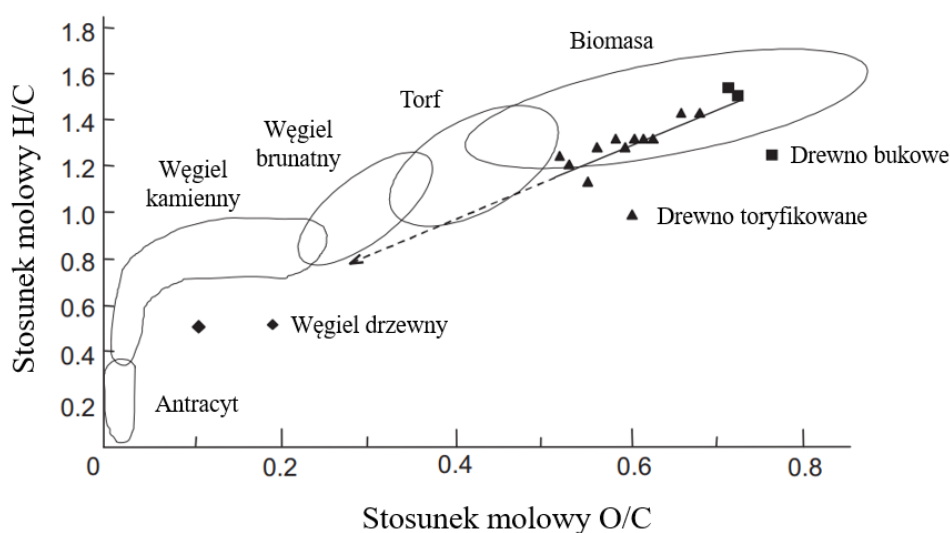
Osad ściekowy jest specyficznym, niejednorodnym surowcem, którego skład zmieniać się może zarówno w zależności od pory roku jak również od pory dnia. W osadach ściekowych znaleźć można białka, polisacharydy i lipidy [71]. Obecność białek jest związana z wysoką zawartością azotu. Białka są rozbijane na mniejsze związki zawierające azot (głównie związki aminowe, ale także niektóre związki nitrylowe i heterocykliczne związki azotu) w temperaturach między 300 a 500°C [72]. W temperaturach poniżej 300°C niektóre związki pochodzące z toryfikacji białek mogą być obecne w produkcie ciekłym [73]. Polisacharydy w osadzie ściekowym mogą być obecne w ścianach komórkowych bakterii i pozakomórkowych substancjach polimerowych, a także w niezdegradowanych odpadach roślinnych i papierniczych, które również bywają obecne w osadach ściekowych [74]. Za termiczną degradację polisacharydów odpowiada cały szereg reakcji chemicznych, takich jak przegrupowanie, odwodnienie, dekarboksylacja i fragmentacja. Reakcji tych nie sposób analizować oddzielenie gdyż zachodzą one zarówno jednocześnie jak i kolejno po sobie [75]. Do głównych lipidów obecnych w osadzie ściekowym zalicza się trójglicerydy, wolne kwasy tłuszczowe i sterydy [76]. Jednym z pierwszych etapów termicznego rozkładu trójglicerydów jest ich rozpad do wolnych kwasów tłuszczowych [77]. Nasycone kwasy tłuszczowe najpierw ulegają reakcjom dekarboksylacji podczas obróbki termicznej, a następnie powstają alkanany, alkeny i związki aromatyczne. Podczas termicznego

rozkładu nienasyconych kwasów tłuszczowych usuwanie tlenu (m.in. poprzez dekarboksylację) i pękanie wiązań C-C występują równocześnie. W temperaturach poniżej 400°C nienasycone kwasy tłuszczowe rozpadają się na produkty niekondensujące, takie jak CO<sub>2</sub>, CO i węglowodory oraz produkty płynne, takie jak alkany, alkeny i kwasy tłuszczowe [78]. Podczas toryfikacji sterydy zalicza się do potencjalnych prekursorów WWA [79].

### 1.5. WPŁYW TORYFIKACJI NA WALORY UŻYTKOWE PALIW BIOMASOWYCH

Podczas toryfikacji, w zależności od warunków procesu oraz rodzaju biomasy, powstają produkty stałe (toryfikat) oraz gazowe (torgaz). Torgaz można umownie podzielić w zależności od jego składników ze względu na składniki kondensujące i niekondensujące. Do substancji kondensujących należą głównie para wodna oraz substancje smoliste, natomiast do składników niekondensujących zalicza się głównie gazy takie jak: CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> i inne. W wyniku podwyższonej temperatury w biomacie zachodzą procesy termicznej degradacji, które niszczą włóknistą strukturę biomasy, a co za tym idzie wydatnie zmniejszają jej wytrzymałość na mielenie. W trakcie procesu zwiększa się również wartość opałową paliwa oraz zmniejsza ilość balastu występującego w postaci wody wolej oraz związanej.

Toryfikacja ma istotny wpływ na właściwości produktu stałego, co spowodowane jest głównie wydzieleniem tlenu oraz jego związków. Wykres Van Krevelena (Rys. 5) na przykładzie drewna bukowego pokazuje jak proces toryfikacji wpływa na zawartość węgla, wodoru oraz tlenu. Skutkiem zmian jest wzrost podobieństwa toryfikowanej biomasy do paliw kopalnych [50]. Można zauważyć, że biomasa traci relatywnie więcej tlenu i wodoru w odniesieniu do węgla, dzięki czemu jej właściwości zmieniają się w kierunku paliw kopalnych [30].



Rys. 5 Wykres Van Krevelena [50].

Jedną z głównych i podstawowych zalet procesu toryfikacji jest wzrost gęstości energii w paliwie, czego efektem jest wzrost opłacalności transportu tego typu paliwa. Wzrasta również jego jednorodność. Ścinka, zrębka, drewno rozbiórkowe oraz odpadowe po procesie toryfikacji wykazują w swojej objętości wysoki stopień homogenizacji pod względem właściwości fizykochemicznych [50]. Niewątpliwą zaletą obróbki termicznej jest zwiększona ścieralność, co daje potencjalne oszczędności zarówno w zużyciu energii na urządzenia do rozdrabniania, jak i na kosztach inwestycji urządzeń pomocniczych

w elektrowniach realizujących proces współspalania. Dodatkowo dzięki obecności grup niepolarnych, zdolność do pochłaniania wody jest znacznie zmniejszona. To sprawia, że paliwo jest mniej wrażliwe na biodegradację, samonagrzewanie i wchłanianie wilgoci [30], [47]–[53]. Również, reaktywność toryfikowanej biomasy ulega zmianom, zwykle jest zwiększana w porównaniu z pierwotnym surowcem. Jest to istotne z punktu widzenia późniejszego wykorzystania toryfikowanego materiału jako paliwa w procesach spalania i zgazowania [80], [81].

### **Przemialowość**

Surowa biomasa jest z natury wysoce włóknista, a jej włókna powierzchniowe często łączą się ze sobą, co znacznie zwiększa tarcie między cząstkami. Struktura włóknista wraz z dużą plastycznością powodują liczne problemy z obsługą, zwłaszcza z jej pneumatycznym transportem. Miękki i plastyczny charakter biomasy powoduje również liczne problemy z mieleniem [82]. Ponieważ współspalanie węgla z biomasą wymaga zmielenia biomasy do rozmiarów porównywalnych z węglem (około 75  $\mu\text{m}$ ), a następnie transportu pneumatycznego rurami, surowa biomasa jest paliwem problematycznym. Do zmielenia nieprzetworzonej biomasy, aby osiągnąć wymagany stopień rozdrobnienia, potrzeba znacznie więcej energii. Na przykład do zmielenia tony węgla do miążkości około 500  $\mu\text{m}$ , wymagane jest 7 – 36 kWh, podczas gdy do zmielenia tej samej ilości surowego drewna topolowego o podobnym rozmiarze ziarna potrzeba już 130 – 170 kWh [83]. Tak więc wykorzystując młyn węglowy, zużycie energii wzrasta prawie o rząd wielkości.

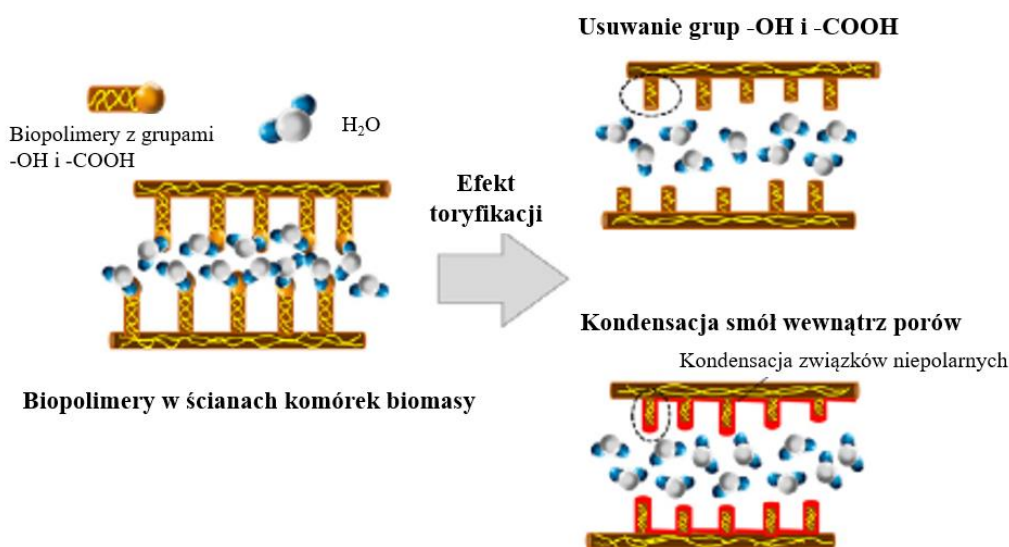
Poprawa podatności na rozdrabnianie toryfikowanej biomasy jest ważnym ulepszeniem biomasy do późniejszego zastosowania. Struktury ścian komórkowych poddanych toryfikacji charakteryzują się większymi pęknięciami i większymi porami, co wyjaśnia znaczące zapadanie się ścian komórkowych [84]. Ponieważ ściany komórkowe ulegają zniszczeniu, łatwiej jest zmielić toryfikowaną biomasę, poprawiając w ten sposób podatność na mielenie. Poprawa ta ma kluczowe znaczenie dla zastosowania paliwa, szczególnie jeśli biomasa ma być rozdrobniona na małe cząstki [82]. Jak już zaznaczono, energia potrzebna w procesie rozdrabniania toryfikowanej biomasy może być znacznie zmniejszona, nawet o 40 - 88% w porównaniu do mielenia surowej biomasy [85].

Wskaźnik podatności na rozdrobnienie Hardgrove'a (HGI - *Hardgrove grindability index*) jest powszechnie używanym wskaźnikiem służącym do oceny trudności w rozdrabnianiu stałej próbki na proszek [86]. W przypadku toryfikacji, HGI w znacznym stopniu zależy od jej intensywności, przy czym im wyższa wartość HGI, tym łatwiejsze jest mielenie [87]. W badaniach [82] stwierdzono, że w wyniku toryfikacji drewna bukowego, gdy jego ubytek masy wynosił więcej niż 30%, otrzymywano wysoki indeks HGI co odpowiadało umiarkowanemu lub łatwemu mieleniu. W tym samym czasie zaobserwowano znaczącą redukcję rozmiaru ziaren. Zmielony toryfikat charakteryzował się również zwiększoną gęstością nasypową i gęstością energii [82].

### **Hydrofobowość**

Zawartość wilgoci biomasy zawiera się w granicy 30-60% wag. Wartość ta zmienia się w zależności od wielu czynników takich jak: czas i metoda zbioru, okres i warunki przechowywania (takich jak temperatura i wilgotność) oraz miejsca przechowywania (wewnątrz / na zewnątrz) [88]. Surowa biomasa zawdzięcza swoją higroskopijność wiązaniami wodorowym z grupami hydroksylowymi składników ściany komórkowej, które mogą łatwo przyłączać wodę [89], [90]. Wyniki analizy FTIR sugerują, że w trakcie toryfikacji grupy hydroksylowe surowej biomasy zostają

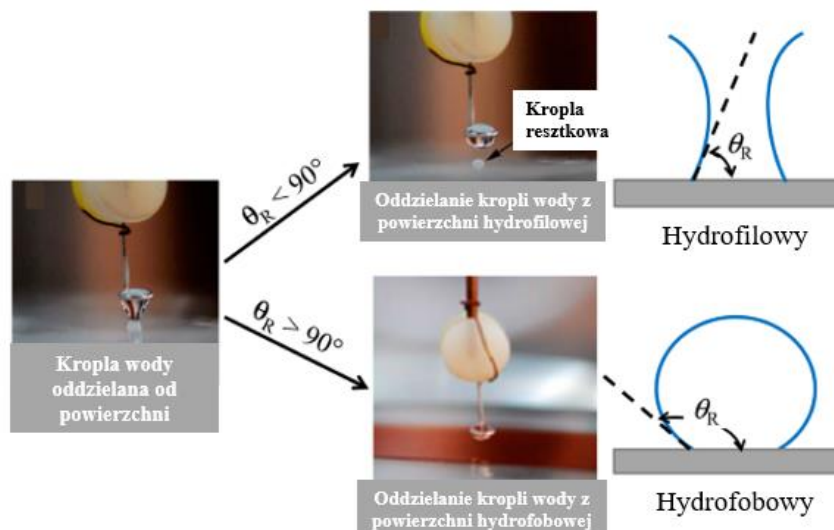
częściowo zniszczone w wyniku reakcji dehydratacji i dehydroksylacji hemicelulozy i celulozy [91]. Zmniejsza to ilość mostków wodorowych, co skutkuje hydrofobowością [92] i drastycznym zmniejszeniem wilgotności równowagowej toryfikowanej biomasy [93]. Innym czynnikiem wpływającym na hydrofobowy charakter toryfikatu są powstające podczas procesu związki kondensujące. Gromadzące się wewnątrz porów substancje smoliste mogą obniżyć zawartość wilgoci nasyconej w toryfikowanej biomacie, a także hamować przechodzenie wilgotnego powietrza przez ciało stałe. Niepolarny charakter kondensujących smół może również zapobiegać kondensacji pary wodnej wewnątrz porów [93]. Wszystkie wymienione wyżej mechanizmy w efekcie korzystnie wpływają na trwałość toryfikatu [94], a ich graficzną ilustrację przedstawiono na Rys. 6. Podsumowując, za przemianę higroskopijnej biomasy w hydrofobowy toryfikat odpowiadają zjawiska dehydratacji, dehydroksylacji i kondensacji smół.



Rys. 6 Mechanizmy odpowiedzialne za higroskopijną transformację biomasy podczas toryfikacji [70].

### Metody określania hydrofobowości

Hydrofobowość biomasy można zidentyfikować poprzez badania kąta zwilżania oraz badania wilgotności równowagowej (EMC), w których ocenia się zmianę zwilżalności biomasy przed i po toryfikacji [95]. Technika opadania kropli jest najpowszechniejszą metodą pomiaru kąta zwilżania. Prowadzona jest poprzez obserwację zachowania kropli osadzonej na powierzchni stałej [94]. W zależności od kąta pomiędzy styczną do kropli w punkcie kontaktu z powierzchnią, a powierzchnią zwilżalną -  $\theta_R$  (Rys. 7), małe kąty zwilżania ( $<90^\circ$ ) odpowiadają powierzchni hydrofilnej (o właściwościach higroskopijnych), natomiast duże kąty zwilżania ( $>90^\circ$ ) odpowiadają powierzchni hydrofobowej (o niskiej zwilżalności) [96]. W przypadku osadzenia kropli na surowe drewno, kropla wody jest szybko wchłaniana, co jest konsekwencją jego higroskopijnego charakteru.



Rys. 7 Zachowanie się kropli wody oddzielanej od powierzchni hydrofilowej (górze) i hydrofobowej (dół) [96].

Wyniki badań ECM oraz kąta zwilżania [70] przeprowadzone na próbkach drewna topolowego przed i po toryfikacji jednoznacznie dowodzą zmiany charakteru próbki z hydrofilnej na hydrofobową. W przypadku EMC przeprowadzonych w warunkach 65% wilgotności względnej przez 6 h, nastąpił spadek EMC o 42,8%. Początkowo z 5,72% dla drewna surowego do 3,27% dla toryfikatu wytworzonego w temperaturze 230°C. W przypadku badania kąta zwilżania na początku wynosił 65° i po około 4 s spadł do 0°. W przeciwieństwie do surowego drewna, kąty zwilżania toryfikatu mogą utrzymywać się przez długi czas i są zawsze większe niż 90°. Wyniki badań pokazują, że im wyższa temperatura toryfikacji, tym większy kąt zwilżania. Gdy temperatura toryfikacji wzrosła z 200 do 230°C, kąt zwilżania również wzrósł z 94° do 107° [70].

Hydrofobowe zachowanie toryfikowanej biomasy można również ocenić za pomocą krzywych TGA. Utrata masy toryfikatu między 25 a 100°C jest minimalna w porównaniu z biomasą nieprzetworzoną [97]. Badania [91] wskazują, że powstawanie hydrofobowości ma wysoce liniową korelację z usuwaniem grup hydroksylowych i tworzeniem mikroporów. W przypadku toryfikowanych trocin wraz z rosnącą temperaturą procesu wzrastała również hydrofobowość toryfikatu [98].

## 1.6. PRZEGLĄD LITERATURY DOTYCZĄCEJ STOSOWANYCH TECHNIK TORYFIKACJI

Proces toryfikacji pozwala ulepszyć właściwości paliwowe surowej biomasy. Dzięki toryfikacji paliwo zyskuje między innymi na jednorodności. Skład toryfikatu jest funkcją środowiska toryfikacji, czasu przebywania, ciśnienie robocze i temperatury. Parametry te ostatecznie determinują jakość przetworzonej biomasy [99]. Wśród istniejących technik wyróżnić należy: toryfikację na sucho, toryfikację na mokro i toryfikację wspomaganą cieczami jonowymi. Metodę prażenia dobiera się w zależności od jakości surowca oraz jego finalnego przeznaczenia. Co ciekawe zarówno biomasy lignocelulozowe jak i nielignocelulozowe mogą być przetwarzane zarówno na sucho jak i na mokro [100]. Pośród wymienionych rodzajów toryfikacji, te na sucho i na mokro są zdecydowanie częściej stosowane i znajdują więcej zastosowań w porównaniu z toryfikacją wspomaganą cieczą jonową, tym nie mniej aby zobaczyć pełny obraz toryfikacji należy wspomnieć o wszystkich jej odmianach.

### 1.6.1. Toryfikacja na sucho - toryfikacja

Toryfikacja stanowi myśl przewodnią niniejszej pracy i jest szczegółowo opisywana na jej kartach, dlatego tutaj zostanie omówiona jedynie dla celów porównawczych. Toryfikacja na sucho jest najpopularniejszym typem termochemicznej konwersji paliw służącym do produkcji biopaliw stałych. Paliwa te charakteryzują się mniejszą zawartością wilgoci, większą jednorodnością, lepszą przemialowością oraz odpornością na procesy gnicia. Proces przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatur około 200 – 300 °C przy minimalnej obecności utleniacza.

Zarówno w przypadku toryfikacji na sucho jak i na mokro (HTC) można wytworzyć toryfikowane produkty stałe, które są hydrofobowe i charakteryzują się zwiększoną gęstością energii oraz wartością opałową. Istnieją jednak pewne znaczące różnice między dwoma procesami. Produkty z biomasy poddanej toryfikacji na sucho zawierają więcej metali alkalicznych niż produkty pochodzące z toryfikacji mokrej. Również ciepło spalania suchego toryfikatu po HTC jest większe niż w przypadku toryfikacji klasycznej [100]. W przypadku toryfikacji mokrej w wodzie rozpuszczane są związki organiczne co skutkuje większą wydajnością termochemiczną i zawartością węgla w porównaniu z toryfikacją na sucho. Porównując obszary zastosowań, mokra toryfikacja jest bardziej znana w przypadku gdy biomasa charakteryzuje się wysoką zawartością wilgoci np. obornik zwierzęcy, osady ściekowe lub odpady komunalne, podczas gdy prażenie na sucho jest bardziej odpowiednie w przypadku biomasy o niższej wilgotności. Powodem tego jest to, że główne reakcje zachodzą dopiero po usunięciu wilgoci w przypadku suchej toryfikacji, podczas gdy w przypadku toryfikacji mokrej próbki zanurza się w wodzie i ogrzewa w komorze ciśnieniowej.

Zarówno w przypadku toryfikacji suchej jak i mokrej, wzrost temperatury procesu zmniejsza zawartość tlenu w produkcie stałym, co ostatecznie obniża stosunek O/C [101]. Porównując oba rodzaje toryfikacji, bardziej cenne związki są tracone podczas toryfikacji na mokro niż w przypadku toryfikacji na sucho, która daje produkt o mniejszej liczbie związków nieorganicznych. Przypisuje się to rozpuszczalności związków nieorganicznych i organicznych w wodzie pod ciśnieniem podczas mokrej toryfikacji, co prowadzi do zmniejszenia ilości minerałów i soli w toryfikacie po HTC [102].

*Tabela 2 Porównanie właściwości i parametrów procesu toryfikacji mokrej i suchej [100].*

Właściwości toryfikowanej biomasy /parametry procesu	Toryfikacja mokra	Toryfikacja sucha
Energia na mielenie	Niska	Niska
Zawartość węgla	Wyższa	Niższa
Zastosowania	Paliwo, karbonizat	Paliwo, karbonizat
Produkt	Ciekły, gazowy, stały	Stały, gazowy, smoły
Czystość produktu	Wysoka	Średnia
Przechowywanie w warunkach atmosferycznych	Możliwe	Możliwe
Gęstość nasypowa	Niska	Niska
Zawartość wilgoci	Wyższa	Niższa
Hydrofobowość	Tak	Tak
Możliwość produkcji toryfikatu jako produktu	Tak	Tak
Konieczność wstępnego suszenia	Nie	Tak
Jednostki komercyjne	Brak	Skala pilotowa
Wydajność masowa	Niższe	Wyższe

Ciepło spalania	Wyższe	Niższe
Inertne warunki pracy	Tak	Tak
Nazwa zwyczajowa	Karbonizacja hydrotermalna	Toryfikacja

### 1.6.2. Toryfikacja na mokro – hydrotermalna karbonizacja (HTC)

Toryfikacja na mokro lub inaczej karbonizacja hydrotermalna (z *ang. hydrothermal carbonization* - w skrócie HTC), to technika konwersji termochemicznej, która jest atrakcyjna ze względu na jej zdolność do przekształcania mokrej biomasy w energię i chemikalia z pominięciem procesu wstępnego suszenia [103]–[109]. Proces ten zachodzi w temperaturach z przedziału 200 – 260°C, w wodzie podkrytycznej pod ciśnieniem nasycenia [105], [110]. Pomiędzy 200 - 280°C stała jonowa wody znacznie wzrasta, a woda zaczyna zachowywać się jak rozpuszczalnik niepolarny [101]. Proces ten obejmuje wiele współbieżnych reakcji w wyniku których, zwłaszcza w przypadku biomasy, wytwarzanych jest wiele różnych produktów [105], [110]. Pierwszą fazą hydrotermalnej karbonizacji jest hydroliza, w tym etapie biomasa ulega rozkładowi do monomerów i oligomerów [105], z późniejszą produkcją niektórych półproduktów takich jak: 2-furfural, 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF) [103], [105]. Uważa się, że szybkość hydrolizy jest kontrolowana mechanizmami dyfuzji, a zatem ograniczona jest przez zjawiska transportu w strukturze włóknistej biomasy [111], dlatego szybkość hydrolizy rośnie wraz ze wzrostem temperatury procesu [112]–[114]. Kolejnymi etapami są odwodnienie i dekarboksylacja [42], [58]. Skutkiem odwodnienia jest spadek ilości grup hydroksylowych (OH) [105], natomiast niszczenie struktur koloidalnych zmniejsza ilość grup hydrofilowych i sprzyja tworzeniu się gazów (głównie CO<sub>2</sub>) [110]. Inne gazy takie jak CO, CH<sub>4</sub> i H<sub>2</sub> można zaobserwować w przypadku procesów katalitycznych [112], [114]. Następnym etapem jest polimeryzacja i aromatyzacja [103], [105]. W wyniku karbonizacji hydrotermalnej możliwe jest usunięcie części nieorganicznej frakcji biomasy [110], [116], [117], co w przypadku niektórych biomas odpadowych, takich jak np. poferment z osadów ściekowych, gdzie udział substancji mineralnej jest wysoki, jest dużą zaletą. Kolejnym korzystnym efektem hydrotermalnej karbonizacji jest występujący w niektórych przypadkach wzrost pola powierzchni właściwej biomasy [116] oraz zróżnicowanie objętości porów [118]. Poferment po HTC łatwiej poddaje się mechanicznym procesom usuwania wody [119]–[121], w procesie tym częściowo usuwa się frakcję organiczną, która może również służyć jako surowiec do fermentacji beztlenowej [122]–[130]. Potencjalne korzyści wynikające z zastosowania HTC do pofermentu to zmniejszenie ogólnej masy stałej, odkażanie pofermentu oraz eliminacja problemów związanych z emisją zapachów z instalacji oraz ogólna poprawa właściwości paliwowych.

### 1.6.3. Toryfikacja wspomagana cieczą jonową

Toryfikacja biomasy wspomagana cieczą jonową stanowi alternatywę dla tradycyjnej toryfikacji mokrej i suchej, która ma na celu poprawę szybkości procesu oraz jakości toryfikatu. Wzrost szybkości uzyskuje się dzięki obróbce wstępnej [100], która polega na rozpuszczaniu biomasy lignocelulozowej za pomocą cieczy jonowych. Ciecze jonowe są solami jonowymi w stanie ciekłym, roztwory te znane są z szybkiego rozpuszczania biomasy (zielone rozpuszczalniki) ze względu na ich wysoką polarność i siłę akceptora wiązań wodorowych. Mogą one służyć jako środki do wstępnej obróbki podczas procesu toryfikacji [131], [132], która jest skuteczną metodą konwersji



złożonych polisacharydów biomasy lignocelulozowej na mniejsze jednostki, poprawiając tym samym ich późniejszą obróbkę [133]. Wynikiem działania cieczy jonowej jest zmniejszona krystaliczność celulozy i usunięcie części ligniny i hemicelulozy, co utrudnia fermentację przez mikroorganizmy lub aktywność enzymatyczną. W procesie obróbki wstępnej wspomaganą cieczą jonową należy zwrócić szczególną uwagę na zawartość wody ponieważ rozpuszczalność biomasy lignocelulozowej zmniejsza się wraz ze wzrostem jej zawartości [134]. Ciecze jonowe poza zdolnością do rozpuszczania celulozy [135] charakteryzują się również, znikomą lotnością, wysoką stabilnością termiczną [134] oraz zdolnością do recyklingu, która jest ważnym czynnikiem pomocnym w obniżaniu kosztów [136].

Pomimo zalet związanych z toryfikacją biomasy wspomaganą cieczą jonową, głównymi przeszkodami związanymi z tą metodą są wysokie koszty związane z usuwaniem hemicelulozy i ligniny, co utrudnia komercyjne zastosowanie tego typu toryfikacji biomasy [137], [102]. Również wydajność energetyczna w tym przypadku jest mniejsza w porównaniu do tradycyjnej formy toryfikacji [137], [102].

#### **1.6.4. Toryfikacja parowa**

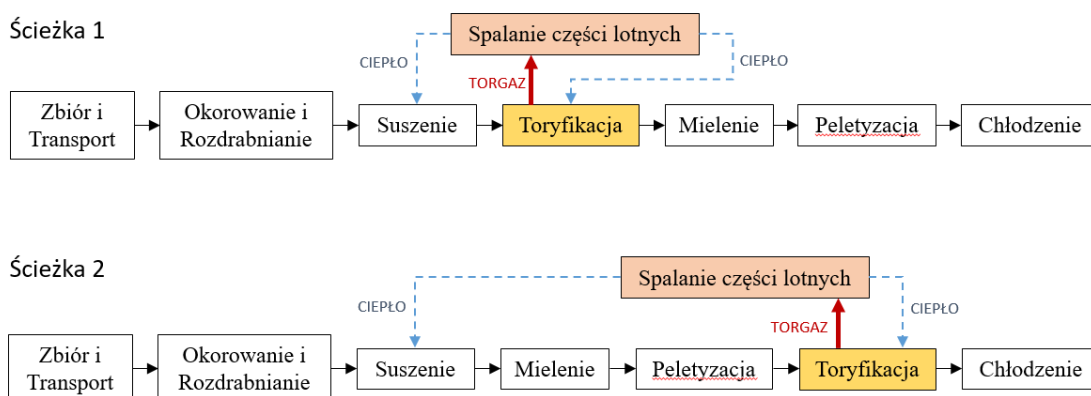
Ostatnim rodzajem toryfikacji jest toryfikacja parowa, początkowo wykorzystywana do produkcji bioetanolu [138]. Jest to proces, w którym degradację struktur biomasy uzyskuje się za pomocą eksplozji pary wodnej o wysokiej temperaturze i wysokim ciśnieniu [139]. Proces przebiega w szczelnej komorze ciśnieniowej do której doprowadza się parę. W komorze umieszczona jest biomasa lignocelulozowa, a jej rozkład zwykle przebiega w temperaturach 200 - 260°C przez około 5-10 min. Po tym czasie para będąca pod wysokim ciśnieniem jest gwałtownie uwalniana co powoduje wysadzenie (eksplozję) lignocelulozowej matrycy i w efekcie oddzielenie pojedynczych włókien wraz z niewielką utratą surowca [140]. Podczas eksplozji pary substancje lotne o niskiej masie cząsteczkowej są uwalniane, zwiększając tym samym wartość opałową i zawartość węgla w produkcie oraz zmniejszając jego średni rozmiar cząstek, gęstość nasypową i równowagową zawartość wilgoci [141]. W porównaniu z toryfikacją na sucho, toryfikacja parą ma tę zaletę, że umożliwia zwiększenie wartości opałowej, zawartości węgla i hydrofobowości w znacznie niższych temperaturach i krótszych czasach obróbki. Poza tym pelety otrzymane po obróbce parą wodną mają większą wytrzymałość mechaniczną niż pelety powstające z surowej biomasy [142]. Ze względu na lepsze parametry peletów wiele prac obecnie koncentruje się na charakterystyce otrzymywanych stałych produktów do produkcji peletów [143]. Nie należy jednak zapominać, że w porównaniu do peletyzacji surowej biomasy, peletyzacja toryfikatów po obróbce parą charakteryzuje się większym zapotrzebowaniem na energię. Więcej energii jest również potrzebne do wypchnięcia peletu z matrycy [144].

Tabela 3 Porównanie toryfikacji na sucho, mokro i przy pomocy pary [70].

	Toryfikacja sucha	Toryfikacja mokra	Toryfikacja parą
Warunki pracy	200 - 300°C 10 - 240 min 1 atm	180 - 260°C 5 - 240 min 1 - 200 atm	200 - 400°C 5 - 120 min 1 - 40 atm
Zalety	Łatwiejsza obsługa  Odpowiednia dla biomasy o małej wilgotności do 15% Brak konieczności suszenia po procesie Produkcja ciągła	Niższa temperatura reakcji Odpowiednia do mokrej biomasy  Nie wymaga wstępnego suszenia Produkty uboczne w cieczech Niższa zawartość popiołu w hydrokarbonizacie	Odpowiednia do mokrej biomasy Nie wymaga wstępnego suszenia  Łatwiejsza peletyzacja
Wady	Suszenie wstępne Wyższa zawartość popiołu w biowęgłu	Suszenie po wyschnięciu Praca pod wysokim ciśnieniem Korozja reaktora przez sole nieorganiczne Praca ciągła stanowi wyzwanie	Wyższe zużycie energii Praca pod wysokim ciśnieniem

### 1.7. WYTWARZANIE PELETÓW Z TORYFIKOWANYCH PALIW

Proces produkcji peletów pochodzących z toryfikowanych paliw biomasowych (czarny pelet) może być realizowany na dwa sposoby. Pierwszy z nich to toryfikacja wysuszonej biomasy, mielenie a następnie granulacja do odpowiednich rozmiarów peletu, natomiast drugi polega na toryfikacji już przygotowanych peletów. W obu przypadkach substancje lotne wydzielane podczas procesu toryfikacji wykorzystywane są jako paliwo uzupełniające, kierowane do spalania w celu produkcji ciepła wykorzystywanego do samej toryfikacji i/lub suszenia. Obie ścieżki wytwórcze zilustrowane zostały na Rys. 8.



Rys. 8 Możliwe ścieżki produkcji toryfikowanego granulatu (czarnego peletu) [145].

W zależności od wyboru sposobu produkcji peletów, obie ścieżki mają wyraźnie różne wymagania. W przypadku peletyzacji przed toryfikacją (ścieżka 2), zapewnienie

jednorodności surowca na wejściu do reaktora może pomóc w poprawie ogólnej wydajności procesu ale fizyczna wytrzymałość produktu toryfikowanego jest gorsza w porównaniu z produktem wytworzonym sposobem pierwszym (ścieżka 1). Bilans energetyczny i masowy obu metod produkcji daje informację na temat zapotrzebowania energii na cele produkcyjne [51].

*Tabela 4 Wymagania procesowe i energetyczne na potrzeby produkcji peletów białego i czarnego [146].*

	Biały pelet	Czarny pelet - Ścieżka 1	Czarny pelet - Ścieżka 2
Wymagania procesowe	Brak zanieczyszczeń mechanicznych, chemicznych lub mineralnych. Zapewnienie odpowiedniej wilgotności (12-14%) i rozdrobnienia [147].	Duża ilości energii i/lub użycia środków wiążących w celu zagęszczenia toryfikowanej biomasy w mocne i trwałe pelety [145].	Wytworzenie mocnego peletu oraz utrzymania jego spójności zarówno w czasie toryfikacji jak i po samym procesie. Należy zapewnić odpowiednie warunki do toryfikacji peletu tak samo wydajnie jak zrębki drzewnej [145].
Zapotrzebowanie energetyczne (MJ/t) [51]	1873	3300	2939

Wyniki przedstawione w Tabeli 4 wskazują, że mniej energii jest potrzebne aby wyprodukować czarny pelet stosując ścieżkę 2. Ponadto prace w skali demonstracyjnej wykonane w Instytucie Badań nad Zasobami Naturalnymi Uniwersytetu Minnesota (NRRI) wykazały ciekawy rezultat. Mianowicie wytwarzanie czarnego peletu zgodnie ze ścieżką 2 daje produkt, który po pokruszeniu ma większą gęstość nasypową i lepszą hydrofobowość w porównaniu z materiałem nieskruszonym. W wyniku rozdrobnienia powstają gruboziarniste cząstki, które same w sobie mogą być dobrym produktem paliwowym bądź służyć jako uzupełnienie w przygotowywaniu drewna białego do produkcji konwencjonalnych peletów o zwiększonej wartości energetycznej [148].

### 1.7.1. Typy substancji wiążących

Substancje wiążące cząsteczki paliwa, inaczej lepiszcza odgrywają ważną rolę w produkcji peletów z toryfikowanej biomasy, szczególnie gdy toryfikacja prowadzona jest w jej górnej granicy zakresu temperaturowego. Spoiwa dzieli się w zależności od typu funkcji jaki spełniają na spoiwa: matrycowe, powłokowe/błonkowe, rozpuszczalnikowe i chemiczne [146].

- Spoiwa matrycowe - cząstki paliwa są osadzane w ciągłej fazie spoiwa. Właściwości brykietów są w dużej mierze zdeterminowane właściwościami spoiwa.
- Spoiwa powłokowe - są podobne do klejów i zwykle polegają na odparowaniu wody lub rozpuszczalnika w celu zwiększenia ich wytrzymałości.

- Spoiwa rozpuszczalnikowe – nadają się do brykietowania tylko pod ciśnieniem. Pozwalają zastosować niższe ciśnienia kompresji co w efekcie daje brykiety o bardziej porowatej strukturze.
- Spoiwa chemiczne - mogą występować jako spoiwa powłokowe lub matrycowe.

### 1.7.2. Naturalne lepiszcza

Proces peletyzacji biomasy wspomaga obecność ligniny, która topi się i przepływa, pełniąc funkcję spoiwa. Często stosowaną techniką jest dodatek niewielkiej ilości wosku. Podczas gdy zawartość ligniny w drewnie jest zwykle wystarczająca do związania peletu, inne formy biomasy wymagają specjalnego kondycjonowania w celu ich wzmocnienia. Czasem aby zwiększyć plastyczność biomasy dodaje się naturalnych spoiw w postaci skrobi, cukrów, olei parafinowych lub ligniny [149]. Niektóre z lepiszczy wymagają aktywacji w celu zmiękczenia. Efekt ten można osiągnąć za pomocą wilgoci i wysokiego ciśnienia (np. węglowodany rozpuszczalne w wodzie) lub wilgoci i podwyższonej temperatury (np. lignina, białko, skrobia i tłuszcz) [146]. Po usunięciu ciśnienia i ochłodzeniu, spoiwa utwardzają się i pełnią rolę mostków (wiązań) między cząstkami, co skutkuje ich związaniem ze sobą i zwiększeniem trwałości powstałego produktu [150].

W przypadku zmiękczenia naturalnych składników wiązających poprzez wilgoć i temperaturę, chodzi o osiągnięcie temperatury będącej w zakresie temperatury zeszklenia. Dzięki zapewnieniu odpowiednich warunków można w pełni aktywować naturalne składniki wiązające, aby wytworzyć większe ilości naturalnych lepiszczy z komórek biomasy podnosząc tym samym ich funkcjonalność wiązania. Przykładem mogą być badania temperatury peletów z prasy walcowej, które wahały się od 51°C do 81°C, co mieści się w zakresie temperatur zeszklenia słomy kukurydzianej (tj. 50–113°C) [150]. Typowe spoiwa w produkcji peletów z biomasy obejmują środki wiązające, takie jak skrobia, melasa, naturalna parafina, olej roślinny, siarczan ligniny, lignosulfoniany i środki syntetyczne [151].

### 1.8. TYPY REAKTORÓW DO TORYFIKACJI

Obecnie istnieje wiele różnych konstrukcji reaktorów do toryfikacji [44]. Ich klasyfikację można przeprowadzić w zależności od różnych czynników [152]:

- 1) Nośnika ciepła,
  - a. Gaz inertny
  - b. Spaliny
  - c. Wypełnienie reaktora
- 2) Sposób kontaktu gaz-ciało stałe,
  - a. Reaktory z przepływem tłokowym – jednokierunkowy ruch gazu i ciał stałych
  - b. Reaktory z częściowym przepływem wstecznym – gaz przepływa jednokierunkowo ale cząstki stałe ulegają ponownemu mieszanii.
  - c. Reaktory bębnowe – ciało stałe podlega rotacji wokół jednej ze swoich osi w bębnie lub cylindrycznym tunelu.
  - d. Reaktory przepływowe – cząsteczki są przenoszone (porywane) przez przepływający gaz.
- 3) Mechanizmu wymiany ciepła
  - a. Konwekcyjnie pomiędzy gazem a cząsteczkami paliwa
  - b. Przewodzenie przez ścianę do cząsteczek paliwa

- c. Promieniowaniem elektromagnetycznym
  - d. Konwekcyjnie pomiędzy cząsteczkami stałymi
  - e. Konwekcyjnie pomiędzy cieczą i cząsteczkami paliwa
  - f. Mieszana wymiana ciepła
- 4) Konstrukcji reaktora (typ reaktora: obrotowy, wielopłytkowy (półkowy), przepływowy, mikrofalowy, konwekcyjny, taśmowe)
- a. Obrotowo - bębnowy
  - b. Śrubowy
  - c. Wielostrefowy
  - d. Ze złożem ruchomym
  - e. Ze złożem fluidalnym
  - f. Cyklonowy
  - g. Mikro-falowy
- 5) Sposobu wymiany ciepła
- a. Bezpośrednia wymiana ciepła – ogrzewanie bezpośrednie,
  - b. Pośrednia wymiana ciepła – ogrzewanie pośrednie.

Podział reaktorów w zależności od sposobu wymiany ciepła oraz konstrukcji wydaje się być najbardziej naturalnym z praktycznego punktu widzenia, dlatego w dalszych rozważaniach wymienione i scharakteryzowane zostaną właśnie te typy reaktorów. W reaktorach ogrzewanych bezpośrednio biomasa jest podgrzewana przez bezpośredni kontakt z czynnikiem grzewczym. Ze względu na samą ideę toryfikacji czynnik ten powinien być wolny od tlenu, bądź jego udział powinien być niewielki. W reaktorach ogrzewanych w sposób pośredni biomasa jest podgrzewana przez ścianki reaktora, a więc brak jest bezpośredniego kontaktu nośnika ciepła z surowcem. W konfiguracji tej stosunkowo łatwo jest uniknąć obecności tlenu w reaktorze, a tym samym nadmiernego utleniania podczas toryfikacji. Występować mogą natomiast problemy z nierównomiernym ogrzewaniem biomasy w reaktorze. Reaktor konwekcyjny, reaktor ze złożem fluidalnym, reaktor hydrotermalny i reaktor mikrofalowy są uważane za typy reaktorów ogrzewanych bezpośrednio, podczas gdy reaktory obrotowe, reaktory z przenośnikiem ślimakowym są w większości przypadków reaktorami ogrzewanymi pośrednio. W tym miejscu należy jednak zaznaczyć, że podział ten nie jest sztywną regułą ponieważ istnieją konstrukcje mieszane będące kombinacjami powyższych rozwiązań.

### **1.8.1. Reaktory ogrzewania bezpośredniego**

#### ***Reaktor konwekcyjny***

Jest to najpowszechniejszy rodzaj reaktorów używanych do toryfikacji, w których gorący gaz przepływa obok cząstek biomasy. Względna prędkość między cząstkami surowca a gazem odpowiada za konwekcyjne ogrzewanie biomasy. Gorący gaz może być całkowicie obojętny lub zawierać niewielką ilość tlenu. W zależności od typu złoża (ruchome lub nieruchome) cząstki mogą ale nie muszą przemieszczać się względem ścian reaktora, które to z kolei mogą być ustawione pod dowolnym kątem. Ruch cząstek wymuszany jest siłami grawitacji lub mechanicznie za pomocą np. podajnika ślimakowego. Przepływ cząstek przez reaktor odbywa się jednokierunkowo bez mieszania wstecznego. Wymiana ciepła zachodzi głównie dzięki konwekcji pomiędzy gazem a ciałem stałym w reaktorach z bezpośrednim ogrzewaniem. Istnieją również reaktory konwekcyjne ogrzewane pośrednio. Bergman i in. [54] szacują, że współczynnik przenikania ciepła pomiędzy gazem i biomasą jest wysoki i mieści się w zakresie 200 W/m<sup>2</sup>K. W niektórych typach bezpośrednio ogrzewanych toryfikatorów konwekcyjnych

wykorzystuje się obracający się bęben, w którym biomasa jest podgrzewana bezpośrednio przez gorący gaz przepływający wewnątrz obracającego się bębna. W tym przypadku bęben służy po prostu jako urządzenie mieszające, podczas gdy wymiana ciepła odbywa się poprzez konwekcję cząsteczek i gazów. Współczynnik przenikania ciepła w takich reaktorach szacuje się na około  $40 \text{ W/m}^3\text{K}$  [54].

### ***Reaktor ze złożem fluidalnym***

W tego typu reaktorach obojętny gaz jest wdmuchiwany przez złożę ziarnistych ciał stałych będących nośnikiem ciepła w taki sposób, że substancje stałe zachowują się jak płyn. Ciągłe mieszające się gorące cząsteczki stałe z dużą intensywnością ogrzewają wprowadzane nowe paliwo biomasowe [153]. Cząsteczki biomasy są poddawane toryfikacji w stanie dobrze wymieszanym z równomiernym rozkładem temperatury, dlatego system ten zapewnia jednolitą jakość produktu, która jest na ogół trudna do osiągnięcia w wielu innych reaktorach. W złożu fluidalnym dominującym sposobem wymiany ciepła jest przenoszenie ciepła między cząstkami. Jednymi z najpoważniejszych ograniczeń stosowania tej technologii w zastosowaniu do toryfikacji są separacja toryfikatu od złoża oraz porywanie drobnych cząstek biomasy [152]. Z wymienionymi problemami częściowo poradzono sobie w badaniach [98], gdzie toryfikowano pył drzewny bez obcych materiałów złoża. Toryfikację prowadzono za pomocą nachylonych pod pewnym kątem dysz służącej do rozprowadzania materiału. Badania przedstawiły natomiast inny problem, mianowicie niezbędne było prawidłowe przygotowanie materiału. Cząsteczki z przedziału  $0 - 250 \mu\text{m}$  nie mogły być poprawnie fluidyzowane ze względu na efekt kanałowania (materiał gromadzi się przy ściankach podczas gdy większość gazu płynie środkiem), natomiast cząsteczki  $710 - 850 \mu\text{m}$  ujawniały problem bąblowania (nadmierny wzrost pęcherzy gazu, który w efekcie prowadzi do pogorszenia warunków wymiany ciepła) [98].

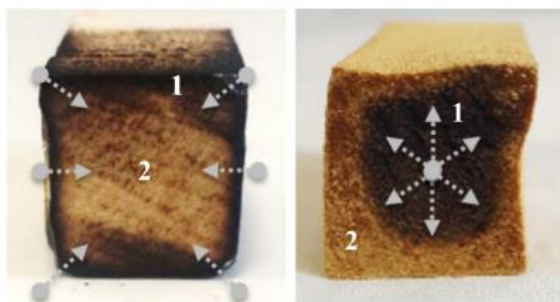
### ***Reaktor hydrotermalny***

Reaktory tego typu służą do hydrotermalnej karbonizacji biomasy. W czasie procesu surowiec jest podgrzewany w wodzie pod wysokim ciśnieniem, co eliminuje potrzebę suszenia. Dominującym sposobem wymiany ciepła w reaktorze hydrotermalnym jest przepływ między gorącą wodą (płynem) a ciałem stałym. Chociaż proces ten ma kilka potencjalnych zalet, energia wymagana do zwiększania ciśnienia oraz przemieszczania dużej objętości biomasy przez barierę ciśnieniową stwarza poważne trudności praktyczne [154].

### ***Reaktor mikrofalowy***

Idea działania reaktorów mikrofalowych polega na bezpośrednim przekazywaniu energii do cząsteczek wody obecnych w biomacie. Gromadzenie energii przez wodę powoduje drgania rotacyjne jej cząsteczek. W wyniku silnego tłumienia drgań energia jest rozpraszana i przekazywana innym cząsteczką biomasy, skutkiem czego jest wzrost temperatury surowca. Ogrzewanie przebiega za pomocą dwóch głównych mechanizmów które skutecznie indukują szybkie nagrzewanie: polaryzacji dipolarnej i przewodnictwa jonowego. Polaryzacja dipolowa polega na interakcji cząsteczek polarnych, które próbują wyrównać swoją prędkość z szybko oscylującym polem elektrycznym mikrofal [155]. Podczas tego zjawiska energia jest tracona w postaci ciepła w wyniku tarcia molekularnego i strat dielektrycznych [156]. Kiedy materiał pochłaniający promieniowanie mikrofalowe jest umieszczony w zmiennym polu elektrycznym, energia tego pola jest nieodwracalnie pochłaniana, co powoduje szybkie nagrzewanie objętościowe (Rys. 9). Ten typ reaktora znacząco różni się więc od innych bezpośrednio ogrzewanych reaktorów, w których cząstki biomasy ogrzewane są zewnętrznie. Oznacza

to, że ciepło (gazu, ciała stałego, cieczy lub ściany reaktora) najpierw dociera do powierzchni cząstki biomasy przez przewodzenie / konwekcję lub promieniowanie, a następnie jest przenoszone w kierunku chłodniejszych obszarów wewnętrznych za pomocą przewodnictwa cieplnego (Rys. 9 - strona lewa). Zasadniczo ogrzewanie mikrofalowe jest odwrotnością konwencjonalnego ogrzewania, które można opisać raczej jako formę konwersji energii niż formę ogrzewania (ponieważ energia elektromagnetyczna jest zamieniana na ciepło) [157]. Ten unikalny mechanizm odwrotnego profilu grzania oferuje wiele korzyści, takich jak wzrost efektywności transferu energii i skrócenie czasu nagrzewania. W przeciwieństwie do tradycyjnych metod ogrzewania, w tym przypadku efekt jest prawie natychmiastowy [158]. Ponadto umożliwia lepszą kontrolę samego procesu ogrzewania i eliminuje ryzyko przegrzania oraz związanej z nią degradacji powierzchni próbki (podczas gdy wewnętrzna część nie została jeszcze podgrzana) [159]. Aby uniknąć zakłóceń w częstotliwościach telekomunikacyjnych, większość reaktorów mikrofalowych pracuje w częstotliwościach 2,45 GHz lub około 900 MHz, podczas gdy reszta pasma zarezerwowana jest do celów przemysłowych, naukowych i medycznych [160].



Rys. 9 Różnice w rozkładzie temperatur i kierunkach wymiany ciepła między ogrzewaniem konwencjonalnym (strona lewa) i mikrofalowym (strona prawa) [160].

Wiele prac powołuje się na efektywność energetyczną, która jest zaletą w przypadku ogrzewania mikrofalowego. Należy jednak pamiętać, że nakład energii wymagany do podgrzania określonej ilości biomasy w przypadku ogrzewania mikrofalowego oraz metodami konwencjonalnymi będzie taki sam [161]. Zalety płynące ze stosowania techniki mikrofalowej są związane z ogrzewaniem selektywnym oraz wolumetrycznym, a nie z zapotrzebowaniem energetycznym. Ogrzewanie selektywne umożliwia na przykład bezpośredni transfer energii do biomasy znajdującej się w zimnym środowisku, bez konieczności produkcji gorących gazów lub powierzchni ablacyjnych [160]. Korzyści płynące z ogrzewania wolumetrycznego wynikają głównie ze znacznie wyższych szybkości ogrzewania, mniejszych rozmiarów sprzętowych oraz zdolności do przetwarzania dużych rozmiarów cząstek [162].

### **Reaktor przepływowy**

Typ reaktorów, w których cząstki zmielonej biomasy są porywane przez strumień gorącego gazu o dużej prędkości (50 – 80 m/s) [163]. Przykładem może być Torbed, opracowany przez firmę Torftech Ltd. Wykorzystywanie tej technologii do toryfikacji prowadzi do ogrzewania biomasy do temperatury 380°C w stosunkowo krótkim czasie < 100 s [13], [163], co znacznie zwiększa przepustowość reaktora. Jest to typowy czas przebywania (10 – 120 s) w procesie szybkiej pirolizy biomasy [164]. Główną cechą tego typu reaktorów jest wysoki współczynnik przenikania masy oraz ciepła jak również brak ruchomej części w reaktorze. Dzięki tej technice istnieje możliwość precyzyjnego

monitorowania produktu, a proces charakteryzuje się niskim wskaźnikiem zużycia energii [165]. Szybkie nagrzewanie i krótki czas przebywania zmniejszają produkcję karbonizatu kosztem większej ilości części lotnych podczas ogrzewania bez obecności tlenu [59].

### **1.8.2. Reaktory ogrzewania pośredniego**

#### ***Reaktor obrotowo - bębnowy***

Tego typu reaktory wykorzystują ruch obrotowy odpowiedzialny za przemieszczanie się materiału oraz mieszanie cząsteczek paliwa w celu intensyfikacji procesu. Toryfikowana biomasa znajduje się w środowisku obojętnego medium gazowego [166]. Ciepło jest przenoszone z cieplejszej ściany reaktora do cząstek biomasy poprzez przewodzenie oraz konwekcję. Ten typ reaktora ma dwie główne zalety: po pierwsze, czynnik grzewczy nie musi być wolny od tlenu (dozwolone są wszelkie gazy poprocesowe włączając w to spaliny oraz wszelkiego rodzaju ciepło odpadowe), a następnie uwalniane substancje lotne nie są rozcieńczane, dzięki czemu można je spalać w celu uzupełnienia zapotrzebowania cieplnego reaktora. W konstrukcjach tego typu czynnikiem kontrolującym proces jest strumień energii cieplnej przekazywany ze ściany reaktora do cząstek biomasy.

#### ***Reaktor śrubowy***

Obracająca się śruba miesza i przesuwa biomasę przez reaktor, aby zwiększyć wymianę ciepła, a jednocześnie przesuwać biomasę wzdłuż jej ścieżki. Podobnie jak w przypadku reaktorów obrotowo-bębnowych, gorąca ściana zewnętrzna pośrednio podgrzewa biomasę, dzięki czemu unika się bezpośredniego kontaktu z czynnikiem grzewczym zawierającym tlen. Niektóre konstrukcje mają otwory w szybie z przeznaczeniem do pozbywania się części lotnych. Do innych modyfikacji należy na przykład cyrkulacja gorącego płynu wewnątrz ślimaka (śruby transportującej).

### **1.8.3. Porównanie reaktorów**

Każda z wymienionych technologii toryfikacji ma pewne zalety pod względem elastyczności, dojrzałości technicznej i możliwości produkcyjnych. Faktyczny wybór technologii do zastosowania komercyjnego będzie zależał od wielkości zakładu i właściwości surowca przeznaczonego do produkcji toryfikatu. Prawidłowo skonfigurowany, pośrednio ogrzewany reaktor obrotowy może osiągnąć temperatury znacznie wyższe niż te potrzebne do toryfikacji, w zależności od zastosowanych materiałów i ogólnej konstrukcji. Po odpowiednich modyfikacjach może on być wykorzystany na przykład do produkcji węgla aktywnych. Reaktory ze złożem fluidalnym będą wymagać wstępnego przygotowania materiału do uzyskania określonego rozmiaru cząstek, zanim zostaną podane do reaktora, podczas gdy niektóre inne technologie mogą bezpośrednio przetwarzać grubsze cząstki biomasy. Systemy z ruchomym złożem mogą mieć zwiększoną wydajność w porównaniu z innymi metodami, ale mogą być również bardziej problematyczne ze względu na możliwość tworzenia mostków cieplnych. Ostatecznie, przed wdrożeniem określonej technologii konieczne są badania wstępne surowca, który ma spełniać docelowe reżimy przetwarzania. Porównanie zalet i wad wymienionych technologii przedstawiono w Tabeli 5.



Tabela 5 Porównanie typów reaktorów, ich zalety oraz wady [146].

Typ reaktora	Procent użytkowników	Typowa wydajność pilota (t/h)	Zalety	Wady
Obrotowo - bębnowy	25,0	3 - 11	Dobrze nadaje się do suszenia, stosunkowo niedrogi, potencjalnie może przejść do wyższych temperatur przez zastosowanie dodatków	Pośrednia wymiana ciepła może prowadzić do nierównomiernego rozkładu temperatur, osiągnięcie większych wydajności wymaga znacznych inwestycji w sprzęt i przestrzeń.
Śrubowy	12,5	1 - 5	Możliwość toryfikacji paliw zróżnicowanych pod względem wielkości cząstek, w obu przypadkach ogrzewania wewnętrznego i zewnętrznego dobry transfer ciepła	Ogrzewanie olejowe ogranicza osiągnięcie odpowiednich temperatur czego efektem jest gorszej jakości, ryzyko rozcieranie toryfikatu na drobniejsze frakcje, do osiągnięcia większych wydajności wymagane dodanie kolejnych reaktorów.
Wielostrefowy	9,4	1 - 5	Możliwość toryfikacji paliw zróżnicowanych pod względem wielkości cząstek, sprawdzona technologia, stosunkowo kompaktowy i niedrogi	Nierównomierny transfer ciepła zależny od jednorodności cząstek
Ze złożem ruchomym	21,9	2 - 7	Prosta i tania konstrukcja, wysoka wydajność oraz dobre warunki wymiany ciepła, szczególnie w przypadku pary przegrzanej jako medium.	Możliwe duże spadki ciśnień i zawisanie wsadu, w przypadku stosowania ogrzewania pośredniego nierównomierna temperatura w całym złożu.
Ze złożem fluidalnym	9,4	4 - 9	Dobra wymiana ciepła i skalowalność, bardzo szybkie tempo nagrzewania.	Wymaga cząstek zdolnych do fluidyzacji i może wymagać obojętnego gazu fluidyzacyjnego. Problemy z separacją

				złoża oraz porywaniem lekkich frakcji.
Cyklonowy	9,4	2 - 5	Możliwość toryfikacji różnych rozmiarów cząstek; sprawdzona technologia suszenia, możliwość osiągnięcia bardziej zaawansowanych produktów.	Ograniczona skalowalność dla wyższych wydajności, wysokie ryzyko zapychania się paska i utrudniona konserwacja.
Mikro-falowy	3,0	12	Bezpośrednie, wewnętrzne ogrzewanie cząstek w wyniku sprzężenia z wilgocią, prawdopodobnie mogą być skalowane podobnie jak w komercyjnych piecach do pieczenia.	Nowa technologia, efektywność energetyczna konwersji energii elektrycznej może obniżyć wydajność.

## 1.9. WPŁYW PARAMETRÓW PROCESU NA JAKOŚĆ TORYFIKATU

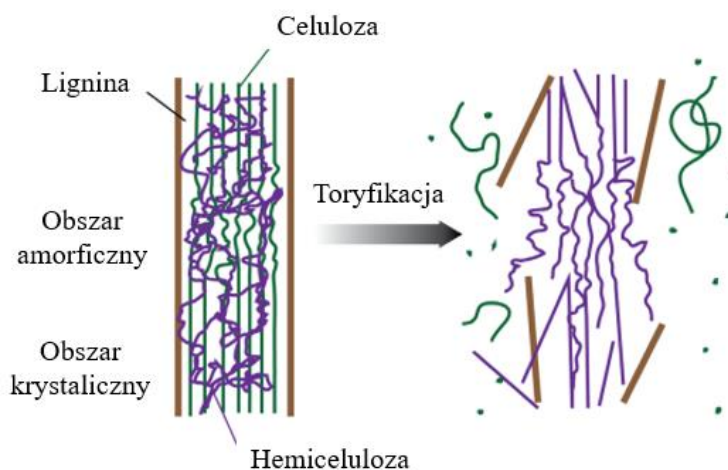
Ze względu na swoją specyfikę proces toryfikacji ograniczony jest kilkoma czynnikami. Mają one decydujący wpływ na jego produkty, bezpieczne działanie czy też aspekty ekonomiczne procesu. Ograniczenia te wynikają z natury samego procesu i nie są sztywno ustalone gdyż w znacznej mierze zależą od jakości surowca. Poniżej przedstawione zostały kluczowe aspekty procesu toryfikacji determinujące powodzenie lub nie podczas produkcji toryfikatów.

### 1.9.1. Temperatura

Jednym z głównych ograniczeń procesowych dotyczących toryfikacji są odpowiednie temperatury, w których proces ma zachodzić. Jak już wielokrotnie wspomniano powszechnie przyjętą górną granicą procesu jest temperatura około 300°C ale spotyka się również źródła które mówią o temperaturach rzędu 350°C, tak jak ma to miejsce w przypadku toryfikacji bambusa [167]. Górna temperatura toryfikacji jest ustalana na podstawie badań dynamiki procesów odgazowania oraz karbonizacji polimerów, które wraz z jej wzrostem zaczynają przybierać na szybkości, co z punktu widzenia zarówno wydajności masowej jak i energetycznej nie jest korzystne. Innym powodem dla którego nie stosuje się dużo wyższych temperatur toryfikacji jest stopniowy rozkład ligniny, która jest naturalnym lepiszczem, wykorzystywanym w procesach peletyzacji .

Temperaturowy rozkład biomasy następuje w wyniku serii reakcji chemicznych sprzężonych z wymianą ciepła oraz masy. Ponieważ zdecydowaną większość powszechnie dostępnej biomasy kierowanej do procesów spalania, zgazowania bądź pirolizy stanowi biomasa lignocelulozowa, zatem analiza jej składowych pod względem rozkład temperaturowego jest istotnym zagadnieniem. Biomasa lignocelulozowa składa się z trzech głównych polimerów: półkryształicznej celulozy (38 – 50%),

wielozwiązkowej amorficznej hemicelulozy (23 – 32%) oraz amorficznego fenylopropanoidowego polimeru ligniny (15 – 25%) [168]. W zakresie temperatur 100 - 260°C hemiceluloza wykazuje największą aktywność chemiczną, ale jej główny rozpad rozpoczyna się powyżej 200°C. Celuloza rozkłada się w jeszcze wyższej temperaturze bo powyżej 270°C, ale jej główna degradacja zachodzi w wąskim przedziale temperatur 270 - 350 °C [169]. Lignina natomiast rozkłada się stopniowo w zakresie temperatur 250 - 500°C, choć początek mięknięcia zauważany jest już w zakresie temperatur 80-90°C.



Rys. 10 Wpływ toryfikacji na biomasę lignocelulozową [30].

### 1.9.2. Substancje smoliste

Substancje smoliste, czyli kondensująca część torgazu, stanowią ważny produkt procesu toryfikacji głównie ze względu na znaczny udział energii w sumie produktów, jak również biorąc pod uwagę problemy związane z zatorami linii gazowych czy późniejszym uzdatnianiem paliwa. Metodami ograniczającymi ilość powstających smół są metody pierwotne oraz wtórne. Do metod pierwotnych zaliczyć można przede wszystkim odpowiednie prowadzenie procesu tak aby minimalizować udział produktów ciekłych. Zgodnie z badaniami [170] w wyniku szybkiego rozkładu termicznego celulozy w temperaturach przekraczających 320°C gwałtownie zaczynają się formować związki smół, to też innym poza temperaturowym ograniczeniem procesu toryfikacji jest prędkość nagrzewu, która z tego powodu nie powinna przekraczać 50°C/min [56]. Opublikowana literatura sugeruje, że termiczna waloryzacja biomasy może prowadzić do obecności skraplających się związków na powierzchni stałego produktu. W niektórych pracach skupiono się na biowęglu, wymieniając smoły skondensowane jako potencjalny czynnik wpływający na właściwości hydrofobowe ciał stałych poddanych obróbce termicznej [171], [172]. Z opublikowanych badań wynika, że lotne związki organiczne, w tym WWA, mogą powstawać podczas procesu karbonizacji i pozostawać w porowatej strukturze materiału [171]–[174]. Twierdzenie to można rozszerzyć na toryfikowaną biomasę, ponieważ niektórzy wysuwali hipotezę, że skondensowane smoły mogą być odpowiedzialne za blokowanie aktywnych miejsc utleniania na powierzchni cząstek [175]. W szczególności potencjalne tworzenie się polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDD) i dibenzofuranów (PCDF) może być potencjalnie problematyczne w procesie toryfikacji. Wykazano, że zwłaszcza prażenie słabej jakości biomasy drzewnej, takiej jak drewno rozbiórkowe lub płyta wiórowa, może prowadzić do znacznego wzrostu stężenia PCDD w toryfikowanym produkcie w porównaniu z surowcem [176], [177]. Ponadto w kondensatach z toryfikacji słomy pszenicznej stwierdzono znaczne ilości fenoli

i furanów [178]. Powstawanie związków chlorowanych można przypisać temu, że chlor może być stosunkowo łatwo uwalniany w warunkach toryfikacji [179], [180]. Zwykle torgaz wraz z tymi związkami, są spalane w dużych komorach spalania wyłożonych materiałem ogniotrwałym z dostatecznie długim czasem przebywania. Jednak związki skondensowane na powierzchni mogą potencjalnie stać się problematyczne, z punktu widzenia środowiska, ze względu na zagrożenia związane na przykład z wymywaniem.

### 1.9.3. Warunki tlenowe i beztlenowe

Jednym z założeń procesu toryfikacji jest pozbycie się wody związanej oraz lekkich związków organicznych, które nie wnoszą istotnego wkładu energetycznego do paliwa przy jednoczesnym zachowaniu maksymalnie dużej ilości energii zawartej w paliwie. Aby tego dokonać toryfikacja musi się odbywać w warunkach beztlenowych bądź w takich, w których udział tlenu jest nieznaczny. Badania [181] wykazują, że warunek 0% tlenu nie jest tak istotny jak mogło by się to wydawać. W rzeczywistości toryfikacja w warunkach tlenowych, ale z jego ograniczonym dostępem, niesie ze sobą pewne korzyści. Toryfikację w warunkach utleniających można przeprowadzić zarówno w środowisku gazowym jak i w fazie ciekłej. Toryfikacja oksydacyjna jest skomplikowanym procesem składającym się z reakcji utleniania, karbonizacji i odgazowywania, w którym toryfikacja i utlenianie zachodzą równolegle i nie są ze sobą powiązane [181]. Z toryfikacją oksydacyjną spotkać się można w warunkach bezpośredniej wymiany ciepła od gazów spalinowych do materiału toryfikowanego, które zawsze są w pewnym stopniu obciążone tlenem [47]. Jak donoszą badania nad toryfikacją peletu oraz pyłu drzewnego [182], pomimo warunków utleniających nadal możliwe jest uzyskanie mocnego i hydrofobowego peletu. Należy przy tym pamiętać pewną regułę, że rozkład termiczny ligniny, która jest ważną substancją wiążącą, w atmosferach zawierających tlen jest większy niż w środowisku inertnym, a więc twardość peletu określana metodą Meyera może ulec obniżeniu [182]. Podobnie wygląda to z hydrofobowością toryfikatu, która również może ulec pogorszeniu ze względu na zwiększoną powierzchnię lub objętość porów oraz wyższą zawartość grup hydroksylowych w przypadku utleniających warunków toryfikacji [183], [184].

Tabela 6 Przegląd wybranych badań dotyczących toryfikacji różnych typów biomas w warunkach utleniających.

Autor	Biomasa	Temp., (°C)	Czas, (min)	O <sub>2</sub> , (%)	Wyniki	Źródło
Lasek i inni	Wierzba	350	20	0-8	Analiza pierwotna i elementarna toryfikatu wskazuje na duże podobieństwo do polskich węgla brunatnych.	[185]
Yoshi i inni	Bagassa	250 - 310	b.d.	0-10	Badania dotyczyły ucieczki termicznej procesu, wykazały że wzrost temperatury z 270 do 290°C obniża bezpieczne stężenie tlenu z 5 do 1%.	[186]
Ueamura i inni	PKS, Palma EFB	300	30	0-15	Wraz ze wzrostem stężenia tlenu spadała wydajność energetyczna procesu która finalnie wynosiła nieco ponad 70%.	[187] [181]
Chen i inni	OPFP	275 - 300	30	0-10	Wzrost współczynnika zagęszczenia energii od 1,07 do 1,24	[188]
Lu i inni	OPF, Drewno z eukaliptusa	250 - 350	60	0-21	Toryfikację prowadzono z użyciem powietrza lub azotu. Wydajność energetyczna dla powietrza spadała z 50,1 do 14,8% dla OPF i z 79,9 do 36,5% dla eukaliptusa. W przypadku toryfikacji OPF w powietrzu dla temperatury 350°C udział popiołu w produkcie wyniósł 36,4%.	[189]

*Bagasa – wytłoki trzciny cukrowej, PKS (Palm Kernel Shells) – skorupy z ziaren palmowych, OPFP – pelety z włókien palmy olejowej, OPF – włókna palmy olejowej, b.d.- brak danych.*

#### 1.9.4. Czas przebywania

Oprócz temperatury, innym ważnym czynnikiem wpływającym na stopień toryfikacji jest czas trwania procesu. Ponieważ niska szybkość nagrzewania jest jedną z charakterystycznych cech toryfikacji (poniżej 50 °C/min), z tego powodu czas przebywania biomasy w reaktorze jest zazwyczaj liczony w dziesiątkach minut. Nie jest to jednak regułą, gdyż w literaturze można spotkać przykłady toryfikacji prowadzonej od kilku minut [190],[191] do kilku godzin [84]. Wraz z czasem przebywania zwiększa się stopień karbonizacji paliwa co w efekcie prowadzi do wzrostu wartości opałowej. Przykładem może być toryfikacja drewnianych brykietów w temperaturze 250°C przez: 0,5, 1 i 1,5 h, która wykazała wzrost kaloryczność biomasy odpowiednio do 21,2, 22,1 i 22,7 MJ/kg. Chociaż wraz z czasem toryfikacji uzyskiwano coraz lepsze paliwo to wydłużony czas przebywania wymagał większych nakładów energetycznych [93].

Wyniki TG [167] wykazały, że szybka degradacja termiczna biomasy zachodzi w czasie krótszym niż jedna godzina, po czym gwałtownie zwalnia. W konsekwencji czas trwania toryfikacji jest zwykle ograniczany do jednej godziny. Porównując wpływ typowych zakresów temperaturowych i czasów przebywania, wpływ temperatury reakcji na właściwości biomasy, dominuje nad czasem jej obróbki. Różne kombinacje temperatury i czasu przebywania można wykorzystać do osiągnięcia danego stopnia toryfikacji, wyrażonego zwykle wydajnością masową [192]. Z drugiej strony, kluczowe właściwości toryfikatu, takie jak kaloryczność czy hydrofobowość mogą być skorelowane z intensywnością procesu [193].

#### **1.10. ASPEKTY EKONOMICZNE I ŚRODOWISKOWE**

Zainteresowanie technologią toryfikacji rośnie z dnia na dzień, szczególnie ze względu na możliwość substytucji peletów drzewnych ich toryfikowanym odpowiednikiem, wolnym od problemów między innymi związanych z pochłanianiem wilgoci podczas przechowywania. Technologia toryfikacji stanowi dodatkową operację w łańcuchu utylizacji biomasy i odgrywa znaczącą rolę w rozwoju sektora energii biomasy. Ze względu na zmieniające się trendy w energetyce w kierunku OZE oraz prostotę w projektowaniu i obsłudze jaka charakteryzuje toryfikację oraz to, że w przeszłości z powodzeniem wytwarzała wysokiej jakości toryfikaty wnioskować można, że ta technologia ma spore szanse powrócić w najbliższej przyszłości [100].

##### **1.10.1. Aspekty ekonomiczne**

###### ***Koszty inwestycyjne***

Co do zasady produkcja peletów drzewnych charakteryzuje się najniższym kosztem inwestycyjnym w porównaniu do produkcji toryfikatu oraz do zintegrowanej produkcji toryfikowanych peletów. Niższe inwestycje kapitałowe w produkcję surowych peletów drzewnych wynikają z tego, że ich produkcja wymaga jedynie reaktora do procesu suszenia, podczas gdy produkcja peletów z toryfikatu wymaga reaktora do procesu suszenia i toryfikacji. Dane z pracy [194] wykazują, że integracja toryfikacji z peletyzacją niesie ze sobą zalety w postaci zmniejszenia kosztów inwestycyjnych.

Jak pokazuje wiele raportów, z ekonomicznego punktu widzenia technika toryfikacji jest wysoce wykonalna i niedroga [78]. Bazując na kompaktowym reaktorze z ruchomym złożem, Batidzirai i in. [157] wykonali ekonomiczną ocenę technologii toryfikacji obejmującą koszt inwestycji w zintegrowane systemy prażenia. Badania wykazały, że koszt produkcji toryfikowanych peletów (TOP) można zmniejszyć nawet o 50%. Koszty produkcji TOP-ów oszacowano na 58 £/tonę produktu, natomiast koszty inwestycyjne szacowano na 2,1 – 3,8 mil \$/t/h wydajności operacyjnej. Dane dotyczące inwestycji w inne technologie i obiekty reaktorów wahały się od 1,3 do 5,1 mln \$/t/h zdolności produkcyjnej [157].

Według przeprowadzonych badań większość inwestycji kapitałowych związanych z produkcją toryfikowanych peletów związana jest z samym reaktorem do toryfikacji. Doddapaneni i in. wykazali, że reaktor do toryfikacji pochłania około 50% inwestycji kapitałowej [195]. Inne badania wskazują nawet na większy, bo 60% udział toryfikatora w całej instalacji [196]. Bergman i in. porównali wielkość inwestycji w zależności od rodzaju reaktora. Ich porównanie prowadzi do wniosku, że najtańszym rozwiązaniem jest zastosowanie reaktora ze złożem ruchomym. Reaktor ślimakowy wymagał kapitału inwestycyjnego w wysokości 49 mln euro, obrotowy reaktor bębnowy kosztował 36 mln

euro, a reaktor ze złożem ruchomym 25 mln euro zakładając, że porównywane są wydajności 227 000 ton/rok [54].

### **Koszty produkcji**

Na koszty produkcji peletów składają się: koszty surowców, energii, robocizny oraz różne koszty dodatkowe. Te dodatkowe koszty obejmują przetwarzanie odpadów, dystrybucję i sprzedaż [195]. Svanberg i in. optują za uwzględnieniem kosztów reinwestycji, ubezpieczenia i inflacji do składników kosztów produkcji peletów [197]. Udział kosztu surowca jest największym składnikiem kosztów produkcji i wynosi około 50% [195]. Inne badania wskazują na udział około 29% [196]. Jednak koszty surowej biomasy można obniżyć, pozyskując ją z innych źródeł, takich jak odpady rolnicze i odpady przemysłu drzewnego. Koszt produkcji peletów drzewnych i peletów z toryfikatu przedstawiono w Tabeli 7.

*Tabela 7 Porównanie kosztów produkcji peletów drzewnych i peletów toryfikowanych.*

Rodzaj peletu	Koszt produkcji 1 tony, PLN	Rok	Lokalizacja	Źródło
Surowy	690	2005	Płd. Afryka	[54]
	704	2010	USA	[198]
	791	2018	Włochy	[199]
	547	2016	Iran	[200]
Toryfikowany	869	2018	Finlandia	[195]
	690	2013	USA	[196]
	851	2005	Płd. Afryka	[54]

\* *Przeliczone wg kursu 1 euro = 4,6 PLN*

Tabela 7 wskazuje, że średni koszt produkcji peletów toryfikowanych jest wyższy niż ich surowego odpowiednika, należy jednak zaznaczyć, że w niektórych przypadkach koszty te były porównywalne. Różnice w kosztach tłumaczy się wzrostem zapotrzebowania na energię, koniecznością zwiększenia obsługi oraz amortyzacją sprzętu do toryfikacji [51].

### **Koszty transportu**

Krajami, które charakteryzują się największą konsumpcją peletów są Szwecja, Belgia, Holandia, Wielka Brytania i Dania [194], natomiast do największych producentów należą głównie Kanada i USA [201]. Cały proces dystrybucji peletów od producentów do konsumentów jest jedną ze składowych wpływającą na końcową cenę peletów. Koppejan i in. zbadali koszty dystrybucji peletów drzewnych oraz ich toryfikowanego odpowiednika, produkowanego na południowo-wschodnim wybrzeżu Ameryki Północnej i dystrybuowanego do Amsterdamu – Rotterdam – Antwerpii. Koszty dystrybucji gotowych produktów uwzględniały następujące składowe: transport od producenta do portu, magazynowanie i przeładunek w porcie wysyłającym, transport dalekomorski, magazynowanie i przeładunek w porcie odbiorczym oraz transport z portu do końcowego odbiorcy. Wyniki prac pokazały, że koszty w przeliczeniu na GJ energii paliwa, spadły z 3,21 € w przypadku zwykłych peletów na 1,88 € dla peletów toryfikowanych [51]. Podobne wyniki świadczące o mniejszych kosztach transportu peletów toryfikowanych, z Republiki Południowej Afryki na północny zachód Europy, uzyskano w pracy [202]. Wyniki wskazują na spadek ceny z 6,61 euro/GJ w przypadku peletów surowych na 4,99 euro/GJ dla peletów toryfikowanych.

Chociaż badania wykazują znaczą różnicę kosztów transportu na korzyść toryfikatów to zaznaczyć należy, że koszty dystrybucji pozostają wysokie. Skłania to kraje Europy do produkcji toryfikowanych peletów na rynkach krajowych. Badania [203] porównujące koszty transportu toryfikowanych peletów produkowanych w Austrii oraz zachodniej Kanadzie z końcowym wykorzystaniem w północno-zachodniej Europie wykazują, że w przypadku peletów pochodzących z Austrii koszty produkcji można zmniejszyć o 14% ze względu na niższe koszty dostawy.

### ***Wpływ parametrów na ogólną ekonomię procesu toryfikacji***

Istnieje kilka parametrów, które wpływają na opłacalność technologii toryfikacji. Wyróżnikami, na podstawie których mogą być oceniane są wewnętrzna stopa zwrotu (IRR) lub wartości bieżąca netto (NPV). Ponieważ, jak już wspomniano, inwestycje kapitałowe mają znaczący wpływ na wyniki ekonomiczne produkcji toryfikatów [195], zmniejszenie o 17% inwestycji kapitałowej może zwiększyć IRR z 29% na 38% [204]. W innym badaniu Pirraglia i inni stwierdzili, że zwiększenie kosztu inwestycji kapitałowych o 25% prowadzi do obniżenia IRR z 12% do 10%, natomiast obniżenie ich o 25% prowadzi do zwiększenia IRR z 12% do 17% [196]. Ponieważ około 60% inwestycji kapitałowej jest wykorzystywane na koszt budowy reaktora, typ reaktora również wpływa na wewnętrzne stopy zwrotu. Zastąpienie reaktora śrubowego, obrotowym reaktorem bębnowym zwiększa IRR z 12% do 16%, natomiast zastąpienie go reaktorem ze złożem ruchomym zwiększa IRR z 12% do 21%. Wzrost wewnętrznych stóp zwrotu wynika z wyższej efektywności ogrzewania oraz obniżenia kosztów instalacji i inwestycji [196]. Jakość toryfikatu również ma niebagatelny wpływ na ekonomię procesu. Badania [204] podają, że zwiększenie wartości opałowej o 8% zwiększyło IRR z 29% na 38%. Innym parametrem jest koszt dystrybucji, który w przypadku wzrostu o 25% prowadzi do zmniejszenia IRR z 12% do 11%, podczas gdy zmniejszenie kosztów dystrybucji o 25% prowadzi do zwiększenia IRR z 12% do 14% [196]. Kolejnymi parametrami wpływającymi na efektywność ekonomiczną toryfikacji są koszty związane z zakupem biomasy oraz ceną energii elektrycznej. Wpływ na ekonomię produkcji toryfikatu ma również gęstość nasypowa toryfikowanych peletów. W przypadku gęstości nasypowej jej wzrost o 50% skutkuje zwiększeniem IRR z 29 na 38% [204].

#### **1.10.2. Aspekty środowiskowe**

Badania nad rozwojem alternatywnych paliw koncentrują się głównie na opracowywaniu paliw przyjaznych dla środowiska, dlatego ważne jest, aby zrozumieć aspekty środowiskowe tych technologii. Oczywiście jest, że poprawa właściwości paliwa wytwarzanego z biomasy może znacząco wpłynąć na emisje w porównaniu ze spalaniem węgla. W związku z tym biomasa musi zostać poddana wstępnej obróbce przed wykorzystaniem do celów energetycznych. Jednak proces obróbki wstępnej również zużywa energię oraz inne zasoby, dlatego ważne jest, aby zrozumieć całościowy wpływ toryfikacji na środowisko. Czynniki, które wpływają na emisje powstające podczas produkcji toryfikowanych peletów, obejmują odległość transportu zarówno surowca jak i produktu, rodzaj energii używanej do suszenia, toryfikacji oraz innych etapów procesu. Analiza cyklu życia (LCA) jest powszechnie stosowaną techniką oceny wykonalności środowiskowej systemów bioenergetycznych, dlatego aspekty środowiskowe zostaną omówione w oparciu o badania LCA dotyczące głównie peletów drzewnych i peletów toryfikowanych.



Parametry stosowane do oceny wpływu technologii toryfikacji na środowisko:

- Potencjał tworzenia efektu cieplarnianego – GWP (Global Warming Potential), wskaźnik służący do ilościowej oceny wpływu danej substancji na efekt cieplarniany.
- Wskaźnik zakwaszenia - najczęściej powodowany kwasami siarkowym i azotowym, głównie pochodzenia przemysłowego, obliczany na podstawie masy równoważnej dla SO<sub>2</sub> lub H<sup>+</sup>.
- Eutrofizacja - obliczana jako masa równoważna z PO<sub>4</sub>.
- Toksyczność dla człowieka, obliczana jako masa równoważna 1,4 dichlorobenzenu.

Badania [205] pokazują potencjał toryfikacji w zmniejszaniu emisji podczas współspalania z węglem w stosunku 20/80%. W przeliczeniu na produkcję 1 kWh energii elektrycznej GWP spadł o 6% w przypadku współspalania 20% toryfikatu. W tym samym czasie wskaźnik zakwaszenia zmniejszył się o 26%, zanieczyszczenia powodujące eutrofizację zmniejszyły się o 11%, a udział substancji potencjalnie toksycznych spadł o 15% [205]. Podobne badania przedstawiają analizę porównawczą LCA pomiędzy współspalaniem w elektrowni węglowej peletów drzewnych, toryfikatu i toryfikowanych peletów. Wyniki pokazują, że współspalanie toryfikatu zmniejsza GWP o 12% [206]. Porównanie wpływu stosowania toryfikatu na środowisko zostało przedstawione również w badaniach [207]. Praca porównuje trzy typy paliwa: drewno, drewno toryfikowane i pelety ze słomy, w procesie zgazowania w złożu fluidalnym do produkcji i wykorzystania bio-H<sub>2</sub>. Wyniki pokazują, że toryfikat uzyskał najniższy GWP spośród wyżej wymienionych.

Badania [208] porównują potencjał tworzenia efektu cieplarnianego oraz zakwaszania w procesie produkcji surowych peletów z łusek oliwnych pomiędzy systemem scentralizowanym i zdecentralizowanym, w przypadku wykorzystania energii elektrycznej do produkcji energii cieplnej. W zależności od analizowanego wariantu, transport surowca wyniósł 1818 lub 606 km odpowiednio dla centralnych i zdecentralizowanych jednostek przetwórczych. Wyniki pokazują, że produkcja peletów w podejściu scentralizowanym daje większy potencjał globalnego ocieplenia wynoszący 240 kg ekwiwalentu CO<sub>2</sub>/tonę, podczas gdy podejście zdecentralizowane daje potencjał ocieplenia globalnego wynoszący 167 kg ekwiwalentu CO<sub>2</sub>/tonę. Produkcja scentralizowana powoduje również większe zakwaszenie 2,24 kg ekwiwalentu H<sup>+</sup>/tonę, podczas gdy podejście zdecentralizowane charakteryzowało się poziomem 1,57 kg ekwiwalentu H<sup>+</sup>/tonę [208].

Przeprowadzone badania [209] porównywały emisje gazów cieplarnianych (GHG) z produkcji peletów drzewnych i toryfikowanych. W badaniach brano pod uwagę pierwotną wilgotność zrębki na poziomie 40%, zapotrzebowanie na energię do celów suszenia około 3 MJ/kg usuniętej wody oraz gaz ziemny jako paliwo użytkowe. Uzyskane wyniki to 27,6 kg ekwiwalentu CO<sub>2</sub>/MJ w przypadku produkcji surowych peletów i 17,5 g ekwiwalentu CO<sub>2</sub>/MJ dla peletów toryfikowanych. Według autorów [209] zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych wynika głównie ze spalania substancji lotnych powstających w procesie toryfikacji, które łącznie zastąpiły 85% paliwa użytkowego (gaz ziemny). Kolejnym czynnikiem wpływającym na potencjalne emisje gazów cieplarnianych w trakcie procesu toryfikacji są dodatkowe źródła energii cieplnej niezbędnej do samej toryfikacji i/lub procesów suszenia. Jednak emisje te można zmniejszyć poprzez zastosowanie paliw odnawialnych. Porównując wyniki ze zużycia oleju napędowego,

LPG, drewna i energii słonecznej w procesie toryfikacji, potencjalne emisje gazów cieplarnianych kształtowały się na następujących poziomach, ekwiwalentu CO<sub>2</sub> / tonę: olej napędowy – 102 kg, LPG – 118 kg, drewno – 73 kg, energia słoneczna – 61 kg. Wyniki te wskazują na możliwość znacznej redukcji emisji CO<sub>2</sub> [210].

Kolejnym z czynników, na które wpływa toryfikacja jest powierzchnia terenu niezbędnego do budowy samego reaktora oraz infrastruktury pomocniczej. Generalna zasada jest taka, że powierzchnia ziemi pod zabudowę rośnie wraz ze wzrostem temperatury oraz z czasem przebywania w reaktorze, zgodnie z warunkami: 250°C - 30min < 270°C - 30min < 290°C - 30min < 270°C - 60min, ze względu na większy teren do przechowywania peletów przed toryfikacją [211]. Wraz ze wzrostem intensywności procesu następuje większa utrata masy, która odpowiada większej ilości surowca wejściowego, a tym samym większej ilości ziemi do wyprodukowania tej samej ilości toryfikatu. W związku z tym, iż toryfikacja zwiększa kaloryczność paliwa, występuje efekt kompensacyjny w postaci zmniejszającej się powierzchni niezbędnej do przechowywania tej samej energii zawartej w toryfikacie. W efekcie występuje tylko przesunięcie wymaganych powierzchni do załadunku – rozładunku, mieszczących się na tym samym areale produkcyjnym. Wymagania dotyczące gruntów do produkcji peletów toryfikowanych w stosunku do produkcji peletów nieprzetworzonych wzrastają o około 11% [211].

Reasumując, zastosowanie toryfikacji, jako procesu wstępnej obróbki biomasy ma wiele zalet m.in.: zmniejszenie wilgotności, zwiększenie gęstości energii, zmniejszenie współczynnika O/C, zwiększenie wartości opałowej, obniżenie kosztów transportu, poprawa reaktywności przetwarzanego paliwa, możliwość wykorzystania wielu rodzajów biomas w tym odpadowych, prawie zerowa biodegradacja produktu podczas przechowywania oraz możliwość substytucji paliw węglowych toryfikowaną biomasą. Jednakże dopracowanie sposobów wytwarzania toryfikatów bazując na różnego rodzaju biomasach oraz ocena rozkładu w całej objętości biomasy, a także ocena stopnia karbonizacji wraz z określeniem reaktywności uzyskanych produktów nadal wymaga dalszych badań i analiz, co jest przedmiotem niniejszej pracy.

## 2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy jest poznanie i analiza przebiegu procesu toryfikacji dla różnych rodzajów biomasy pod kątem między innymi określenia energetyczności reakcji rozkładu biomasy oraz oceny najkorzystniejszych warunków do uzyskania toryfikatu o wysokiej jakości z przeznaczeniem do zastosowania jako paliwa. Dostępna literatura ciągle nie dostarcza wystarczających informacji na ten temat.

Celem szczegółowym jest analiza zmian parametrów fizykochemicznych biomasy różnego typu w efekcie poddania jej obróbce termicznej (toryfikacji) w temperaturze do 350°C. Badania mają na celu analizę samego procesu rozkładu różnego typu biomasy w różnego rodzaju reaktorach. Istotnym celem była analiza parametrów mających zasadniczy wpływ na szybkość procesu tj. kinetykę, rozkład produktów na fazę stałą, gazową i ciekłą oraz ich skład. Szczegółowo badano dla różnych temperatur reaktora poziomą zmianę składu fazy gazowej w czasie procesu toryfikacji różnej średnicy kulistej cząstki biomasy oraz zależność składu fazy stałej od temperatury. Rezultaty tych badań realizowano aby znaleźć parametr pozwalający na kontrolę procesu *on-line* stąd na ocenę stopnia karbonizacji. Dlatego też badania prowadzono pod kątem znalezienia cechy charakterystycznej objawiającej się przewidywalnymi zmianami w zależności od warunków toryfikacji tak aby w przyszłości umożliwić lepsze sterowanie procesem. Na tej podstawie sformułowano następującą tezę:

„Jakość paliw stałych jest charakteryzowana poprzez wartości stosunków udziałów molowych H/C i O/C. Podczas toryfikacji biomasy zawartość wspomnianych pierwiastków zmniejsza się na skutek wydzielania do fazy gazowej, stąd możliwe jest znalezienie takiego związku, który zawierałby w swojej strukturze wymienione pierwiastki, a jego stężenie zmieniałoby się w sposób przewidywalny w zależności od wybranego parametru procesu.”

Badania toryfikacji prowadzono na różnej wielkości i konfiguracji stanowiskach badawczych. Badania pozwoliły na pełną analizę produktów toryfikacji stałych i gazowych. Badania dla pojedynczych cząstek biomasy o określonym kształcie pozwoliły przede wszystkim na określenie zmian temperatury wzdłuż promienia cząstki biomasy w czasie przebiegu procesu oraz zmiany składu gazu w czasie trwania eksperymentu. Badania takie pozwalają na określenie dominującego charakteru reakcji dekompozycji biomasy (egzotermiczne, endotermiczne). Równocześnie przeprowadzono testy toryfikacji w obrotowym reaktorze skośnym dla wybranych czterech rodzajów biomasy lignocelulozowej oraz odpadowej (poferment z osadu ściekowego). Przebadano skład i właściwości fizyko-chemiczne fazy stałej i gazowej oraz określono wydajność procesu w zależności od temperatury i typu badanej biomasy.

Toryfikacja biomasy na cele energetyczne ukierunkowana jest na otrzymanie wysokojakościowego produktu stałego, którego wykorzystanie przyczyni się znacznie do eliminacji barier technologicznych związanych ze współspalaniem/spaniem biomasy surowej w jednostkach pyłowych. Wyniki badań produktów toryfikacji wskazują, że proces ten poprawia właściwości toryfikatu jako paliwa. Toryfikacja umożliwia usunięcie wilgoci z toryfikowanej biomasy, powoduje spadek zawartości części lotnych, zwiększa przemialowość oraz hydrofobowość toryfikatu. Wykazano również, że toryfikacja biomasy powoduje wzrost udziału węgla w produkcie, a także wzrost parametrów energetycznych (ciepło spalania i wartość opałowa). Dla oceny możliwości wdrożenia technologii toryfikacji biomasy z przeznaczeniem na cele energetyczne, przeprowadzono badania spalania służące ocenie efektów energetycznych i emisyjnych współspalania węgla kamiennego i toryfikowanej biomasy w izotermicznym reaktorze przepływowym.

### 3. METODYKA BADAŃ ORAZ OBLICZEŃ

Rozdział zawiera szczegółowy opis reaktorów wykorzystywanych w pracach badawczych z uwzględnieniem różnic pomiędzy nimi oraz ich wpływem na jakość wyników. Wyszczególnione zostały sposoby wykonywania najważniejszych obliczeń oraz pomiarów wraz ze stosowaną aparaturą oraz zakresami pomiarowymi.

#### 3.1. OPIS REAKTORÓW ORAZ METODY BADAWCZE

W trakcie prac badawczych nad procesem toryfikacji biomasy wykorzystywano różnego rodzaju stanowiska pomiarowe. Regulując skalą stanowiska możliwe były do przeprowadzenia różne testy, które charakteryzowały się zmienną dokładnością w zależności od wybranego parametru, który mierzono. Na przykład w skali mikro (TGA) można było osiągnąć bardzo dokładne wyniki ubytku masy w czasie eksperymentu, które odpowiadały precyzyjnie mierzonej temperaturze cząstki. Badania na termograwimetrze pozwoliły na dokładną ocenę szybkości reakcji ubytku masy w zależności od zmieniających się warunków toryfikacji. Z uwagi na bardzo małą wagę próbki (kilka mg) niemożliwe były do przeprowadzenia testy określające skład wydzielających się gazów ani udział gazowych składników kondensujących. W tym celu konieczne były do przeprowadzenia testy w większej skali - na stacjonarnym reaktorze poziomy (SRP). Testy umożliwiły wykonanie dokładnego bilansu masowego oraz energetycznego. W tym przypadku toryfikowany materiał miał objętość przybliżoną do rzeczywistych cząstek paliwa i w związku z tym możliwe było określenie gradientu temperatur wewnątrz cząstki. Masa badanych materiałów mieściła się w przedziale 0,5 – 10 g. Ponieważ toryfikacji podlegała wciąż pojedyncza cząstka biomasy, przeprowadzone pomiary pozwoliły na bardzo dokładną analizę zmian zachodzących w całej objętości toryfikatu w zależności od temperatury i czasu przebywania. Badania wykonane w SRP były badaniami modelowymi dostarczającymi cennych informacji na temat podstawowej wiedzy o samym procesie toryfikacji, natomiast niewątpliwie pomijają ważny czynnik związany z rzeczywistym kształtem cząstek paliwa oraz ciągłym jego podawaniem. W tym celu wykonano serię pomiarów na obrotowym reaktorze skośnym (ORS). Warunki panujące w tym reaktorze znacznie bardziej odpowiadały rzeczywistym tzn. uzyskane wyniki uwzględniały czynnik taki jak grubość warstwy i związany z nią mniej równomierny stopień konwersji paliwa. Ilość podawanego paliwa to około 10 kg/h. Badania umożliwiły określenie podstawowych parametrów takich jak wydajność masową czy energetyczną procesu natomiast ze względu na ilość wydzielanych składników gazowych oraz konieczność oczyszczania gazu przed jego analizą z pewnością ustępują badaniom na SRP. Ostatnim etapem prac badawczych było wykonanie serii eksperymentów w skali rzeczywistej. Do tego celu wykorzystano wielostopniowy toryfikator taśmowy, który w zależności od rodzaju paliwa umożliwiał pracę ze strumieniem paliwa wejściowego rzędu 500 – 1000 kg/h. Jednostka tego typu pozwoliła na wykonanie badań uwzględniających szereg czynników, które przy normalnej pracy mogą mieć znaczący wpływ na jakość procesu np. niejednorodność paliwa, rzeczywiste gradienty temperatur, możliwość wykorzystania torgazu do prowadzenia procesu, kondensacja smół czy wpływ pary wodnej na ograniczenia procesowe.

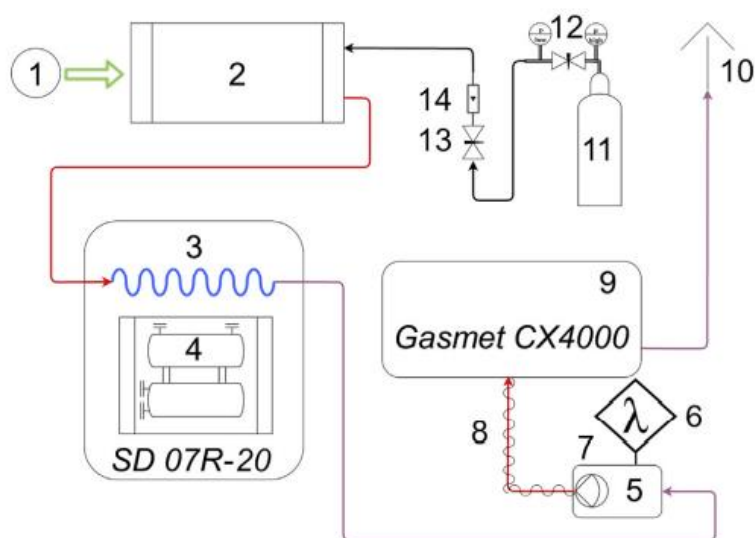
### 3.1.1. TGA

Termograwimetr TGA (Perkin Elmer Pyris Diamond) wykorzystywany był do pomiaru zmiany masy próbki w zależności od temperatury i czasu. Pomiar temperatury wykonywany był za pomocą specjalnej termopary, która znajdowała się bezpośrednio pod aluminiowym naczynkiem, w którym umieszczana była próbka. W urządzeniu stosuje się dwie termopary (termopara odniesienia oraz termopara pomiarowa, w której umieszczano próbkę) które są jednocześnie szalkami wagi. W czasie eksperymentu obie termopary umieszczano w piecu, następnie inertyzowano atmosferę za pomocą przepływu azotu (200 ml/min), w kolejnym kroku rozpoczynano wygrzewanie. Podczas pomiaru rejestrowano zmianę masy próbki względem czasu ( $dm/dt$ ) i temperatury ( $dm/dT$ ), w efekcie uzyskiwano krzywą termograwimetryczną (TGA). Otrzymane krzywe pozwalały na bardzo dokładną analizę procesu toryfikacji pod względem masowym. Za pomocą różnicowej krzywej termograwimetrycznej można było dokładnie wyznaczyć obszary odpowiadające największym lub najmniejszym zmianom masy. Celem przeprowadzonych eksperymentów była analiza charakteru toryfikacji, w tym oceny parametrów kinetycznych procesu. Do tego celu stosuje się dwie metody wyznaczania kinetyki reakcji: izotermiczną i nieizotermiczną. Badania [212] i [213], dość jednoznacznie wskazały przewagę metody izotermicznej nad nieizotermiczną. Niemniej, w przypadku toryfikacji, w której stosuje się gaz obojętny, utrudniona jest praca w warunkach ściśle izotermicznych w pierwszej fazie procesu [214]. Ponadto, podejście nieizotermiczne przedstawia mniej trudności doświadczalnych niż podejście izotermiczne i może być bardzo przydatne, ponieważ toryfikację można przeprowadzić przy niskiej szybkości nagrzewania, dzięki czemu otrzymanie pomiarów z wymaganą rozdzielczością temperaturową nie sprawia trudności. Natomiast pewne obawy budzi fakt, że obserwowany proces toryfikacji nie jest efektem pojedynczej reakcji, ale wielu równoległych i następujących po sobie zdarzeń [215]. W związku z powyższym w niniejszej pracy przedstawiono zarówno izotermiczne, jak i nieizotermiczne eksperymenty toryfikacji, a porównanie uzyskanych wyników wskazało zakres stosowalności każdego podejścia. W przypadku eksperymentów izotermicznych próbki około 5 mg były nagrzewane z wysokimi szybkościami (ok. 100 °C/min) do zadanej temperatury i w tej temperaturze przetrzymywane, tak że czas trwania całego procesu wynosił 30 minut. Program ogrzewania nieizotermicznego polegał na powolnym nagrzewaniu (5 °C/min) od temperatury otoczenia do 900°C. Ponieważ eksperymenty w reaktorze SRP wykazały, że temperatura próbki różni się znacznie od maksymalnej temperatury zarejestrowanej wewnątrz reaktora, w przypadku eksperymentów TG program realizował średnią temperaturę ścianki badanej próbki paliwa uzyskiwanej w przypadku kul o średnicy 12 mm. Były to temperatury 223, 246, 270, 290, 326 i 350°C.

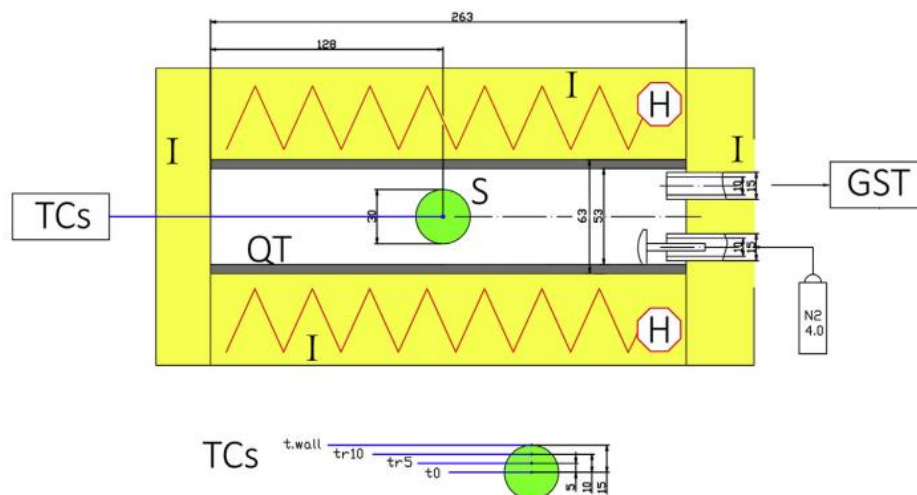
### 3.1.2. Stacjonarny reaktor poziomy (SRP)

Głównym założeniem eksperymentu w stacjonarnym reaktorze poziomym (SRP) był odpowiedni dobór próbki oraz przygotowanie stanowiska pomiarowego, tak aby wszystkie gazy uwalniane podczas procesu były kierowane na analizator gazu (Rys. 11). Dzięki temu można było wykonać precyzyjny pomiar jakościowy tor gazu jednocześnie gromadząc wszystkie smoły uwalniane podczas procesu. Próbka stała była ważona przed i po procesie toryfikacji. Eksperymenty przeprowadzono dla tego samego czasu przebywania - 30 min. Testy toryfikacji odbywały się w środowisku obojętnym, przy użyciu czystego azotu (4.0) w celu zminimalizowania ewentualnego utleniania gazowych i kondensujących produktów ubocznych. Strumień azotu utrzymywany był na stałym poziomie 250 l/h przez cały czas trwania eksperymentu. Próbki biomasy użytej do

toryfikacji to suche drewniane kule wykonane z drewna bukowego o średnicy 12 i 30 mm, którym odpowiadały masy około 0,5 i 10g. Przed każdym eksperymentem próbki były suszone przez 12 h w temperaturze 110°C. Toryfikacja była przeprowadzona w zakresie temperaturowym nastawy reaktora 280 - 440°C. Podczas toryfikacji kondensujące składniki torgazu były skraplane w suchej chłodnicy zanurzonej w kąpeli olejowej o stałej temperaturze - 8°C. Chłodnicę oraz wszystkie jej elementy ważono przed i po procesie, dzięki czemu możliwe było określenie ilości kondensujących smół. Udział gazów trwałych określono jako różnicę między początkową i końcową masą próbki z uwzględnieniem masy kondensujących się produktów ubocznych. Pomiar stałych oraz ciekłych produktów toryfikacji przeprowadzono z dużą precyzją (0,001 g). Po każdym eksperymencie smoły zebrane w suchym układzie chłodzenia były wypłukiwane z węzownicy za pomocą stało-objętościowej porcji izopropanolu (5 ml) i pompy perystaltycznej, a sama węzownica była wypalana. Dominujące składniki smoły określono przy użyciu techniki chromatografii gazowej. W doświadczeniu próbka biomasy zawieszana była w osi reaktora bezpośrednio na pęku termopar, które pełniły również funkcję podporową. W zależności od rozmiaru kuli zastosowano 3 lub 4 termopary typu K (NiCr-Ni) o długości 30 cm i średnicy 1 mm. Termopary wykonane były w pierwszej klasie dokładności, dla której tolerancja temperatury w zakres od -40 do +375°C wynosi  $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ . Termopary były umieszczane w otworach wywierconych w drewnianych kulach i mierzyły temperaturę za każdym razem w tej samej osi próbki (Rys. 12). Aby uniknąć zakłóceń termopary zostały elektrycznie odizolowane między sobą przy użyciu PTFE (politetrafluoroetylenu).



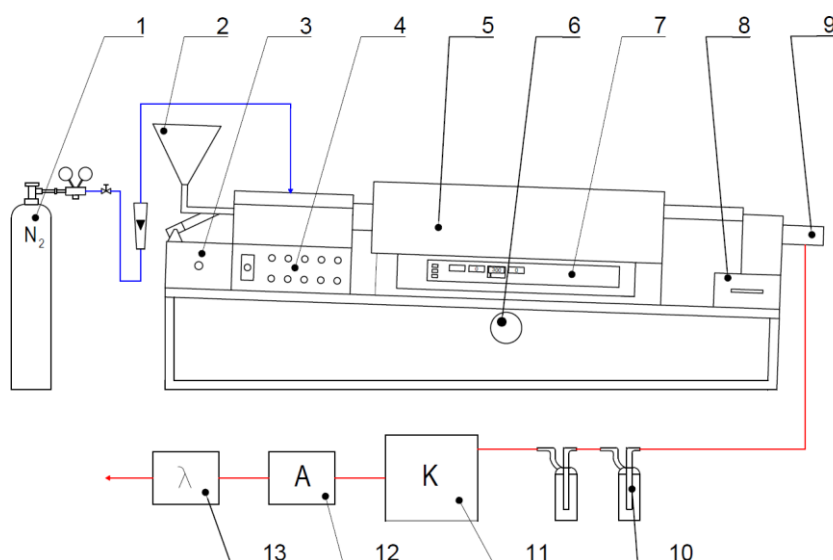
Rys. 11 Schemat stanowiska pomiarowego do badań na SRP  
 (1 – próbka, 2 – SRP, 3 – sucha chłodnica, 4 – chłodziarka, 5 – kondycjoner gazu, 6 – czujnik tlenu, 7 – pompka gazu, 8 – wąż grzejny, 9 – analizator gazu FTIR, 10 – wylot gazu, 11 – butla azotowa, 12 – reduktor ciśnienia, 13 – zawór iglicowy, 14 – rotametr).



Rys. 12 Stacjonarny reaktor poziomy do badań nad toryfikacją pojedynczych cząstek paliwa oraz schemat umiejscowienia termopar w kulistej próbce drewna (TCs – termopary, QT – rura kwarcowa, S – próbka, I – izolacja termiczna, H – grzałka, GST – nitka do poboru gazu)

### 3.1.3. Obrotowy reaktor skośny (ORS)

Idea toryfikacji przy pomocy obrotowego reaktora skośnego polega na wymuszeniu ruchu cząstek paliwa poprzez strefę reakcyjną za pomocą doboru odpowiedniego kąta pochylenia oraz prędkości obrotowej rury, która obraca się wokół własnej osi. Rura wykonana została ze stali żaroodpornej i była ogrzewana zewnętrznie za pomocą zestawu grzałek elektrycznych. Stanowisko badawcze (Rys. 13) posiada własny system kontroli temperatury, który umożliwił utrzymywanie raz zadanej temperatury. Temperaturę mierzono na zewnętrznej powierzchni rury za pomocą trzech termopar, jednej pośrodku i dwóch po obu końcach strefy grzania.



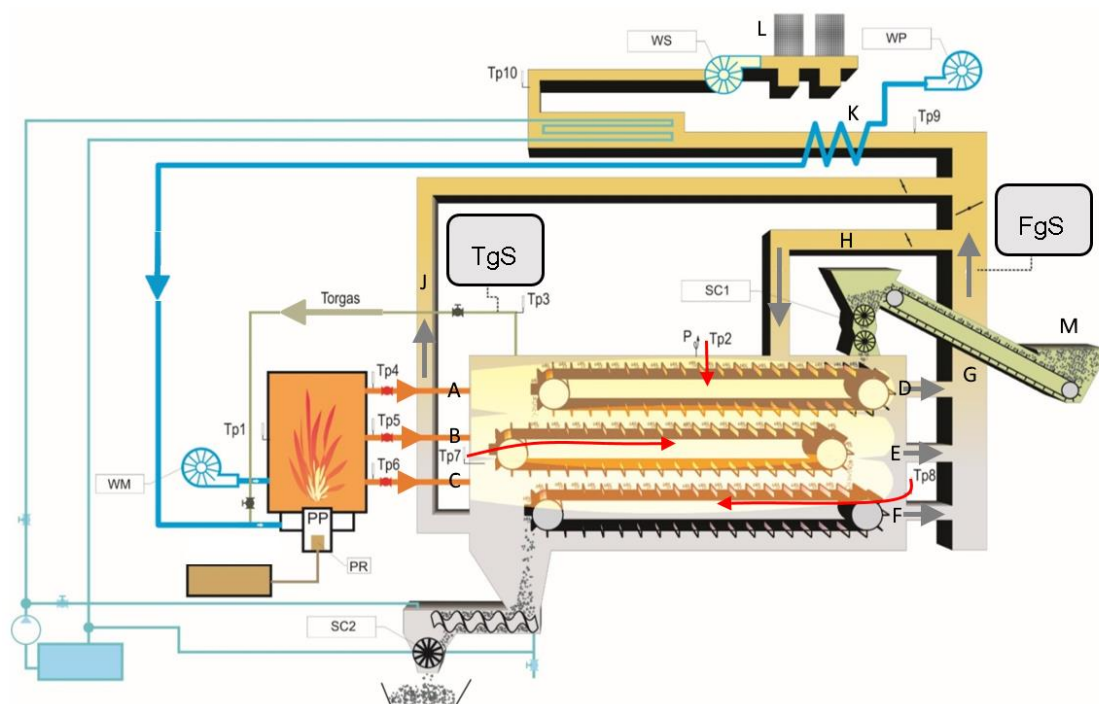
Rys. 13 Schemat stanowiska do badań przy pomocy obrotowego reaktora skośnego 1 – butla z gazem, 2 – zbiornik paliwa z podajnikiem, 3 – napęd elektryczny podajnika paliwa, 4 – panel kontrolny, 5 – strefa grzania, 6 – regulacja kąta nachylenia, 7 – panel regulacji temperatury, 8 – zbiornik na toryfikat, 9 – wylot torgazu, 10 – płuczka, 11 – kondycjoner, 12 – analizator gazu, 13 – sonda lambda.

Wprowadzanie toryfikatu było realizowane z leja zasypowego (Rys. 13. pkt. 2), poprzez podajnik ślimakowy, który wprowadzał paliwo do obracającej się rury. Aby zapobiec przeciekom powietrza do reaktora, podawane paliwo było włączane razem ze strumieniem azotu (Rys. 13, pkt. 1). Po okresie toryfikacji paliwo było wysypywane do specjalnego zbiornika chłodzonego wodą (Rys. 13, pkt. 8). Próbkę torgazu pobierano za pomocą sondy wprowadzonej do wnętrza obracającej się rury. Skraplające się związki gazowe obecne w torgazie zostały wychwycone poprzez zestaw płuczek połączonych szeregowo. Płuczki wypełniono wodą i/lub izopropanolem, a cały zestaw chłodzono w łaźni termostatycznej, utrzymując temperaturę  $-10^{\circ}\text{C}$ . Zimny gaz przechodził przez jednostkę kondycjonującą, aby pozbyć się resztek wilgoci i odfiltrować wszystkie pozostałe zanieczyszczenia. Gazowe produkty toryfikacji mierzono analizatorem FTIR Gasmet CX 4000 natomiast składniki kondensujące rozpuszczone w roztworach płuczek poddano analizie metodą GC-MS, na którą składał się chromatograf Agilent 7820-A i spektrometr Agilent 5977B MSD.

#### **3.1.4. Wielostopniowy reaktor taśmowy (WRT)**

Głównym elementem instalacji do toryfikacji jest reaktor składający się z trzech ruchomych przenośników taśmowych ogrzewanych w sposób pośredni od gorących spalin palnika olejowego. Palnik olejowy pełni funkcję palnika startowego (służy do wygrzania reaktora do momentu osiągnięcia stabilnych warunków pracy instalacji) oraz pomocniczego (w przypadku, gdy energia pozyskiwana z torgazu jest niewystarczająca do podtrzymywania procesu). W warunkach ustalonych wydzielający się torgaz wykorzystywany jest na cele ogrzewania instalacji. Torgaz odbierany jest z reaktora i spalany w specjalnej dwustopniowej komorze wirowej zintegrowanej przepływowo i cieplnie z reaktorem.





Rys. 14 Wielostopniowy torfikator taśmowy opracowany przez Politechnikę Wrocławską  
 Tp – termopara; TgS – miejsce poboru próbek Torgazu; FgS – miejsce poboru próbek spalin; WP – wentylator powietrza wtórnego; WM – wentylator powietrza pierwotnego; WS – wentylator wyciągowy spalin; SC1 – śluza gazowa na wlocie; SC2 – śluza gazowa na wylocie; PR – regulator ciśnienia; PP – palnik cyklonowy; P – manometr; A, B, C – kanały doprowadzające gorące spaliny do wnętrza póltek; D, E, F – kanały odprowadzające spaliny z póltek; G – główny kanał odprowadzania spalin; H – kanał recyrkulacji spalin do reaktora; J – kanał odprowadzania recyrkulujących gazów z reaktora; K – podgrzewacz powietrza do spalania; L – filtry workowe.

Zasada działania instalacji została zilustrowana na Rys. 14. Biomasa dostarczana jest grawitacyjnie z zasypu (M) do torfikatora za pośrednictwem ciągu transportowego składającego się z przenośnika taśmowego oraz dwóch podajników celkowych (SC1). Szeregowy układ dwóch celek ma za zadanie separować przestrzeń wewnętrzną reaktora od otoczenia i spełnia funkcję doszczelniającą. Reaktor zbudowany jest w postaci izolowanej cieplnie wieży o przekroju prostokąta. Wewnątrz reaktora znajdują się trzy segmenty z przenośnikami łańcuchowymi przesunięte względem siebie w taki sposób, aby paliwo (biomasa) zsypywało się z każdego wyższego segmentu na niższy. Każdy poziomy przenośników transportuje paliwo w kierunku przeciwnym niż segment powyżej. Taśmociągi stanowiące zasadnicze segmenty reaktora, napędzane są przez silniki o regulowanej prędkości obrotowej, co umożliwia regulację czasu przebywania biomasy i wydajności masowej procesu. Instalacja do torfikacji pracuje w zakresie temperatur 200 - 450°C. Wewnątrz przestrzeniami przenośników przebiegają trzy poprzeczne kanały spalinowe (A-D, B-E i C-F). Odpowiadają one za wygrzewanie wnętrza reaktora oraz za pośredni transfer energii do materiału. Przestrzeń kanałów spalinowych jest oddzielona od przestrzeni gazowej reaktora, dzięki czemu gaz jest odbierany i kierowany do komory spalania. Instalacja jest wyposażona w specjalny palnik cyklonowy (PP) do spalania gazu niskokalorycznego. Spaliny z komory ponownie kierowane są do kanałów spalinowych, wygrzewających reaktor. Biomasa przechodząc przez system ogrzewanych przenośników ulega rozkładowi termicznemu i opuszcza przestrzeń reaktora przez zsypanie umiejscowiony w dolnej przestrzeni reaktora. Odbiór storfikowanej biomasy zaopatrzony jest w chłodzoną wodą przenośnik ślimakowy oraz podajnik celkowy (SC2), następnie torfikat trafia do szuflady zbiornika.

### 3.2. METODYKA OBLICZEŃ

W celu wyznaczenia jakości toryfikacji użyto dwóch dobrze znanych parametrów, wydajności masowej (MY) oraz energetycznej (EY) [47], [216]–[218]. Wydajność masową można określić w sposób pośredni wykorzystując zawartość części lotnych zgodnie ze wzorem (1) zaproponowanym przez Webera i in. [217] oraz w sposób bezpośredni jako stosunek suchej masy toryfikatu do surowca (2):

$$MY_{VM} = \frac{1 - VM_{raw}}{1 - VM_{tor}} \quad (1)$$

gdzie: MY – wydajność masowa, VM – zawartość części lotnych w surowcu (raw) i toryfikacie (tor), % suchej masy.

$$MY = \frac{m_{tor}}{m_{raw}} \quad (2)$$

Metody pośrednie wyznaczania wydajności masowej stosowane są zawsze tam gdzie nie można wiarygodnie określić rzeczywistych ubytków masy. Najczęściej są to duże instalacje pracujące w sposób ciągły. Kolejne równanie stosowane do tego celu znane jest jako tzw. *ash tracer method* [219]:

$$MY_{Ash} = \frac{Ash_{raw}}{Ash_{tor}} \quad (3)$$

gdzie:  $Ash_{raw}$  i  $Ash_{tor}$ , to zawartości popiołów w surowej i toryfikowanej biomase w stanie suchym, %.

Do określenia wydajności energetycznej wykorzystano wzór (4) zgodnie z zaleceniami [47], [220], [221].

$$EY = MY \cdot \frac{HHV_{tor}}{HHV_{raw}} \quad (4)$$

gdzie: EY – wydajność energetyczna, -, HHV – ciepło spalania surowca (raw) oraz toryfikatu (tor), MJ/kg.

Stopień zagęszczenia energetycznego wyznaczono ze wzoru:

$$ED = \frac{EY}{MY} \quad (5)$$

Do oszacowania wartości ciepła spalania (HHV) surowca i produktów wykorzystano wzór Friedla [222] bazujący na wynikach analizy elementarnej:

$$HHV = 3.55 \cdot C^2 - 232 \cdot C - 2230 \cdot H + 51.2 \cdot C \cdot H + 131 \cdot N + 20600 \quad (6)$$

gdzie: C, H, N oznaczają zawartość tych pierwiastków w suchym drewnie, otrzymanych podczas analizy elementarnej odpowiednio węgla, wodoru i azotu. Formuła zwraca wartość HHV w (kJ/kg). O wyborze wzoru zdecydował stosunkowo niski błąd standardowy kalibracji 337 kJ/kg, przy współczynniku  $R^2 = 0,943$ , uzyskanym podczas walidacji wzoru [222].

Bazując na wynikach eksperymentalnych bądź obliczeniowych ciepła spalania wartość opałową paliw wyznaczono zgodnie ze wzorem:

$$LHV^a = HHV^a - r \left( 8,94 \cdot \frac{H^a}{100} + \frac{W^a}{100} \right) \quad (7)$$

gdzie:  $LHV^a$  (kJ/kg),  $HHV^a$  (kJ/kg), r - ciepło parowania wody w temperaturze 25°C ( $r = 2455$  kJ/kg),  $H^a$  (%) i  $W^a$  (%) – zawartość odpowiednio: wodoru oraz wilgoci w analizowanej próbce paliwa.

Ciepło spalania torgazu zostało wyznaczone jako suma kaloryczności poszczególnych składników torgazu uwzględniając przy tym ich udziały objętościowe:

$$Q_{sg} = \sum_{i=1}^n Q_{sg i} \cdot r_i \quad (8)$$

gdzie:  $Q_{sg i}$  to ciepło spalania składnika torgazu, a  $r_i$  oznacza udział objętościowy tego składnika.

W czasie toryfikacji wzrasta udział węgla oraz maleją udziały tlenu i wodoru w kilogramie suchego paliwa. W ujęciu całościowym wszystkie te pierwiastki są tracone wraz z wydzielającym się torgazem. Aby opisać wielkość strat danego pierwiastka wykorzystano równanie:

$$F_p \cdot p = \left( 1 - \left( \frac{p_{tor}}{p_{raw}} \cdot \frac{Ash_{raw}}{Ash_{tor}} \right) \right) \cdot p_{raw} \quad (9)$$

gdzie:  $p$  (%) to badany pierwiastek w stanie suchym ( $H_2$ ,  $O_2$  lub C), a  $[F_p \cdot p]$  = % to względny ubytek badanego pierwiastka w odniesieniu do jego masy początkowej.

Zawartość tlenu była wyznaczana z analizy elementarnej i zawartości popiołu jako różnica do 100%:

$$O = 100\% - (C + H + N + S + Ash) \quad (10)$$

gdzie: C, H, N, S, Ash to odpowiednio udziały węgla, wodoru, azotu, siarki i popiołu w stanie suchym, %.

Zawartość koksiku obliczano z różnicy do 100%:

$$FC = 100\% - (Ash + VM) \quad (11)$$

gdzie: VM to zawartość części lotnych w stanie suchym, %.

### 3.2.1. Sztuczne sieci neuronowe

W pracy wykorzystano sztuczne sieci neuronowe (ANN) do wyznaczenia przebiegów czasowych ciepła spalania w zależności od udziałów objętościowych formaldehydu. Sieć zaimplementowano z bazy nnet, wbudowanej w środowisko R-language. Program został napisany w R version 3.4.2. X86, który współpracuje z bazą nnet zawierającą tzw. *Fit Neural Network Module*. Sieć, wykorzystuje algorytm wstecznej propagacji [223] i zbudowana jest z jednego wejścia, jednego wyjścia oraz warstwy ukrytej ze zmienną ilości neuronów. W każdym przypadku sieć była optymalizowana poprzez odpowiedni dobór ilości neuronów metodą prób i błędów [224]–[226]. Bazą do uczenia sieci były dane eksperymentalne zapisane w odpowiednim arkuszu. Po zakończonym procesie uczenia, sieć zwracała wyniki dla tzw. wektora testującego. Były nim wszystkie zanotowane czasy, dla których policzono ciepło spalania lub wyznaczono udziały objętościowe CHOH. Ilość neuronów wykorzystywanych do obliczeń w warstwie ukrytej była dowolna, ograniczona jedynie możliwościami sprzętowymi.

Walidację wyników zwracanych przez sieć przeprowadzono za pomocą funkcji błędu średniokwadratowego RSME (12) oraz współczynnika korelacji liniowej Pearsona (13).

$$RMSE(m) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{ei} - y_i)^2}{n}} \quad (12)$$

gdzie:  $m$  to całkowita liczba neuronów,  $y_{ei}$  to wartość uzyskana z eksperymentu,  $y_i$  odnosi się do odpowiedniej wartości zwróconej przez algorytm obliczeniowy ANN, natomiast  $n$  oznacza ilość danych pomiarowych.

$$r_{y_{ei}y_i} = \frac{\sum_1^n (y_{ei} - \bar{y}_e)(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_1^n (y_{ei} - \bar{y}_e)^2} \sqrt{\sum_1^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (13)$$

gdzie:  $\bar{y}_e = \frac{1}{n} \sum_1^n y_{ei}$ ;  $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_1^n y_i$

Współczynnik korelacji liniowej Pearsona zawiera się w przedziale od -1 do 1 i pokazuje siłę oraz kierunek zależności pomiędzy zmiennymi. Sieć oddaje wartości eksperymentalne tym lepiej im wartość RMSE jest mniejsza (jeśli to możliwe bliska zeru), a wartości  $r_{y_{ei}y_i}$  bliższa jedności.

### 3.2.2. Kinetyka procesu

Szybkość reakcji pojedynczego procesu zachodzącego w stanie stałym w warunkach nierównowagowych opisywana jest przez dwie funkcje. Jedna jest zależna od temperatury -  $k(T)$ , a druga od stopnia konwersji próbki -  $f(X)$ :

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(X) \quad (14)$$

gdzie: X to stopień konwersji, t (s) to czas, a T (K) to temperatura

Funkcja zależna od temperatury opisywana jest najczęściej równaniem Arrheniusa:

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (15)$$

gdzie:  $k$  ( $s^{-1}$ ) to stała szybkość reakcji,  $A$  ( $s^{-1}$ ) jest współczynnikiem przed-wykładniczym,  $E$  ( $J \cdot mol^{-1}$ ) jest energią aktywacji, a  $R$  ( $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) jest uniwersalną stałą gazową.

Do opisu stopnia konwersji skorzystano z modelu Mampel-a (model pierwszego rzędu):

$$f(X) = (1 - X) \quad (16)$$

Stopień konwersji próbki jest zdefiniowany jako:

$$X = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_\infty} \quad (17)$$

gdzie:  $m_0$  (mg) oznacza masę próbki po usunięciu wilgoci,  $m_\infty$  (mg) jest masą próbki po usunięciu substancji lotnych, a  $m(t)$  (mg) jest chwilową masą próbki.

Dla warunków nieizotermicznych równanie (14) wyraża się następująco:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{k}{\beta} (1 - X) \quad (18)$$

gdzie:  $\beta$  (K/s) oznacza stałą szybkość nagrzewania, a  $T$  jest temperaturą (K).

Zakładając, że szybkość reakcji jest zgodna z funkcją Arrheniusa i stosując metodę opartą na przybliżeniu Murraya i White'a [227][228], równanie (18) przyjmuje postać:

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1 - X)}{T^2} \right] = \ln \left( \frac{A \cdot R}{\beta \cdot E} \right) - \frac{E}{R \cdot T} \quad (19)$$

Wykreślenie  $\ln[-\ln(1 - X)/T^2]$  w funkcji  $1/T$  daje linię prostą, której kąt nachylenia pozwala określić energię aktywacji  $E$ , a punkt przecięcia z osią y współczynnik przedwykładniczy  $A$ .

Dla warunków izotermicznych równanie (14) przyjmuje postać [229]:

$$\ln\left(\frac{1 - X_0}{1 - X}\right) = k(t - t_0) \quad (20)$$

gdzie:  $X_0$  jest stopniem konwersji próbki w początkowym etapie toryfikacji ( $t_0$ ).

Wykreślenie  $\ln[1/(1 - X)]$  w funkcji  $(t - t_0)$  daje linię prostą, której kąt nachylenia pozwala określić stałą szybkość reakcji  $k$ . Podobnie jak w podejściu nieizotermicznym, zakłada się, że zbiór wartości  $k$  określony w różnych temperaturach jest zgodny z prawem Arrheniusa, w tedy kąt nachylenia prostej  $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  jest równy  $-E/R$ , a punkt przecięcia z osią y to  $\ln(A)$ .

Reaktywność paliw została zdefiniowana jako szybkość zmian masy paliwa nagrzewanego w warunkach nieizotermicznych w funkcji czasu:

$$R = \frac{1}{m_\infty - m} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (21)$$

### Dekonwolucja pików

Analizę krzywej DTG przeprowadzono za pomocą dekonwolucji funkcji wyjściowej przy założeniu, że składa się ona z funkcji pierwotnych pochodzących od rozkładu podstawowych związków, które można opisać pikami spełniającymi rozkład Gaussa:

$$y = H \cdot e^{-\left(\frac{(x-B)^2}{2C^2}\right)} \quad (22)$$

gdzie:  $H$  jest wysokością pików,  $B$  jego współrzędną x-ową, a  $C$  szerokością połówkową.

Optymalizację jakości odwzorowania przeprowadzono z wykorzystaniem sumy kwadratów reszt:

$$SRR = \sum (R_{exp} - R_{mod})^2 \quad (23)$$

gdzie:  $R_{exp}$  jest wynikiem z eksperymentu, a  $R_{mod}$  jest wynikiem zwracanym przez model.

Aby tego dokonać założono, że każdy z komponentów spełnia równania (14) i (15). Otrzymana krzywa szybkości utraty masy jest sumą ważoną poszczególnych szybkości reakcji:

$$\frac{-dm}{dt} = \sum_{j=1}^{N_{comp}} c_j \frac{dX_j}{dt} \quad (24)$$

gdzie:  $m$  jest masą próbki,  $N_{comp}$  liczbą składników, a  $c_j$  jest masą substancji lotnych utworzonych ze składnika  $j$ .

### 3.3. METODYKA POMIAROWA I APARATURA ANALITYCZNA

Badania wykonywane za pomocą opisywanych niżej metod pomiarowych stosowane do analizy składników stałych oraz ciekłych w każdym przypadku wykonywano do momentu uzyskania trzech podobnych wartości, z których następnie liczonego średnią. Jeśli chodzi o analizę składników gazowych w każdym z przypadków pomiar również powtarzano trzykrotnie z tą różnicą, że wyników nie uśredniano, a jedynie wybierano ten który wydawał się wpisywać w definicję wartości średniej. Podobną metodę stosowano do pomiarów na TG, tam również wykonywano 3 powtórzenia dla zadanych warunków aby sprawdzić czy otrzymane krzywe cechują się podobnymi przebiegami, a następnie wybierano przebieg pośredni.

#### 3.3.1. Analiza składników stałych

Kontrola jakości paliw stałych związana jest z analizą techniczną i elementarną paliwa. W skład analizy technicznej wchodzi wyznaczenie wilgotności paliwa, zawartości popiołu, części lotnych, koksiku oraz wyznaczenie ciepła spalania. Analiza elementarna służy do określenia zawartości pierwiastków podstawowych dla paliw (C, H, N, S i O). Do określenia powyższych parametrów opisujących jakość paliwa, w niniejszej pracy korzystano z istniejących norm i standardów.

**Zawartość wilgoci** mierzono za pomocą metody określonej w normie EN ISO 18134 [230]. Suszenie odbywało się w piecu laboratoryjnym w kontrolowanej temperaturze 105 °C ( $\pm 2$  °C). W trakcie pomiaru kontroli podlegała masa suszonej próbki, a pomiar trwał do momentu uzyskania zmian mniejszych niż 0,2% bezwzględnej masy badanej próbki.

**Zawartość części lotnych** wyznaczano za pomocą normy EN 15148 [231]. W czasie pomiaru próbkę umieszczano w tyglu przykrytym pokrywką, a następnie wstawiano do pieca laboratoryjnego nagrzanego do temperatury 900°C ( $\pm 2$  °C) na 7 minut ( $\pm 5$  s). Po wyciągnięciu próbkę umieszczano w ekzykatorze do momentu ostygnięcia, a następnie ważono. Wyboru czasu przebywania dokonano na podstawie doświadczeń ze spalania paliw stałych tak aby wyniki mogły być poddane analizie porównawczej w stosunku do innych stałych paliw kopalnych.

**Zawartość popiołu** w biopaliwach mierzono zgodnie z procedurą EN 18122 [232]. Spopielenie odbywało się w temperaturze 550°C ( $\pm 10$ °C) przez co najmniej 120 min. Po wyciągnięciu próbkę umieszczano w ekzykatorze do momentu ostygnięcia, a następnie ważono. Wybrana temperatura spopielenia jest znacznie mniejszej niż temperatura typowa dla określenia ilości popiołu w paliwach kopalnych. Wynika to z tego, że dla niektórych rodzajów biomasy typowe jest uwalnianie znacznych ilości związków nieorganicznych w temperaturach powyżej progu określonego w normie [233]. Z doniesień literaturowych [179], [234], [235] wynika, że uwalnianie związków nieorganicznych może następować w temperaturach znacznie niższych niż 550°C i zachodzić nawet podczas samego procesu torfikacji. Z drugiej strony temperatura podczas badania musiała być wystarczająco wysoka, aby uzyskać zapłon i całkowite spopielenie próbki.

**Wartość ciepła spalania** wyznaczono za pomocą kalorymetru IKA C2000 zgodnie z normą ISO 1928. Testy wykonano metodą izoperiboliczną podczas której określa się ciepło wydzielane przy stałej temperaturze otoczenia. Wymaganą stałą całkowania

kalorymetru uzyskano podczas kalibracji z użyciem kwasu benzoowego. Próby kalorymetryczne wykonano przy stałej objętości i temperaturze odniesienia 25°C.

**Analiza elementarna** próbek surowca oraz toryfikatu wykonana została za pomocą analizatora CHNS/O - PerkinElmer 2400 Series II, zgodnie z procedurą określoną w normie EN ISO 16948:2015. Przed analizą próbki biomasy suszono w piecu w temperaturze 105°C przez 24h. Podczas pomiaru spalanie przebiegało w temperaturze 925°C, natomiast temperaturę strefy redukcji utrzymywano na poziomie 650°C. Analizę przeprowadzono w oparciu o klasyczną metodę Pregla-Dumasa, w której próbki w obecności nadmiaru tlenu zostają całkowicie spalane i zredukowane do gazów elementarnych: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>. W kolejnym kroku gazy były separowane za pomocą techniki chromatograficznej, a następnie stężenia poszczególnych składników mierzono za pomocą detektora przewodnictwa cieplnego.

**Techniczna analiza termogravimetryczna.** W szczególnych przypadkach, gdy ilość materiału do analizy była bardzo mała, bądź ze względu na charakter eksperymentu, do wyznaczenia zawartości wilgoci, części lotnych oraz popiołu wykorzystywano termogravimetr TGA (Perkin Elmer Pyris Diamond). Pomiaru zostały przeprowadzone zgodnie z normą ASTM D 5142-04, biorąc pod uwagę zalecenia przedstawione w [236]. Zawartość wilgoci i części lotnych badano w atmosferze azotu (200 ml/min). Początkowo próbki ogrzewano do 105°C z szybkością nagrzewu 5 °C / min, a następnie suszono przez 40 min w celu określenia zawartości wilgoci. Dalej ogrzewano z szybkością 5 °C / min do osiągnięcia temperatury 900°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 20 min w celu określenia zawartości części lotnych. Później utrzymując tą samą temperaturę środowisko zmieniono na utleniające, dostarczając 200 ml/min powietrza przez 30 minut w celu określenia zawartości popiołu.

**Mineralizacja próbek stałych** wykonywana była metodą ciśnieniową wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym. Mineralizacja polegała na reakcji mineralnych składników próbki z kwasami w podwyższonej temperaturze w zamkniętym naczyniu z teflonu (w tzw. „bombie teflonowej”). Układ zamknięty umożliwiał mineralizację próbki w wyższych temperaturach niż temperatury wrzenia kwasów w układach otwartych, co pozwoliło na skrócenie czasu mineralizacji. W przypadku analizy popiołów ze spalania/współspalania próbki były wcześniej wypalane w piecu muflowym Classic (815°C przez 3 godziny), a następnie mineralizowane w roztworze 5 ml HNO<sub>3</sub> i 3 ml HF w piecu mikrofalowym Multiwave 3000 (80 minut w 250°C pod ciśnieniem 60 bar przy prędkość wzrostu 0,5 bar/s). W przypadku analizy toryfikatów zrezygnowano z etapu wypalania aby nie zakłócać ewentualnego wpływu temperatury toryfikacji na zawartość substancji mineralnych. Roztwarzaniu poddawane były całe próbki biomasy/toryfikatów w mieszaninie składającej się z 6 ml HNO<sub>3</sub> i 2 ml HF. Po procesie mineralizacji, aby związać wolne fluorki, dodawano 18 ml roztworu nasyconego kwasu borowego i rozcieńczano wodą destylowaną (18,2 MΩ·cm) do objętości 100 ml. Tak przygotowane próbki oznaczano za pomocą fotometrii płomieniowej.

**Oznaczanie składu chemicznego popiołu** wykonano za pomocą fotometrii płomieniowej należącej do metod spektrometrii emisyjnej wykorzystującej najniższą energię wzbudzenia. Podczas pomiaru poszczególne próbki w postaci rozpylonego roztworu zostały wprowadzone do płomienia palnika gazowego spektrometru AAnalyst 400. W płomieniu dochodziło do odparowania rozpuszczalnika, a następnie dysocjacji termicznej związków oznaczanych pierwiastków na atomy. Pomiar wykonywany był w oparciu o natężenie emisji promieniowania próbki wzbudzonej. Oznaczenie składu chemicznego części mineralnej obejmowało określenie stężeń odpowiednich

przewodników w przeliczeniu na ich tlenki: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz TiO<sub>2</sub>. Zawartość SiO<sub>2</sub> wyznaczana była jako reszta do 100%.

**Określenie energii potrzebnej do procesu mielenia** paliwa surowego oraz jego toryfikatów zbadano na młynie Retsch SM 100 z sitem 500 µm. Dla każdego przypadku do młyna podawano taką samą ilość próbki (500 g) i mielono przez 20 minut. Zużycie energii elektrycznej mierzono 3-fazowym elektromechanicznym licznikiem indukcyjnym. Wyznaczanie poziomu odniesienia wykonywano poprzez 20 minutowy pomiar biegu z pustym młynkiem. Badania były wykonywane tylko dla paliw suchych, aby uniknąć problemów z płynnym przechodzeniem materiału przez sita młynka.

### 3.3.2. Analiza składników gazowych

Składniki gazowe niekondensujące, wydzielające się w trakcie toryfikacji badano za pomocą analizatorów wykorzystujących techniki: FTIR (ang. *Fourier Transform Infrared*) oraz NDIR (ang. *Nondispersive Infrared Detector*).

**Analiza FTIR** – analizator Gaset CX4000, wykorzystujący spektrometr podczerwieni z transformatą Fouriera. Analizator wyposażony jest w celę pomiarową z kontrolowaną temperaturą i elektronikę przetwarzającą sygnały w sposób ciągły, umożliwiającą pracę *on-line*. Standardowo analizator wyposażono w węże grzejne zapobiegające wykopieniu się pary wodnej na drodze sonda – analizator. Jednostki i zakresy pomiarowe przedstawiono w Tabeli 8. Kalibrację analizatora wykonywano każdorazowo przed pomiarami przy użyciu azotu (5.0). Analizator charakteryzuje się zerowym pełzaniem i dryfem liniowości mniejszy niż 2% zakresu dla każdego z mierzonych związków. Analizator wyposażony był w dodatkową sondę cyrkonową służącą do pomiaru tlenu.

Tabela 8 Parametry pracy analizatora Gaset CX4000

Mierzony składnik	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>NO</b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>HCl</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>
Jednostka	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Zakres pomiarowy	0-25	0-95	0-2000	0-1000	0-100	0-3000	0-500	0-100
Mierzony składnik	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>CHOH</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>O<sub>2</sub></b>
Jednostka	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
Zakres pomiarowy	0-100	0-100	0-100	0-100	0-320	0-100	0-100	0-21

**Analiza NDIR** przebiegała za pomocą dwukanałowego detektora bazującego na pochłanianiu promieniowania podczerwonego, TCD – detektor konduktometryczny i ECD – detektor elektrochemiczny. W badaniach wykorzystano analizator gazu Gas 3100R wyprodukowany przez G.E.I.T Europe. Czujnik TCD służył do pomiaru zawartości H<sub>2</sub>, natomiast czujnik elektrochemiczny do określania zawartości O<sub>2</sub>. Przed rozpoczęciem pomiarów analizator każdorazowo kalibrowano azotem o czystości 5.0. Analizator Gas 3100R ma dryf liniowości 1% zakresu pomiarowego na tydzień, zarówno dla zera, jak i dla zakresu. Rozdzielczość wskazań analizatora wynosiła 0,01%. Dane techniczne analizatora przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 9 Parametry pracy analizatora Atut 3100R

Mierzony składnik	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>x</sub>H<sub>y</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>2</sub></b>
Zakres pomiarowy	0-20 %	0-40%	0-10%	0-5%	0-55%	0-25%
Dokładność*	±1%	±1%	±1%	±1%	±2%	±2%
Typ detektora	NDIR	NDIR	NDIR	NDIR	TCD	ECD

\*% zakresu pomiarowego



### 3.3.3. Analiza składników ciekłych

Skondensowane związki torgazu analizowano za pomocą chromatografii gazowej Agilent 7820 połączonej ze spektrometrem mas jonizacji elektronowej Agilent 5977B MSD. Próbkę 2,0 µl wprowadzono do iniektora GC (250°C; split = 10), jako gaz nośny zastosowano hel (1,5 ml/min). GC był wyposażony w kolumnę Stabilwax-DA (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm; Restek), a profil temperatury był następujący: utrzymywanie w 50°C przez 5 min, następnie wzrost (10°C/min) do 220°C i utrzymanie przez 30 min. Identyfikację związku przeprowadzono automatycznie przez porównanie widm masowych z biblioteką NIST-14 MS (minimalny współczynnik dopasowania w porównaniu z biblioteką NIST = 90%). Każdą próbkę analizowano trzykrotnie, a otrzymane wyniki uśredniono. Zakres skanowania MS wynosił m/z 10-450 z częstotliwością 1,7 skanu/s. Współczynnik wzmocnienia i napięcie EM wynosiły odpowiednio 1,0 i 1358. Temperatury źródła MS i kwadrupola wynosiły odpowiednio 230°C i 150°C.

## 4. WYNIKI

Wyniki prezentowanych badań zostały podzielone ze względu na skalę urządzeń w jakich były realizowane. Skala zaczyna się od badań na termogravimetrze, a kończy na reaktorze pilotowym. Prezentacja wyników w zależności od wielkości reaktora miała za zadanie zwiększyć przejrzystość niniejszej pracy. Dodatkowo przeprowadzono testy toryfikacji osadów ściekowych w różnych konfiguracjach oraz testy współspalania toryfikatu z węglem brunatnym i kamiennym.

### 4.1. Toryfikacja na termogravimetrze

Głównym celem badań kinetyki analizy eksperymentów termo-rozkładu było uzyskanie informacji na temat zachowania się próbek podczas toryfikacji w pełnym zakresie warunków doświadczalnych. Analiza TGA pozwoliła ujawnić podobieństwa i różnice między próbkami w zależności od warunków procesu oraz dostarczyła danych, które pozwoliły na głębszy wgląd w procesy zachodzące podczas eksperymentu.

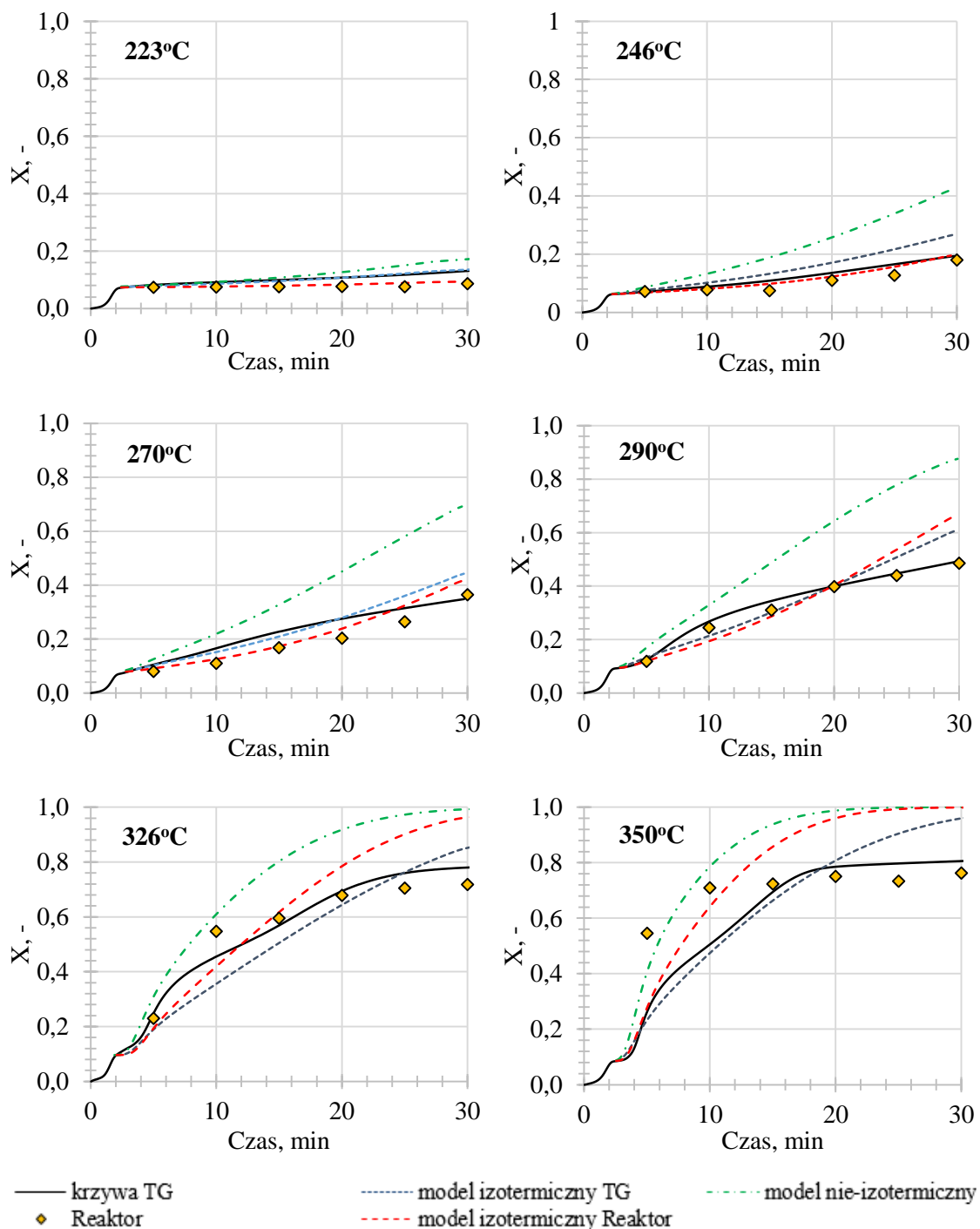
Badania kinetyki procesu toryfikacji opierają się na założeniu, że były realizowane w reżimie kontrolowanym przez kinetykę reakcji chemicznych. Oznacza to, że zjawiska odpowiedzialne za transport masy i energii nie generują istotnych makroskopowych efektów (takich jak np. gradient temperatury, czy zmiana gęstości paliwa), a powstawaniem produktu rządzą reakcje chemiczne. Powody, dla których przyjęto takie założenia wynikały z przyczyn czysto praktycznych. W przypadku toryfikacji próbek dostatecznie dużych, rzeczywiste temperatury procesu nie są znane, więc trudno je opisywać równaniami kinetyki chemicznej tym bardziej, że podczas badanego procesu mogą występować zjawiska związane z samonagrzewaniem próbki. Co więcej istnieją również ograniczenia techniczne, w przypadku procesów zachodzących w sposób gwałtowny, wynikające z bezwładności termogravimetru, obwodów tłumiących i/lub zastosowanych filtrów.

#### 4.1.1. Porównanie modeli toryfikacji

Badania kinetyki procesu toryfikacji biomasy drewnianej wykonano w oparciu o model izotermiczny, stworzony na podstawie danych z eksperymentów wykonanych na TG i w reaktorze SRP oraz nieizotermiczny pochodzący z powolnego nagrzewania cząsteczki biomasy w TG (Rys. 15). Potrzeba wykonania oraz porównania modeli

izotermicznego i nieizotermicznego podyktowana była rzeczywistymi warunkami temperaturowymi panującymi podczas toryfikacji w reaktorze SRP (Rys. 24). Na podstawie średniego przebiegu temperatury cząstki paliwa odwzorowano warunki panujące w TG. W przypadku kinetyki izotermicznej za temperaturę procesu przyjęto temperaturę średnią po osiągnięciu warunków stałego wzrostu (17 minuta procesu). Uzyskane modele nie przedstawiają wyraźnie najlepszego rozwiązania. W przypadku niskich temperatur (223, 246 i 270°C na Rys. 15) dla całego przedziału czasowego najlepsze odwzorowanie warunków rzeczywistych uzyskano dzięki modelowi izotermicznemu stworzonemu na podstawie danych z reaktora SRP. W przypadku temperatury 290°C trafniejsze wyniki zwracał model również izotermiczny jednak stworzony na podstawie danych z termogravimetru. Dla temperatur najwyższych (tj. 326 i 350°C) w początkowym stadium procesu (do około 10 minuty) stopień konwersji najlepiej przewidywał model nieizotermiczny, który ustępował pod względem dokładności modelowi izotermicznemu w dalszej fazie procesu.

Uzyskane parametry kinetyczne w przypadku metody izotermicznej i nieizotermicznej opartej na wynikach z TG wydają się być podobne. Energia aktywacji dla warunków izotermicznych wynosiła 68,3 kJ·mol<sup>-1</sup>, podczas gdy dla warunków nieizotermicznych 78,6 kJ·mol<sup>-1</sup>. Jednocześnie współczynnik przed-wykładniczy mieścił się w zakresie od 40·10<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (model izotermicznych) do 80,6·10<sup>4</sup> min<sup>-1</sup> (model nieizotermiczny). Uzyskane wyniki są zbliżone do prezentowanych w literaturze, m.in. w pracy [229], w której to autorzy określili kinetykę toryfikacji mikroalg, wykazując, że w warunkach nieizotermicznych parametry kinetyczne wynoszą 57,5 kJ·mol<sup>-1</sup> i 3,03·10<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, natomiast w warunkach izotermicznych osiągały wartości 88,4 kJ·mol<sup>-1</sup> i 4,42·10<sup>6</sup> min<sup>-1</sup>. Model izotermiczny otrzymany w oparciu o dane z reaktora SRP (6 punktów pomiarowych) charakteryzował się większą energią aktywacji 104 kJ·mol<sup>-1</sup> oraz znacznie większym współczynnikiem A = 79,2·10<sup>6</sup> min<sup>-1</sup>.

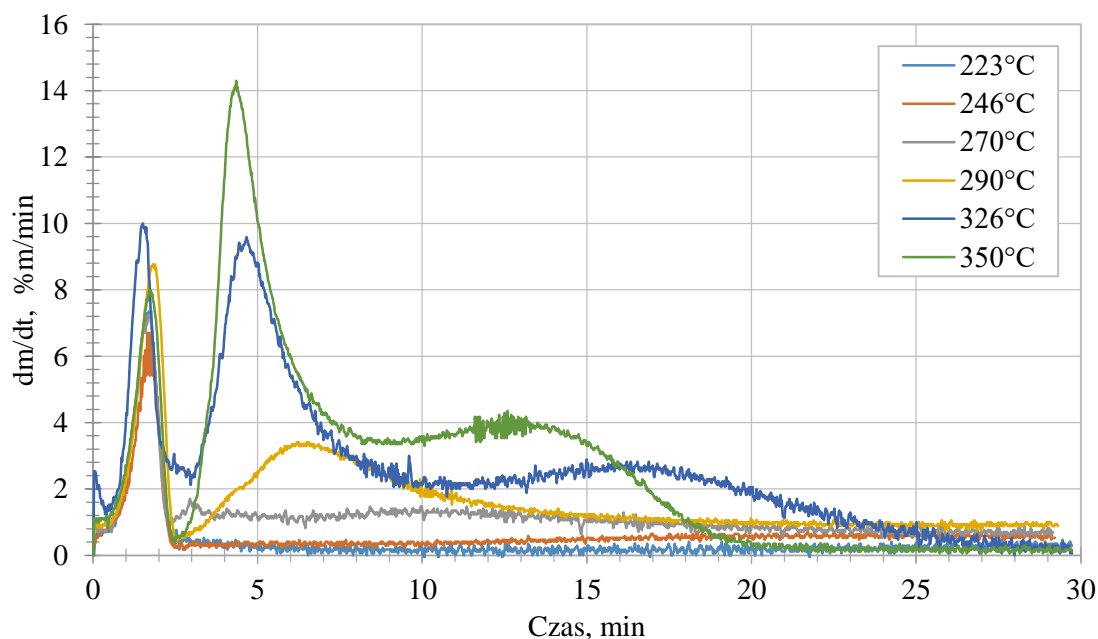


Rys. 15 Porównanie stopnia konwersji uzyskanego w wyniku eksperymentu na reaktorze SRP i termogravimetrze oraz modele stworzone na podstawie eksperymentów.

#### 4.1.2. Analiza DTG i dekonwolucja pików

Rys. 16 przedstawia prędkości zmian masy w czasie trwania eksperymentu. W zależności od temperatury procesu widoczne są jeden, dwa lub trzy piki. Pierwszy odpowiedzialny jest w głównej mierze za proces odparowania wody. Jego maksimum występuje za każdym razem w tym samym czasie. Ze względu na dużą jednorodność próbek wysokość piku jest porównywa i nie wydaje się zależeć od temperatury torfikacji. Występowanie drugiego piku związane jest z wydzielaniem się lekkich

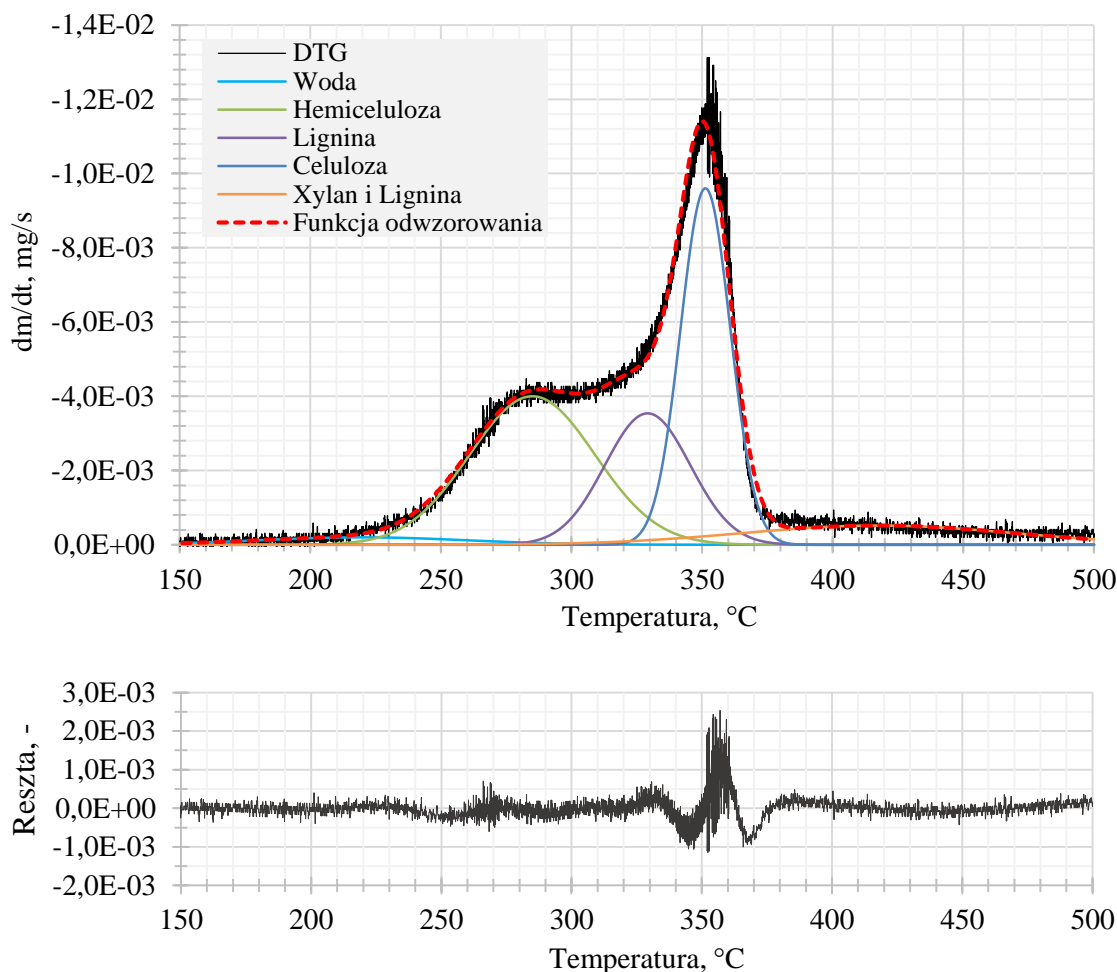
związków wchodzących w skład części lotnych. Pik ten występuje dopiero od temperatury 270°C, przy czym jest on dla niej mało widoczny (3 minuta procesu). Dla wyższych temperatur wraz z ich wzrostem, rośnie również jego wartość i jest ona osiągnięta w krótszym czasie. Dla temperatury 270°C daje się zauważyć lokalne minimum (6 minuta) rozgraniczające 2 i 3 pik (10 minuta), przy czym pik trzeci jest ledwo zauważalny, a w przypadku temperatury 290°C kompletnie pokrywa się z pikiem drugim. Dalszy wzrost temperatury prowadzi do coraz wyraźniejszego rozgraniczenia pomiędzy pikiem drugim i trzecim, a ich wartości maksymalne osiągnięte są w krótszym czasie. Opisany przebieg krzywych DTG sugeruje, że istnieją grupy związków, które wydzielają się w podobnym czasie, a ich intensywność wydzielania związana z temperaturą procesu wpływa na czas w jakim się to dzieje.



Rys. 16 Reaktywność toryfikowanej biomasy w zależności od temperatury procesu.

Z przedstawionego rysunku (Rys. 16) widać, że drewno jest zbyt złożonym materiałem aby jego rozkład można było opisać za pomocą jednego równania różniczkowego. Tym niemniej, biorąc pod uwagę jego główne składniki (tj. polimery, biopolimery oraz polisacharydy) z których jest zbudowane, można pokusić się o analizę jego części składowych (tzw. pseudo-komponentów [214]), które charakteryzują się podobną reaktywnością. Termin pseudo-komponent jest wykorzystany w kontekście braku możliwości jednoznacznego przypisania konkretnego składnika chemicznego dla procesu cząstkowego. Dobrym przykładem jest rozkład ligniny, który jak wiadomo zachodzi w szerokim zakresie temperaturowym i odpowiednio przyczynia się do utraty masy innych pseudo-komponentów [214]. Analiza krzywej DTG (Rys. 16) potwierdziła obserwacje prezentowane w literaturze, że toryfikacja prowadzi do częściowego rozkładu hemicelulozy, celulozy i ligniny. Dekonwolucja nieizotermicznego przebiegu DTG wskazuje, że degradacja hemicelulozy zachodzi w 220 - 350°C, celulozy w 310 - 380°C, a ligniny w 230 - 430°C (Rys. 17). Charakterystyczne zakresy temperatur, w których hemiceluloza, celuloza i lignina mają tendencję do rozkładu, potwierdzają wyniki przedstawione w [158]. Obserwując zakresy temperaturowe, w których występują piki pseudo-komponentów należy mieć na uwadze, że nie jest tutaj analizowany rozkład konkretnej substancji (np. ligniny), a jedynie krzywe zdominowane przez tą substancję

(np. ligninę). Z Rys. 17 można wyciągnąć również wnioski dotyczące reaktywności pseudo-komponentów, która rośnie w kolejności celuloza < lignina < hemiceluloza.



Rys. 17 Opis procesu toryfikacji za pomocą dekonwolucji krzywej DTG do rozkładu pseudo-komponentów drewna (górną). Poniżej reszta z odwzorowania funkcji modelowej i DTG. Krzywą DTG zmierzono dla liniowego przyrostu temperatury (5 °C/min).

Rys. 17 w części dolnej przedstawia jakość odwzorowania funkcji złożonej z pseudo-komponentów (krzywa przerywana - czerwona) w stosunku do krzywej DTG. Dane przedstawiają największe różnice w obszarze temperatur odpowiedzialnych za największą prędkość reakcji (340 – 370°C), które charakteryzują się największym „szumem” pomiarowym. Dla pseudo-komponentów określono energię aktywacji oraz współczynniki przed-wykładnicze hemicelulozy, ligniny i celulozy, które wynosiły odpowiednio:  $\{E = 125 \text{ kJ/mol}, A = 2,09 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}\}$ ,  $\{E = 164 \text{ kJ/mol}, A = 6,29 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}\}$ ,  $\{E = 352 \text{ kJ/mol}, A = 2,31 \cdot 10^{26} \text{ s}^{-1}\}$ . Wyniki zdają się potwierdzać badania [237], w których największe rozbieżności występują w obszarze rozkładu celulozy opisywanego za pomocą parametrów  $\{E = 240 \text{ kJ/mol}, A = 2,6 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}\}$ . Należy jednak pamiętać o efekcie kompensacji [238], w świetle którego istnieje wiele par parametrów kinetycznych opisujących proces z porównywalną dokładnością. Zsumowanie pola powierzchni pod pikami poddanymi dekonwolucji umożliwiło oszacowanie zawartości hemicelulozy, ligniny i celulozy, których udziały stanowią odpowiednio: 35, 21,3 i 34%. Wyniki te częściowo potwierdzają badania [239], w których udział ligniny i celulozy znajdował się na podobnym poziomie (28,4 i 37%), natomiast zgodnie z proponowanym oznaczeniem hemicelulozy, jej udział był mniejszy i wynosił 24,8%. Co interesujące, pomimo, że

oznaczenie udziałów hemicelulozy, ligniny i celulozy za pomocą techniki TG nie jest metodą standardową, to podobne zabiegi do zaprezentowanych w niniejszej pracy zostały podjęte m.in. w [240].

## **4.2. TORYFIKACJA NA STACJONARNYM REAKTORZE POZIOMYM**

Testy toryfikacji pojedynczej cząsteczki paliwa miały na celu pogłębienie wiedzy na temat zjawisk towarzyszących toryfikacji i dostarczenie wiarygodnych danych do późniejszych prac związanych z modelowaniem CFD. Stąd też wybór kształtu cząsteczki – okrąg wykonany z drewna bukowego o dwóch średnicach 12 i 30 mm. Kształt ten jest stosowany szczególnie jeśli chodzi o modelowanie numeryczne, jednocześnie jest najmniej prawdopodobnym do zaobserwowania wśród rzeczywistych cząstek lignocelulozowych paliw biomasowych. Należy pamiętać, że choć kula z definicji jest figurą jednakową i nie ma znaczenia z której strony jest obserwowana, to własności materiałowe drewna zmieniają się w trzech prostopadłych kierunkach (ortotropia). Cecha ta była brana pod uwagę przy wkładaniu cząsteczki do reaktora. Oś podłużna (równoległa do kierunku włókien) była zgodna z osią komory reaktora, natomiast oś styczna (względem słojów rocznych) cząsteczki była wykorzystywana jako poziomica. Przed przystąpieniem do testów drewniane kule były suszone oraz pozbawione wszelkich zanieczyszczeń. Jeśli nie wskazano inaczej, zarówno dla kul dużych jak i małych wyniki testów toryfikacji odnoszą się do czasu 30 minut. Ze względu na zdecydowanie większy wpływ temperatury niż czasu przebywania na jakość toryfikatu i w tym przypadku wyróżnikiem wiodącym jest temperatura.

Ponieważ warunki temperaturowo-przepływowe wewnątrz reaktora dla testów kul małych i dużych były identyczne, aby ułatwić analizę danych zdecydowano, że wyniki odnosić się będą do średniej temperatury ścianki zarejestrowanej w czasie pomiarów toryfikacji kuli o średnicy 12mm. Potrzeba odniesienia się do temperatury średniej podyktowana była izotermicznym modelem kinetyki rozkładu jak również ułatwieniem opisu danych. Ta sama średnia temperatura ścianki w przypadku kuli 12 mm jest jednocześnie bliską temperaturą ścianki osiąganą w końcowej fazie toryfikacji kul o średnicy 30 mm. Zgodnie z powyższym takie uproszczenie wydaje się być zasadne. W przypadku kul dużych uproszczone temperatury nazywane są temperaturami toryfikacji. Dokładny rozkład temperatur wewnątrz reaktora został przedstawiony w załączniku A, natomiast rzeczywiste temperatury panujące wewnątrz próbek oraz na ich ściankach zostały szczegółowo omówione w trakcie analizy wyników.

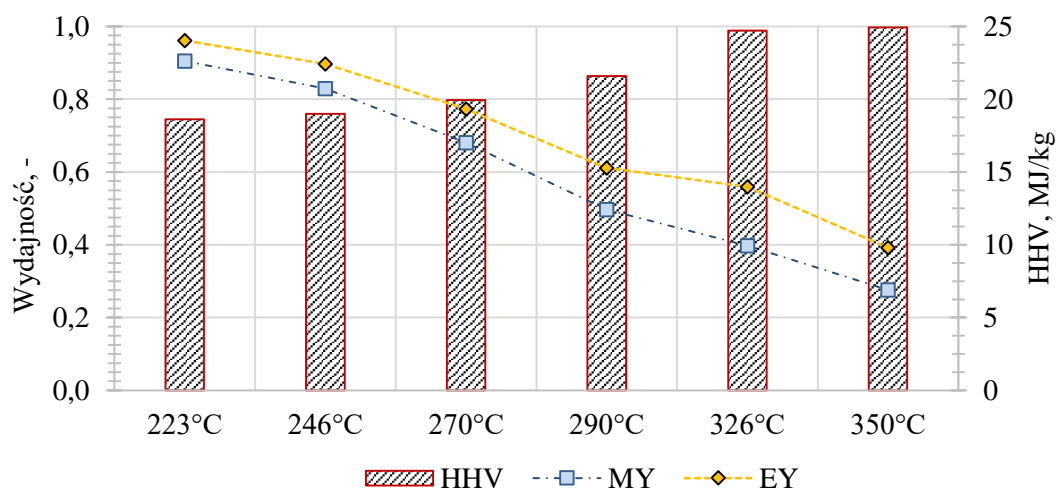
### **4.2.1. Modelowa kula mała (12 mm)**

Toryfikacja małych cząstek paliwa (średnica 12 mm) dostarczyła informacji na temat zmian podstawowych pierwiastków paliwowych w zależności od temperatury reaktora (Tabela 10). Wykazano między innymi wzrost zawartości węgla, któremu towarzyszył spadek zawartości tlenu w produkcie stałym. Wraz ze wzrostem temperatury procesu malała również zawartość wodoru oraz siarki. Efektem wspomnianych zmian było zwiększenie się ciepła spalania wraz ze wzrostem temperatury procesu (Rys. 18). Wyniki te potwierdzają obserwacje pochodzące z toryfikacji drewna, opisywane w wielu różnych pracach badawczych [222]–[229].

Tabela 10 Analiza elementarna oraz zawartość popiołu (Ash) zawartego w paliwie surowym (Raw) oraz toryfikatach w zależności od średniej temperatury ścianki kuli.

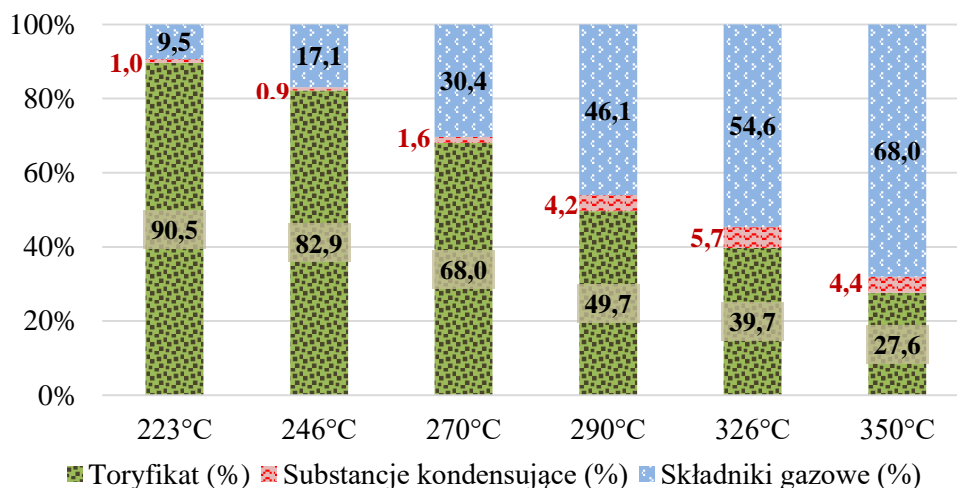
Analiza elementarna oraz zawartość popiołu (% masowy, stan suchy)							
	Raw	223°C	246°C	270°C	290°C	326°C	350°C
C	44,5	47,5	48,5	51,5	56,6	67,6	68,9
H	5,4	5,2	5,1	4,7	4,1	3,5	2,7
S	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2
O	49,4	46,6	45,4	42,7	38,1	27,7	27,3
Ash	0,3	0,4	0,59	0,76	0,84	0,90	0,89

Zmiany wydajności masowej (MY) oraz energetycznej (EY) przedstawiono na Rys. 18. Z analizy prędkości zmian wspomnianych parametrów widać, że w przedziale od 223 do 290°C ubytek masy delikatnie przyspiesza w stosunku do ubytku energii jednakże różnica ta jest niewielka. Wyraźną zmianę można zauważyć w przedziale temperaturowym od 290 do 326°C. Są to również temperatury, dla których toryfikacja na SRP wiąże się z najkorzystniejszymi efektami w postaci szybszej utraty masy w stosunku do również traconej energii zawartej w paliwie. Efekt ten jest widoczny również w postaci największego skoku wartości ciepła spalania (Rys. 18).



Rys. 18 Wydajność masowa (MY) i energetyczna (EY) oraz ciepło spalania (HHV) toryfikatów w zależności od średniej temperatury ścianki kuli.

Wyniki ilościowe produktów toryfikacji (Rys. 19) wskazały tendencję wzrostową zawartości kondensujących się smół, wytwarzanych podczas toryfikacji wraz z temperaturą reaktora. Maksymalna wartość udziału smół (5,7%) przypadła dla temperatury 326°C.

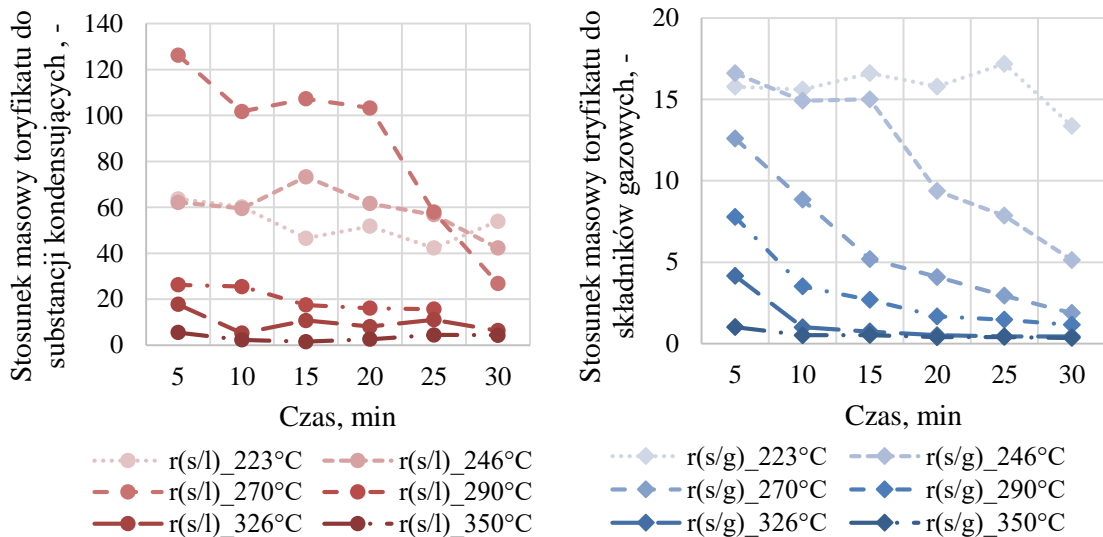


Rys. 19 Rozkład udziału produktów w zależności od średniej temperatury ścianki kuli.

W eksperymencie z mniejszymi kulami (12 mm) zbadano rozkład udziału produktów w zależności od temperatury reaktora oraz czasu przebywania. Eksperyment polegał na przygotowaniu jednakowych próbek paliwa, następnie dla zadanej temperatury przeprowadzono toryfikację dla różnych czasów przebywania. Do uzyskania poprawnych wyników kluczowe było przerwanie procesu w odpowiednim momencie oraz gwałtowne schłodzenie toryfikatu, ograniczając przy tym kontakt z powietrzem atmosferycznym do minimum. Uzyskane w ten sposób wyniki przedstawiono na Rys. 20. Z prezentowanych danych można stwierdzić, że stosunek masy toryfikatu do substancji kondensujących  $\{r(s/l)\}$  maleje wraz z czasem toryfikacji. Spadek ten jest szczególnie zauważalny dla niższych temperatur. W przypadku temperatur reaktora powyżej 326°C, praktycznie już w 10 minucie uzyskuje się stabilny udział substancji smolistych. Podobnie sytuacja wygląda dla stosunku masy toryfikatu do składników gazowych  $\{r(s/g)\}$  (Rys. 20). Temperatury poniżej 290°C wymagają znacznie dłuższego czasu do uzyskania stabilizacji w udziałach poszczególnych produktów. Wyniki badań dowodzą większego wpływu temperatury niż czasu przebywania na stopień toryfikacji oraz pokazują w jakim tempie te zmiany zachodzą.

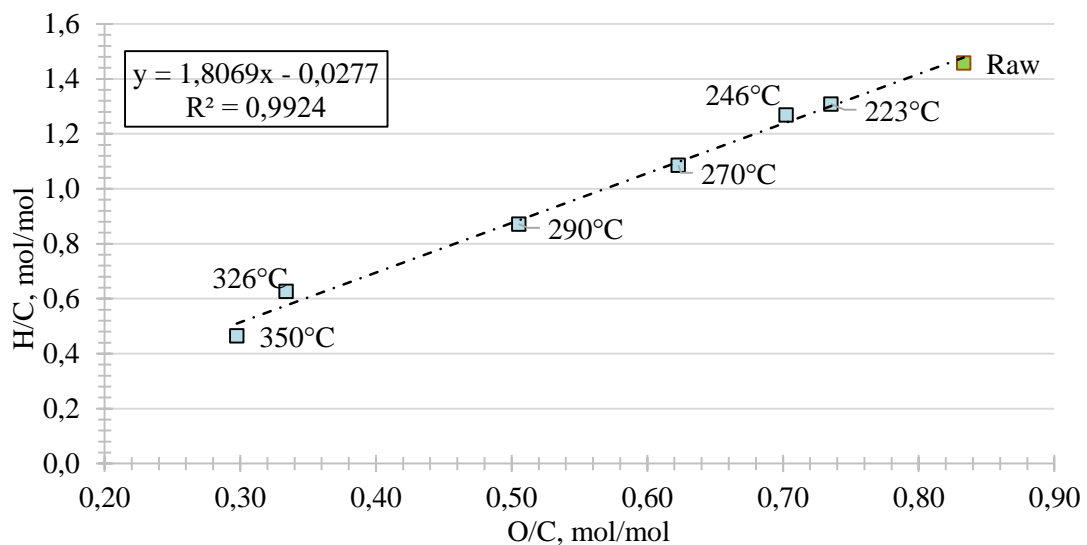
Połączenie jednego z prezentowanych modeli kinetyki termicznego rozkładu biomasy otrzymanego z TG (Rys. 15) z bilansem masowym pozwala stosunkowo łatwo i szybko oszacować udział poszczególnych produktów toryfikacji, bez konieczności wykonywania trudnych, czasochłonnych oraz drogich badań stanowiskowych. Celem prezentowanych wyników badań jest zwiększenie możliwości predykcji udziału poszczególnych produktów toryfikacji w jak najprostszy sposób.





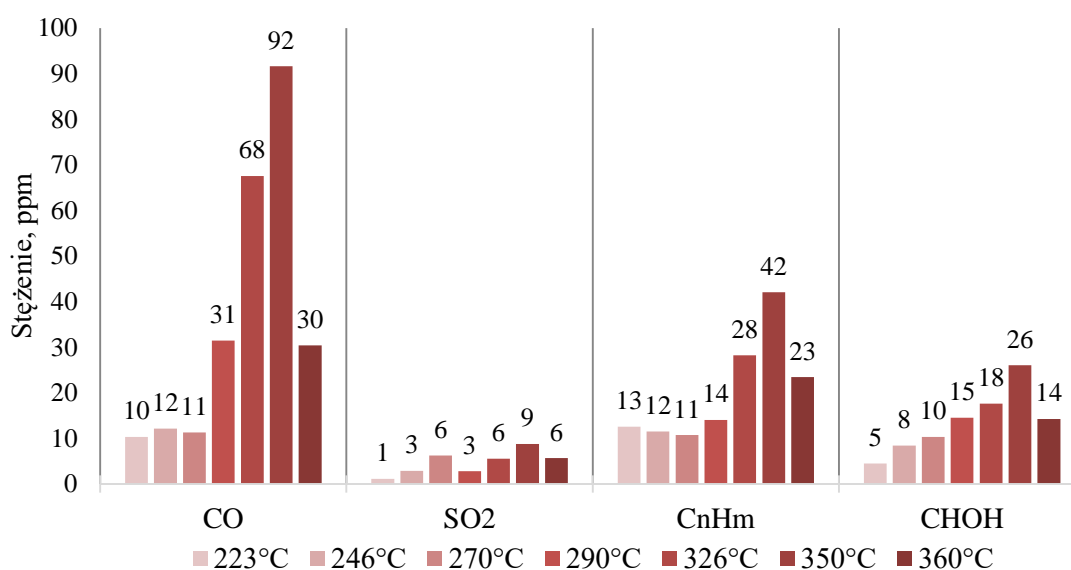
Rys. 20 Stosunki udziałów toryfikatu do kondensatu (strona lewa) oraz toryfikatu do składników gazowych (strona prawa) dla różnych średnich temperatur ścianki kuli i czasów przebywania.

Kolejnym istotnym wynikiem prac była obserwacja zmian stosunków H/C w funkcji O/C na tak zwanym wykresie Van Krevelena (Rys. 21). W tym miejscu należy zaznaczyć, że dzięki odpowiedniemu doborowi wielkości cząstek w stosunku do możliwości analitycznych aparatury badawczej, możliwe było określenie zawartości pierwiastków C, H, N i S w toryfikowanym materiale poprzez spalenie co najmniej połowy toryfikowanej próbki. Dzięki takiemu podejściu udało się ograniczyć częsty błąd wynikający z niewłaściwego próbkowania badanego materiału praktycznie do minimum. Wspomniany zabieg w połączeniu z czystym i jednorodnym materiałem poskutkowało wynikami przedstawionymi na Rys. 21. Połączenie otrzymanych punktów pozwoliło wysunąć wniosek o liniowej zależności zmian podstawowych pierwiastków paliwa (C, H i O) wraz z temperaturą procesu. Równanie regresji liniowej opisujące te zmiany, wraz ze współczynnikiem  $R^2$  będącym miarą jakości dopasowania przedstawiono na Rys. 21. Podobną zależność liniową  $H/C(\text{temp.}_i) = f\{O/C(\text{temp.}_i)\}$  zaobserwowano również dla kul o średnicy 30 mm (Rys. 27).



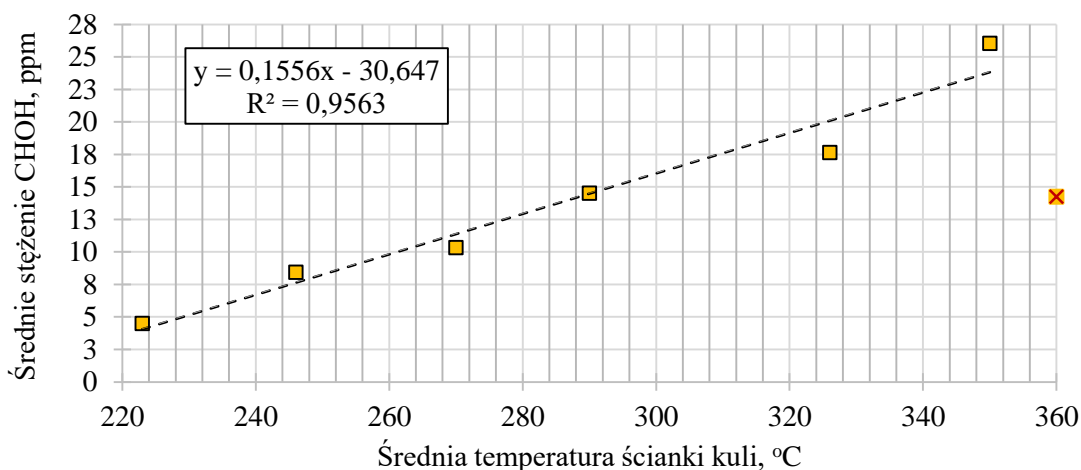
Rys. 21 Wykres Van Krevelena dla surowej (Raw) i toryfikowanej biomasy.

W czasie trwania eksperymentu badano szereg związków gazowych za pomocą analizatora FTIR. Z uwagi na bardzo małą masę próbki (około 0,5 g) oraz stosunkowo duże rozcieńczenie strumieniem azotu (250 l/h), rejestrowane stężenia składników gazowych były niewielkie. Mimo to udało się zauważyć charakterystyczną cechę (stężenia CHOH na Rys. 22) świadczącą o liniowej zależności stężeń CHOH względem temperatury procesu. Standardowo dla toryfikacji największe udziały przypadają parze wodnej oraz CO<sub>2</sub> mimo że toryfikacja odbywała się w atmosferze inertej. Wśród badanych węglowodorów udało się zarejestrować również takie związki jak: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> i C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> jednakże uzyskane stężenia były na granicy wykrywalności oraz nie układały się w żaden powtarzalny trend. Tym niemniej, aby zaznaczyć obecność ww. węglowodorów wspomniane związki przedstawiono w postaci sumy węglowodorów C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>. Podczas pomiarów cały wydzielający się gaz z toryfikacji kierowany był ze szczelnie zamkniętego reaktora do analizatora gazu. Zgodnie z powyższym wydaje się zasadne przedstawienie otrzymanych stężeń jako wartości średnich z całego procesu toryfikacji (Rys. 22).



Rys. 22 Średnie stężenia związków gazowych wydzielanych podczas testów toryfikacji w zależności od średniej temperatury ścianki kuli.

Badania dotyczące markera procesu toryfikacji wykazały, że może nim być wspomniany wcześniej formaldehyd. Jego średnie stężenia w funkcji temperatury reaktora wykazały liniową zależność ( $R^2 = 0,952$ ) zgodnie z funkcją  $y = 0,15x - 30,6$  do momentu osiągnięcia temperatury 350°C (Rys. 23). Podobną zależność stwierdzono w badaniach dotyczących kul o większej średnicy (tj. 30 mm - Rys. 36). Poszukiwania markera procesu miały na celu również określenie jego granicy stosowalności. W wyniku testów określono górną temperaturę (360°C wynikającą z Rys. 22), dla której stwierdzono, rozkładu formaldehydu. Średnia temperatura ścianki kuli 360°C odpowiadała pracy reaktora z maksymalną zmierzoną temperaturą wewnątrz komory toryfikacji wynoszącą 440°C. W tym miejscu należy jednak zaznaczyć, że testy były przeprowadzane w skali laboratoryjnej w środowisku obojętnym. W rzeczywistej skali reaktory często pracują w warunkach z udziałem do kilku procent tlenu, co może obniżyć zakres temperaturowej stosowalności formaldehydu.

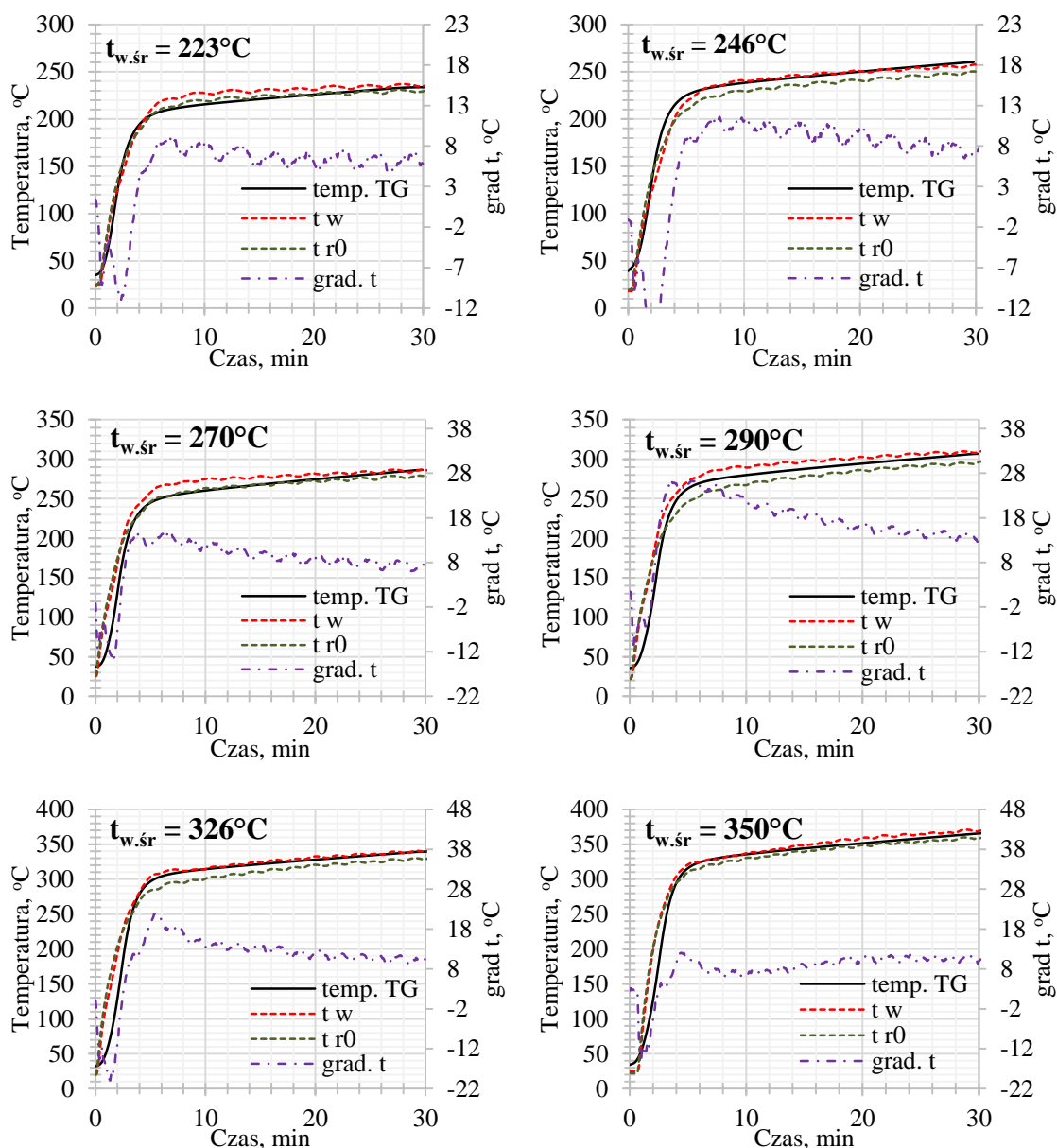


Rys. 23 Wartości średnich stężeń formaldehydu w zależności od średniej temperatury ścianki kuli.

### **Określenie efektywnej temperatur toryfikacji w przypadku małych cząstek.**

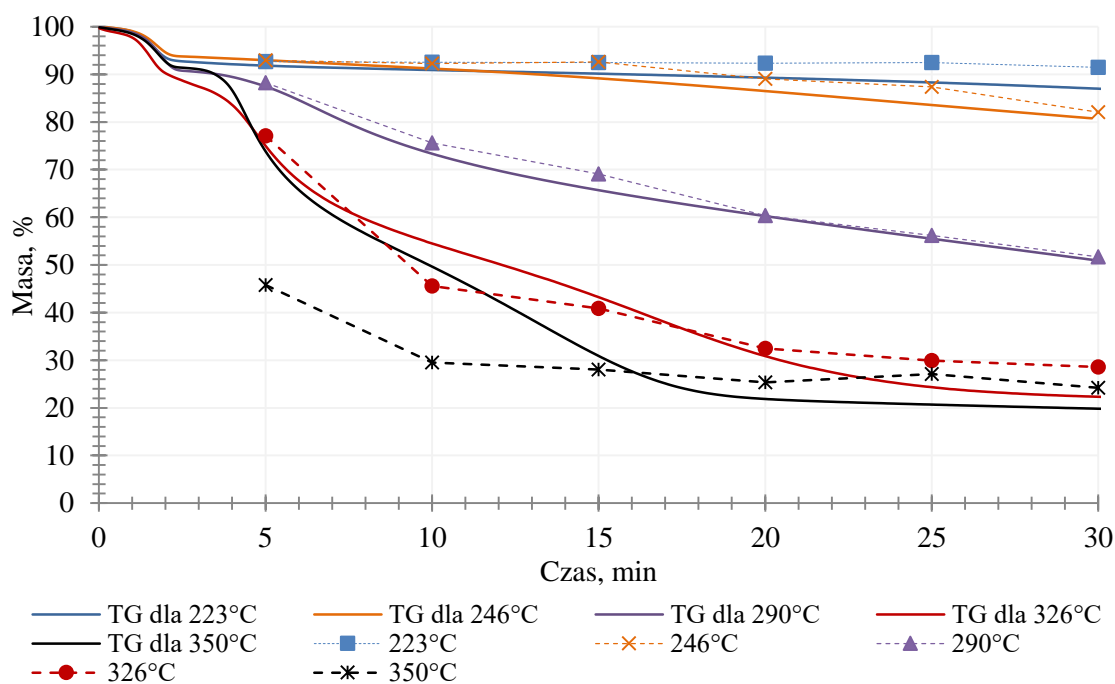
Celem badań rozkładu temperatur wewnątrz cząsteczki było określenie gradientów temperatury oraz ich wpływu na rozkład termiczny biomasy. W badaniach sprawdzono w jakim przedziale temperaturowym można stosować zamiennie technikę termogravimetryczną (TG) do badań nad toryfikacją. W tym celu należało wykonać precyzyjny pomiar temperatury oraz ubytku masy dla każdej próbki. Następnie próbowano odwzorować średni profil temperaturowy z eksperymentu na TG, aby finalnie porównać ubytki masy i skonfrontować je z bilansem masowym pochodzącym z testów na SRP.

Rys. 24 przedstawia temperatury zmierzone w czasie trwania eksperymentu (linie przerywane) oraz profil temperaturowy uzyskany dzięki odpowiedniemu programowi na TG (linia ciągła). Największe różnice w temperaturach pomiędzy TG a eksperymentem przypadają na początek procesu (2-ga minuta), kiedy to prędkość przyrostu była znacznie większa w przypadku reaktora SRP. Po 5 minutach gwałtownego ogrzewania temperatura zaczyna się stabilizować i wskazanie z TG mieści się w przedziale pomiędzy temperaturą ścianki ( $t_w$ ), a temperaturą środka próbki ( $t_{r0}$ ). Temperatura na ściance jest w każdym przypadku większa niż temperatura w środku próbki. Dla tego rozmiaru cząsteczki paliwa (średnica 12 mm) nie zauważalny jest efekt egzotermiczny występujący w większych próbkach (Rys. 30).



Rys. 24 Rozkład temperatur wewnątrz kuli oraz temperatura z TG;  
temp. TG – profil temperaturowy z TG, t w – temperatura ścianki, t r0 – temperatura środka,  
grad. t – różnica pomiędzy temperaturą ścianki i temperaturą środka.

Po określeniu odpowiednich programów temperaturowych na TG (Rys. 24), które odzwierciedlały rzeczywiste średnie temperatury wewnątrz cząsteczki paliwa torfikowanego w SRP, przeprowadzono walidację ubytków masy otrzymanych z TG (Rys. 25). Wyniki potwierdzają dużą jakość odwzorowania warunków rzeczywistych w skali TG w przypadku torfikacji, cząsteczki paliwa (średnica 12 mm), do średniej temperatury ścianki  $326^\circ\text{C}$  włącznie. Dla większych temperatur szybkość ubytku masy dla stosunkowo dużej 12mm kulki była znacząco większa niż w przypadku cząstki torfikowanej na TG. Uzyskano w ten sposób porównanie kinetyki pozornej (pochodzącej z reaktora SRP) z kinetyką rzeczywistą (z TG). Z danych przedstawionych na Rys. 25 wynika, że przypadki niskotemperaturowej torfikacji próbki o średnicy 12 mm zachodzą zgodnie z prawami chemicznego rozkładu substancji składowych próbki, natomiast dla wyższych temperatur zjawiska fizyczne zaczynają odgrywać ważną rolę w procesach dekompozycji.



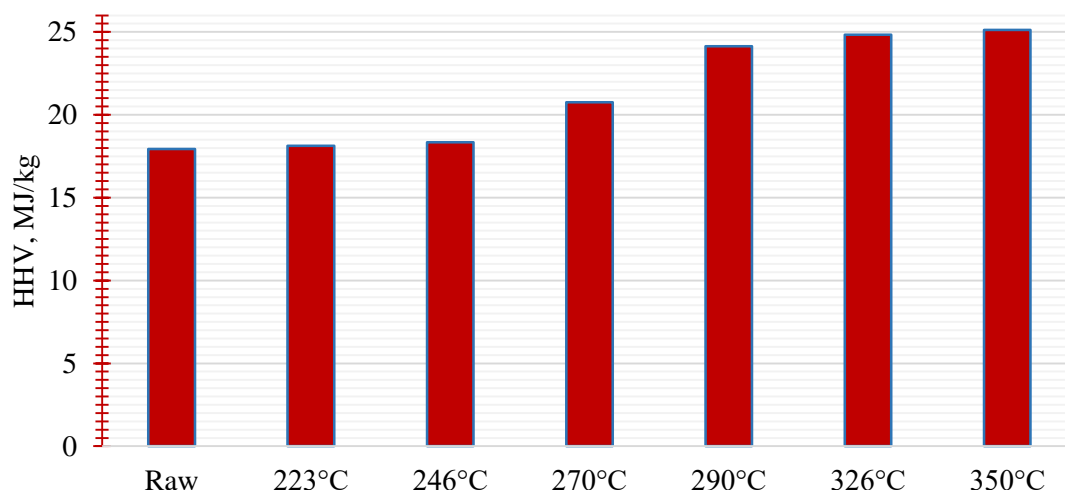
Rys. 25 Porównanie ubytków masy podczas toryfikacji 12 mm kul w SPR z ubytkami otrzymanymi z TG dla tych samych warunków temperaturowych (Rys. 24).

#### 4.2.2. Modelowa kula duża (30 mm)

Podstawowa charakterystyka paliw (Tabela 11) wykazała, że otrzymane wyniki są jakościowo zgodne z danymi opublikowanymi w literaturze. Wyraźnie można zaobserwować, że wzrost temperatury toryfikacji skutkowało spadkiem zawartości substancji lotnych, wzrostem zawartości węgla i zmniejszeniem zawartości tlenu w produkcie stałym. Efektem wspomnianych zmian było zwiększenie ciepła spalania wraz ze wzrostem temperatury procesu (Rys. 26). Wyniki te potwierdzają obserwacje pochodzące z toryfikacji drewna, opisywane w wielu różnych pracach badawczych [179], [185], [241]–[248].

Tabela 11 Analiza techniczna i elementarna paliwa surowego (Raw) oraz toryfikatów w zależności od temperatury toryfikacji.

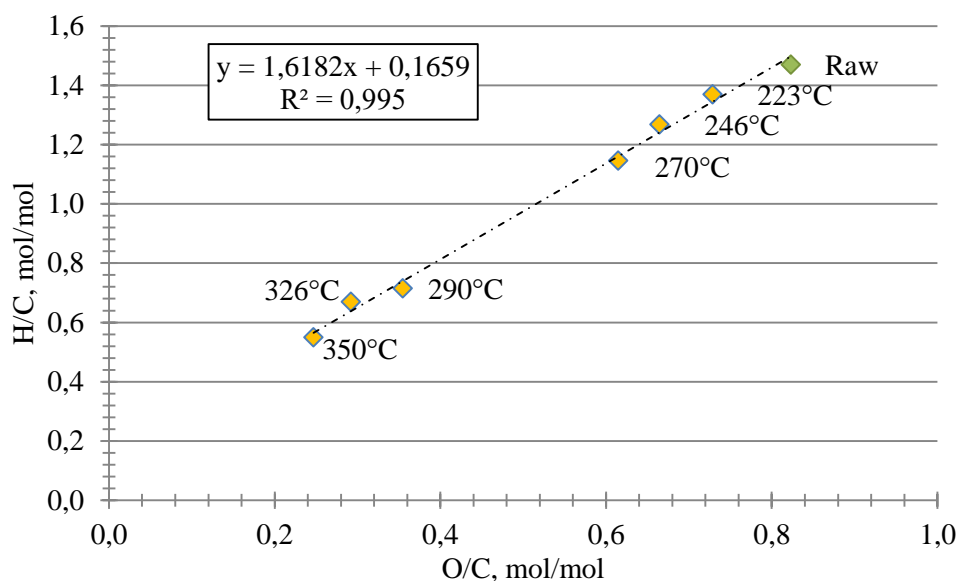
Analiza techniczna (% masowy, stan suchy)							
Temperatura	Raw	223°C	246°C	270°C	290°C	326°C	350°C
VM	80.2	79.2	78.0	65.3	47.8	43.8	42.2
FC	19.5	20.5	21.6	33.9	51.1	54.7	56.2
Ash	0.3	0.34	0.41	0.83	1.09	1.47	1.63
Analiza elementarna (% masowy, stan suchy)							
Temperatura	Raw	223°C	246°C	270°C	290°C	326°C	350°C
C	44.5	47.3	49.5	51.3	64.1	67.7	71.1
H	5.45	5.4	5.23	4.9	3.82	3.78	3.26
N	0.43	0.43	0.41	0.38	0.3	0.3	0.26
S	0.47	0.58	0.58	0.54	0.39	0.38	0.35
O	48.9	46.0	43.9	42.1	30.3	26.4	23.4



Rys. 26 Wartości ciepła spalania surowej biomasy (Raw) oraz toryfikatów w zależności od temperatury toryfikacji.

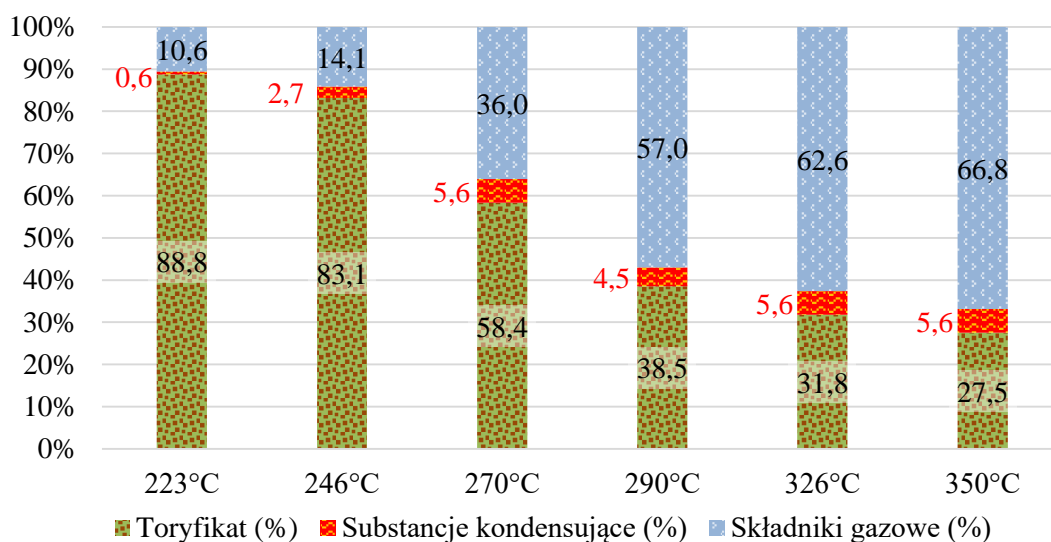
Obserwując wyniki analizy technicznej i elementarnej (Tabela 11 i Rys. 26) można zauważyć, że największe zmiany zachodzą dla temperatur pomiędzy 246 a 290°C. Poniżej tej temperatury zmiany są ledwo widoczne, a powyżej 290°C różnica w prędkościach zmian wydajności masowej i energetycznej przestaje być znacząca. Wraz ze wzrostem temperatury reaktora zawartość tlenu malała. Podobne obserwacje poczynili Gucho i in. [248], gdzie toryfikowano małe zrębki drewna bukowego (wielkość cząstek 1 – 4 mm) w reaktorze fluidalnym w temperaturze złoża 300 °C przez okres 30 minut. Otrzymany w ten sposób toryfikat charakteryzował się zawartością węgla na poziomie 51,7% [248]. Dla porównania Yan i in. [244] uzyskali 54,8% zawartości węgla w toryfikacie podczas testów przeprowadzonych w temperaturze 300°C. Jednak w tym przypadku toryfikowano inny gatunek drewna (sosna Loblolly), a test trwał 80 minut [244].

Obserwacja zmian stosunków H/C w funkcji O/C na wykresie Van Krevelena (Rys. 27), prowadzi do wniosku o liniowej zależności zmian podstawowych pierwiastków paliwa (C, H i O) wraz z temperaturą procesu. Równanie regresji liniowej opisujące te zmiany przedstawiono na Rys. 27, wraz ze współczynnikiem  $R^2$  będącym miarą jakości dopasowania. Podobną zależność liniową  $H/C(\text{temp.}_i) = f \{O/C(\text{temp.}_i)\}$  otrzymano dla kul o średnicy 12 mm (Rys. 21).



Rys. 27 Wykres Van Krevelena dla biomasy surowej (Raw) i toryfikowanej.

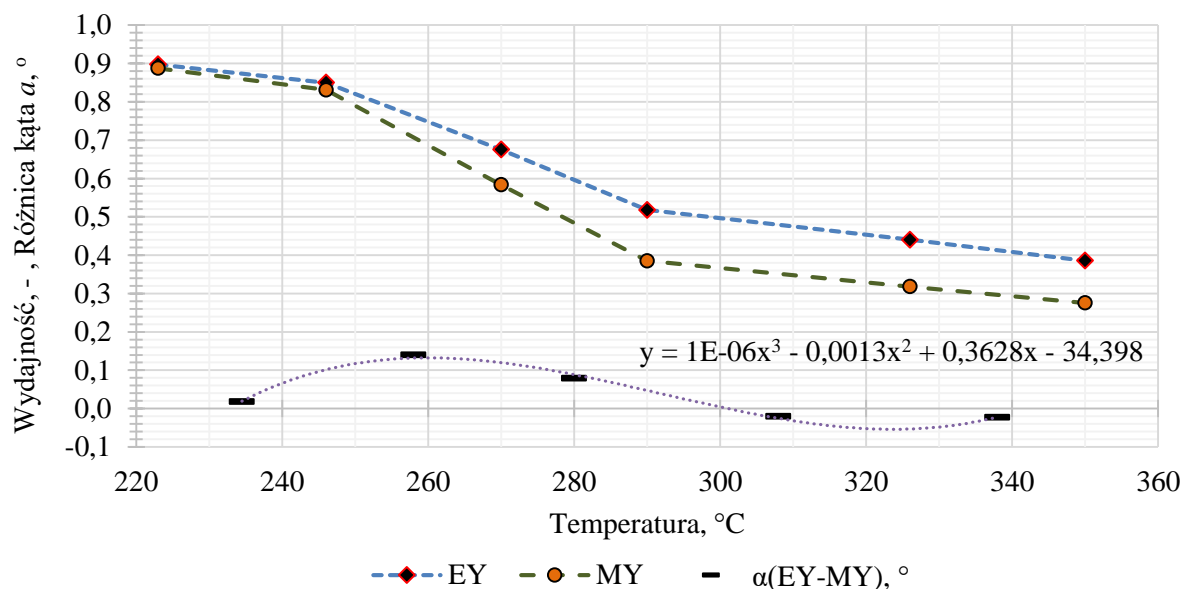
Wyniki ilościowe produktów toryfikacji (Rys. 28) wskazują, że zawartość kondensujących się smół, wytworzonych podczas eksperymentów, odnotowywała umiarkowany wzrost do wartości 5,6% dla temperatury reaktora 270°C po czym zatrzymała się na stałym poziomie, gdzie dalsze podnoszenie temperatury nie skutkowało wzrostem udziałów substancji smolistych.



Rys. 28 Rozkład udziału produktów w zależności od temperatury toryfikacji.

Porównanie dynamiki zmian stosunków wydajności masowej i energetycznej wykonano za pomocą analizy kąta nachylenia poszczególnych odcinków łączących punkty pomiarowe. Dla każdego z tych odcinków wyznaczono kąt nachylenia do osi x a następnie policzono ich różnice  $\{a(EY-MY)\}$ . W ten sposób powstały punkty, przez które poprowadzono wielomian 3-go stopnia (Rys. 29). Z analizy przebiegu wielomianu można wnioskować do jakich temperatur proces toryfikacji wykazuje cechę pożądaną w postaci szybszej utraty masy niż energii. W tym konkretnym przypadku była to temperatura w okolicach 300°C. Wydajność masowa, uzyskana podczas badań toryfikacji cząstek kulistych (Rys. 29), różniła się z wynikami podanymi dla drewna bukowego przez

Gucho i in. [248]. Wykazali oni wydajność masową ok. 0,5 dla toryfikacji w 300°C przez 30 minut, natomiast w prezentowanym przypadku przewidywane wydajność masowa dla 300°C wynosiła 0,38. Uzyskaną różnicę można wytłumaczyć wpływem rozkładu temperatury zarówno w reaktorze jak i samej cząstce (Rys. 30), spowodowanym ograniczeniami wymiany ciepła.

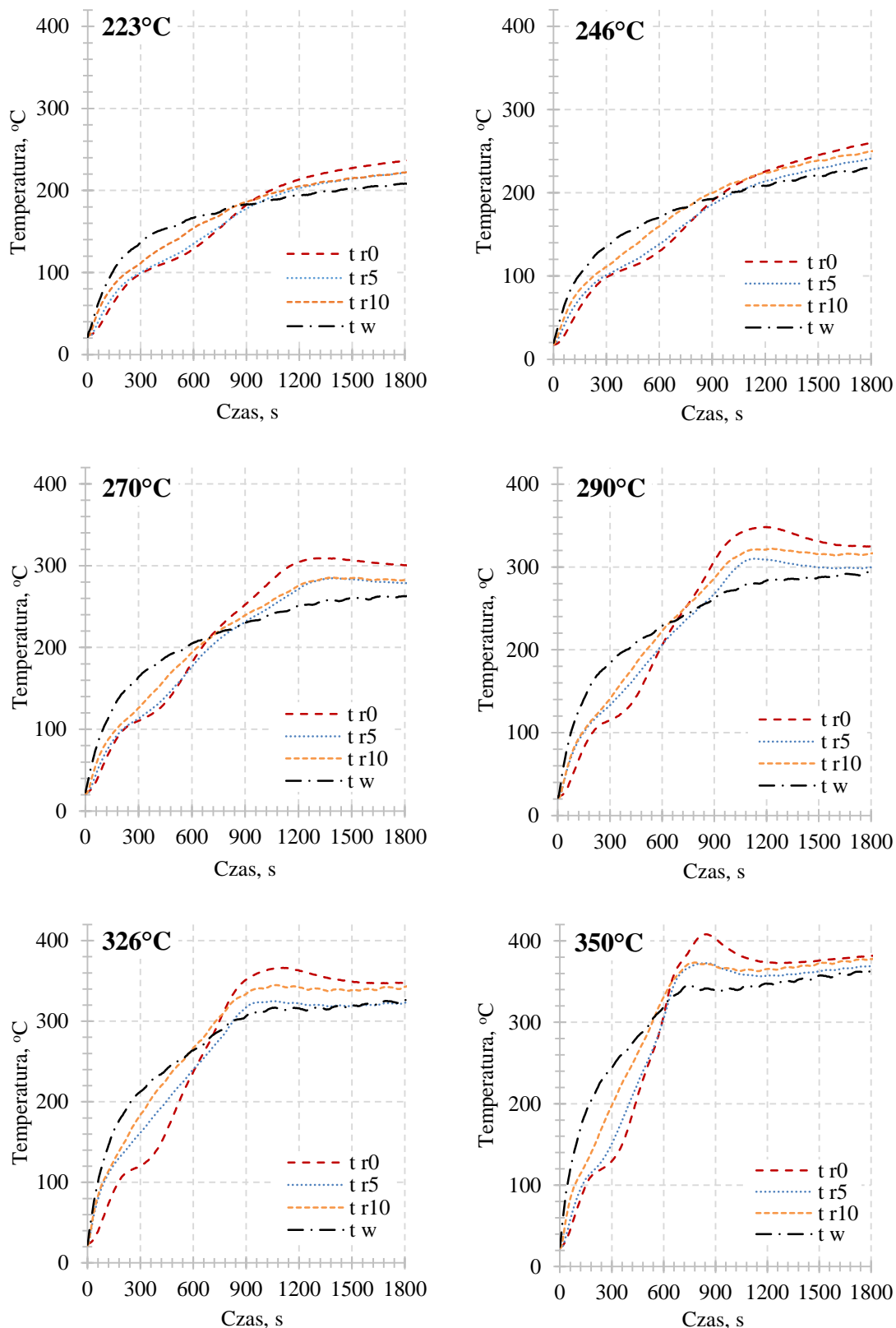


Rys. 29 Wydajność masowa (MY) i energetyczna (EY) oraz różnica w kątach nachylenia odcinków łączących odpowiednie punkty temperaturowe  $\{\alpha(EY-MY)\}$ .

### Rozkład temperatur wewnątrz kuli o średnicy 30 mm.

Dokładna analiza Rys. 30 daje jasny obraz dotyczący gradientów temperatury w samej cząstce, co jest wyraźnym dowodem na to, że cząstki nie można uznawać za „bezgradientową” (*ang. thermally thin*). Nawet dla temperatury 223°C różnica między temperaturą ścianki a temperaturą środka cząstki w pewnym momencie była bliska 50°C. Różnice te przypisuje się przewodności cieplnej w samej cząstce, a także sposobie przenoszenia ciepła z reaktora do cząstki. Wydaje się, że w tym przypadku istotną rolę odegrał mechanizm promieniowania ściany reaktora, w której mierzono temperaturę. Wpływ wymiany ciepła na drodze konwekcji uznaje się za mniej istotny z uwagi na stosunkowo duży przepływ azotu (250 l/h). Wynika to z faktu, że takie ilości azotu przepływały przez całą długość reaktora tylko przez krótki czas, gdy wprowadzano próbkę i otwierano front reaktora. Po włożeniu próbki front reaktora był zamknięty i wydaje się rozsądnym założenie, że znaczna część azotu mogła przedostać się bezpośrednio do wylotu gazu (Rys. 12). Dodatkowo zaraz za wejściem króćca, którym podawano azot zamontowano przeszkodę, aby uniknąć nierównomiernej toryfikacji cząstki po bokach skierowanych do przodu i tyłu reaktora.

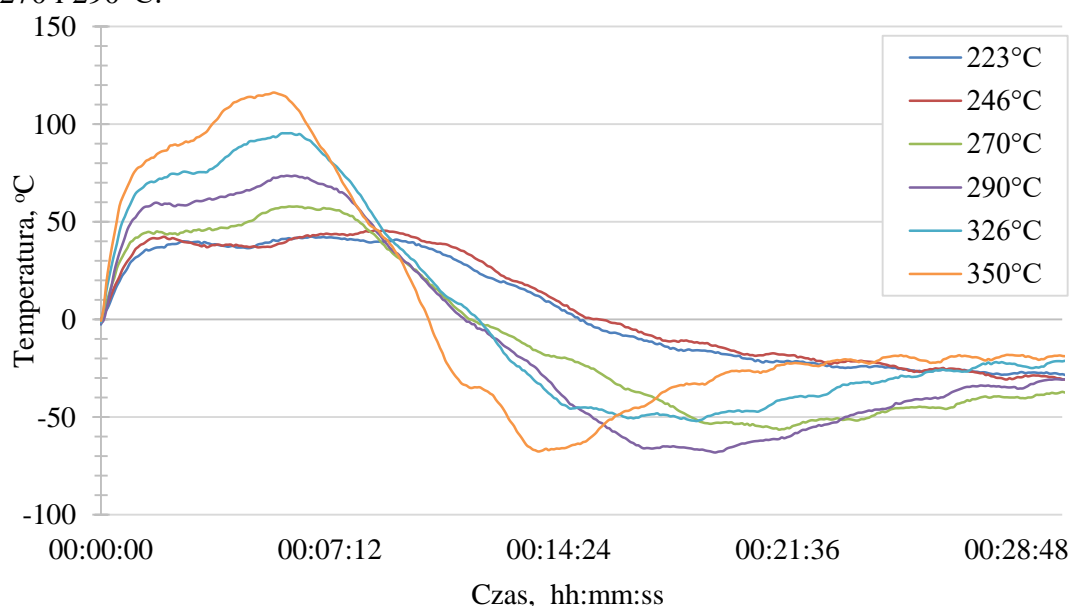




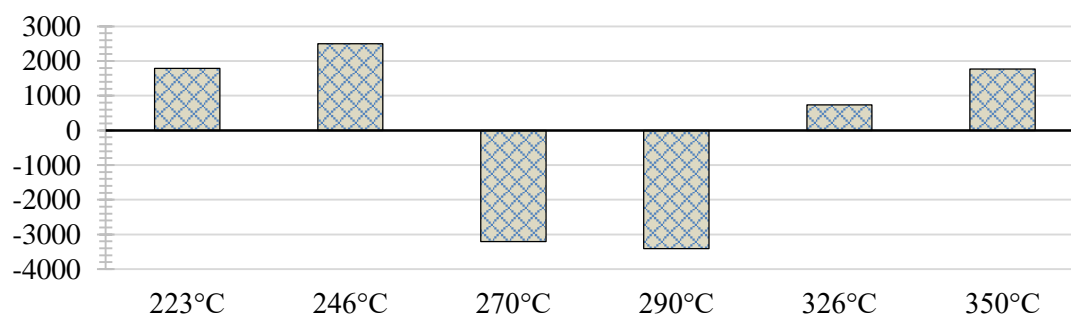
Rys. 30 Rozkład rzeczywistych temperatur wewnątrz drewnianej kuli. Temperatury mierzono w różnych odległościach od środka próbki: t r0 - temperatura środka, t r5 - temperatura 5 mm od środka, t r10 - temperatura 10 mm od środka, t w - temperatura na ścianie kuli.

Analizując przebiegi temperaturowe po czasie można zauważyć, że dla niższych temperatur reaktora tj. 223 i 246°C (Rys. 30) temperatury do samego końca nie uzyskiwały poziomu stabilizacji. We wszystkich badanych przypadkach wyraźnie zaobserwowano charakterystyczny punkt krzyżowania się temperatury ścianki z temperaturą środka próbki. Poczynając od tego punktu praktycznie do końca procesu temperatura ścianki charakteryzowała się najmniejszą wartością spośród wszystkich mierzonych temperatur. Podobne wyniki przedstawione zostały w pracy [249], gdzie również badano pojedynczą drewnianą cząstkę paliwa o średnicy 25,4 mm oraz gradient temperatury występujący w jej wnętrzu. Wyniki prezentowane w pracy [250] dotyczyły temperatur z przedziału 365 - 606°C, tak więc wyniki przedstawione w niniejszej pracy są poniekąd kontynuacją mającą na celu rozszerzenie istniejącego modelu pirolizy dla zakresu temperaturowego odpowiedzialnego za toryfikację.

Różnice ilościowe pomiędzy temperaturą ścianki i środka próbki w czasie trwania eksperymentu przedstawiono na Rys. 31. Na wykresie tym widać charakterystyczne miejsce (punkt przecięcia z osią x) ukazujące po jakim czasie reakcje egzotermiczne zaczynają dominować nad endotermicznymi. Całkując pola pod wykresami z Rys. 31, otrzymano wartości pozwalające przeprowadzić analizę porównawczą obu procesów (Rys. 32). Z otrzymanych wyników można wnioskować, że najkorzystniejszymi warunkami toryfikacji pod względem energetycznym są w tym przypadku temperatury 270 i 290°C.



Rys. 31 Gradienty temperatury występujący pomiędzy ścianką a środkiem kuli w zależności od temperatury toryfikacji.

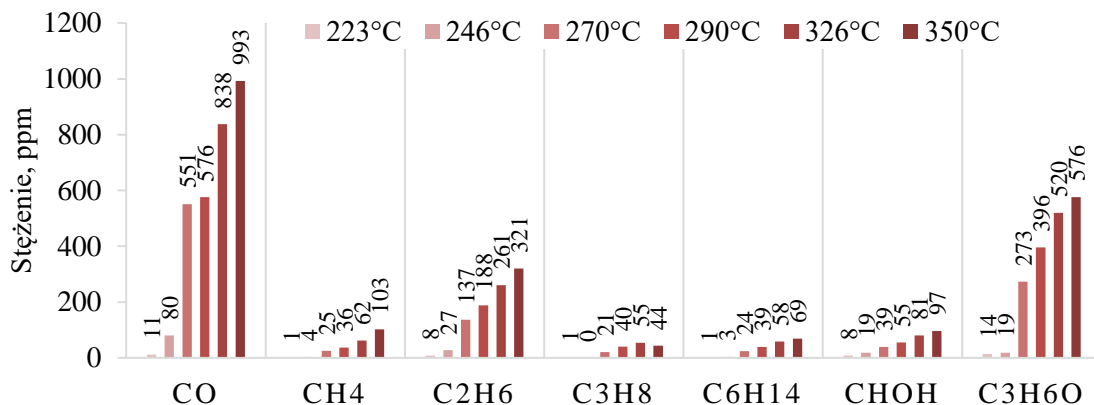


Rys. 32 Wartość całki gradientu temperatury ( $T_w - T_0$ ) po czasie w zależności od temperatury toryfikacji (°C·s).

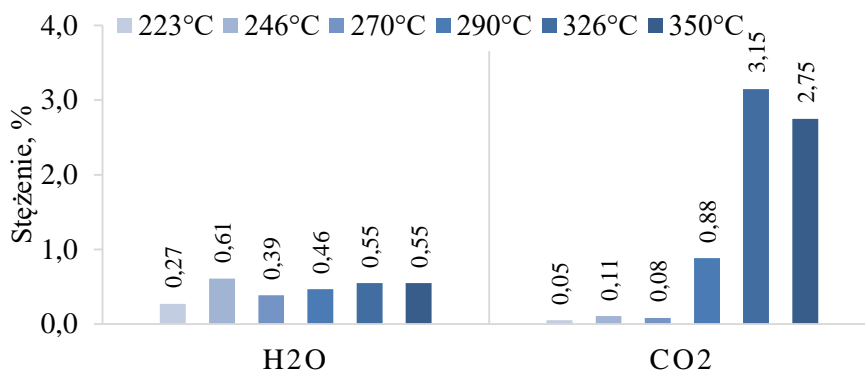
Zaobserwowany wzrost temperatury środka cząstki ponad temperaturę ścianki można było w pewnym stopniu przewidzieć dzięki pracom modelowym Batesa i Ghoniema [251], skupiającym się na cylindrycznej cząsteczce drewna. Stworzyli oni model oparty na wynikach eksperymentalnych przedstawionych przez van der Stelta [252]. W ich badaniach stwierdzono, że wartość wspomnianej różnicy temperatur (nazywanej przeregulowaniem) jest funkcją przewodnictwa, wielkości cząstek i średniej szybkości wydzielania ciepła [251]. Wyniki prezentowane w niniejszej pracy jednoznacznie wskazują, że w przypadku cząstek kulistych o znacznych rozmiarach reakcje egzotermiczne mogą zachodzić dla stosunkowo niskich temperatur. Jest to zgodne z opublikowanymi źródłami literaturowymi, które wspominają, że w pewnym momencie rozkład termiczny materiału lignocelulozowego może stać się egzotermiczny [253]. Fagnas i in. [254] donosili o silnych efektach egzotermicznych w przypadku toryfikacji wiórów świerkowych i bambusowych w temperaturach od 270 do 290°C, co niemal idealnie potwierdzają prezentowane wyniki badań (Rys. 32). W przypadku badań [254] toryfikowano miękkie drewno iglaste – świerk, natomiast tutaj badano twarde drewno liściaste - buk. Na tej podstawie wnioskować można, że gatunek toryfikowanego drewna jest sprawą drugorzędna, przynajmniej jeśli chodzi o występowanie efektu egzotermicznego. Istotną różnicą we wspomnianych badaniach była toryfikacja biomasy z większą wilgotnością wynoszącą odpowiednio 11,5 i 12,9% dla drewna świerkowego i bambusowego [254]. Dla odmiany kule z drewna bukowego użyte w eksperymencie były suche. W związku z tym nasuwa się wniosek, że endotermiczne parowanie związanej wilgoci (szczególnie widoczne na Rys. 31 po pierwszej fazie wzrostu, gdy gradient się chwilowo stabilizuje oraz na Rys. 30 jako temperatura środka próbki, która w okolicach 300 s ma tendencję do wypłaszczania się) opóźnia czas niezbędny do osiągnięcia punktu, w którym reakcje egzotermiczne zaczynają odgrywać wiodącą rolę w procesie rozkładu termicznego. Ponadto uzyskane wyniki zdają się potwierdzać, że wyższe temperatury procesu zwiększają wrażliwość toryfikacji zarówno na wielkość cząstek, jak i zawartość wilgoci, co może być niezwykle istotne w kontekście ucieczki termicznej takiej instalacji [255]

### ***Analiza produktów gazowych***

Wykonanie eksperymentu z pominięciem standardowo wykorzystywanych płuczek wypełnionych wodą i/lub izopropanolem zabezpieczających aparaturę przed zniszczeniem pozwoliło otrzymać bardzo dokładne wyniki pomiaru gazu. Zamiast tego zastosowano specjalnie zaprojektowaną długą węzownicę umieszczoną w oleju termalnym w temperaturze -8°C. Zabieg ten umożliwił rejestrację wielu związków bez obawy o zakłamania wynikające z rozpuszczalności gazów we wspomnianych rozpuszczalnikach. Było to szczególnie istotne ze względu na bardzo małą wagę próbki, a co za tym idzie również i niewielkie emisje gazów rejestrowane podczas eksperymentu. Wartości średnie głównych związków gazowych uzyskane z całego eksperymentu przedstawiono na Rys. 33 i Rys. 34. Z analizy składników gazowych wynika, że standardowo dla toryfikacji najwyższy udział przypadł parze wodnej oraz CO<sub>2</sub> (Rys. 34). Wraz ze wzrostem temperatury procesu wzrastają udziały innych gazów (gównie CO). Co ciekawe jedynym związkiem, który charakteryzuje się rosnącą w sposób liniowy zmianą stężeń wraz z temperaturą toryfikacji jest formaldehyd (CHOH - Rys. 33), dlatego też temu związkowi poświęcono szczególną uwagę.

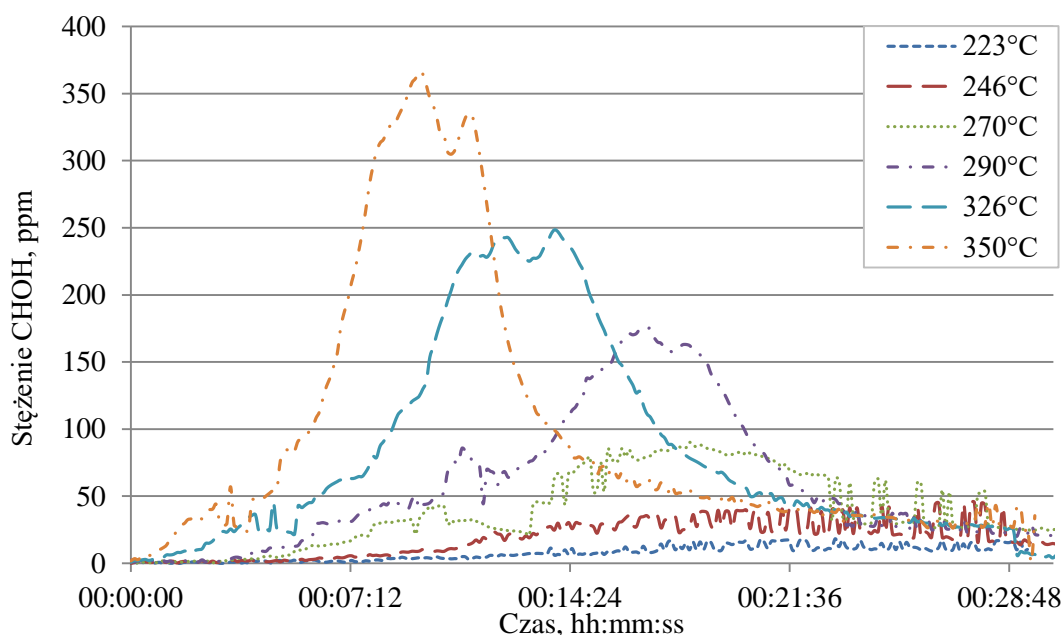


Rys. 33 Średnie stężenia mniejszościowych związków gazowych wydzielanych podczas testów toryfikacji przeprowadzonych w różnych temperaturach.



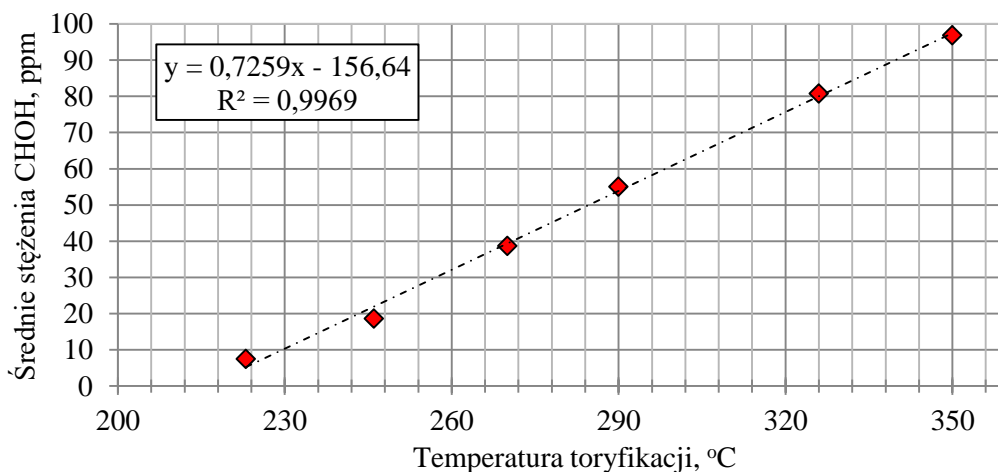
Rys. 34 Średnie stężenia większościowych związków wydzielanych podczas testów toryfikacji przeprowadzonych dla w różnych temperaturach.

Rys. 35 przedstawia przebiegi stężeń formaldehydu zarejestrowane podczas eksperymentów z różnymi temperaturami procesu. Wyniki pokazują w jakim tempie wydzieliał się formaldehyd oraz jak przesunęły się szczytowe stężenia tego związku. Wraz ze wzrostem temperatury reaktora zmniejszał się czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnych emisji (Rys. 35). Ponadto zaobserwowano, że całkowita ilość uwolnionego formaldehydu, obliczona poprzez scałkowanie krzywej stężenia, jest również zależna od temperatury, tj. wyższa temperatura reaktora skutkowałą większą całkowitą ilością CHOH uwolnionego podczas eksperymentu. Na podstawie poczynionych obserwacji zasadne było porównanie odpowiednich stężeń w postaci wartości średnich (Rys. 36).



Rys. 35 Przebiegi stężeń formaldehydu podczas eksperymentów w różnych temperaturach torfikacji.

Obserwując średnie stężenia formaldehydu (Rys. 36) można zauważyć liniową zależność z temperaturą reaktora. Zależność tą opisuje funkcja regresji liniowej  $y = 0,7259x - 157$ , której dokładność w tym przypadku to  $R^2 = 0,997$ . Otrzymane wyniki są zgodne z pracą [256], w której torfikowano ten sam gatunek drewna (buk) w temperaturach od 220 do 300°C. W pracy można znaleźć udziały formaldehydu w stosunku do całkowitej masy produktów ubocznych. Wyniki wspomnianej pracy wskazują na możliwość istnienia korelacji liniowej natomiast jej nie dowodzą.



Rys. 36 Wartości średnich stężeń formaldehydu dla różnych temperatur torfikacji.

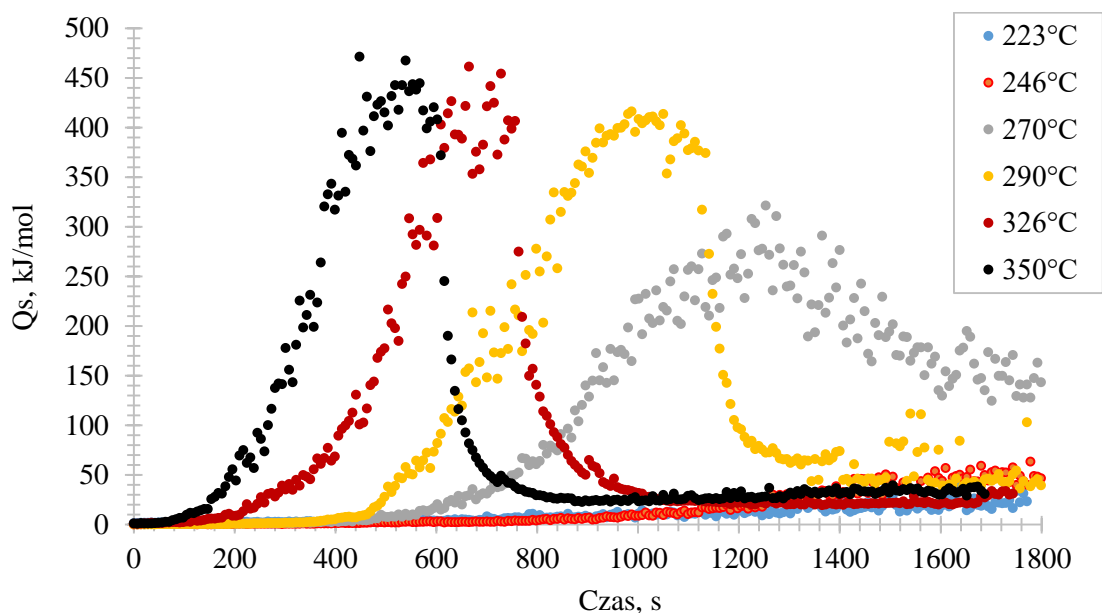
Porównanie wyników prezentowanych na wykresie Van Krevelena i średnich stężeń formaldehydu (Rys. 27 i Rys. 36) prowadzi do wniosku, że związek ten może być stosowany jako cecha charakterystyczna (marker) wykorzystywana do automatyzacji procesu. Do tej pory kontrola jakości torfikatów opiera się wyłącznie na czasochłonnych badaniach laboratoryjnych. Z prezentowanych badań wynika, że istnieje współzależność między produktem głównym (torfikatem), a produktem ubocznym (torgazem).

Wyprowadzenie takiej zależności pomiędzy dwiema funkcjami liniowymi jest stosunkowo proste, nie należy jednak zapominać o kalibracji urządzenia i testach stanowiskowych, gdyż istnieje wiele zmiennych mających znaczący wpływ na otrzymywane wyniki. Biorąc pod uwagę, że powstawanie obu produktów jest konsekwencją rozkładu pierwotnego surowca, prawidłowe oszacowanie czasu przebywania, warunków wymiany ciepła, rzeczywistych temperatur toryfikacji oraz prawidłowy pomiar chwilowych wartości stężeń formaldehydu wydają się być kluczowe do osiągnięcia celu, którym jest szybka predykcja podstawowych parametrów toryfikatu.

Rozważając dużą liczbę istniejących czujników, które są obecnie używane do różnych zastosowań środowiskowych [257] wydaje się, że piętą Achillesową tego typu badań będzie poprawny pomiar parametrów często niejednorodnych paliw. Do innych czynników zaburzających stabilność formaldehydu zalicza się oczywiście temperaturę [258] oraz związki konkurencyjne. Jednym z takich związków może być na przykład amoniak, który przyczynia się do oligomeryzacji [259]. O ile związek ten nie został wykryty w żadnych z prezentowanych badań z udziałem paliw lignocelulozowych, to problem niewątpliwie zaczyna się pojawiać w przypadku toryfikacji osadów ściekowych [260].

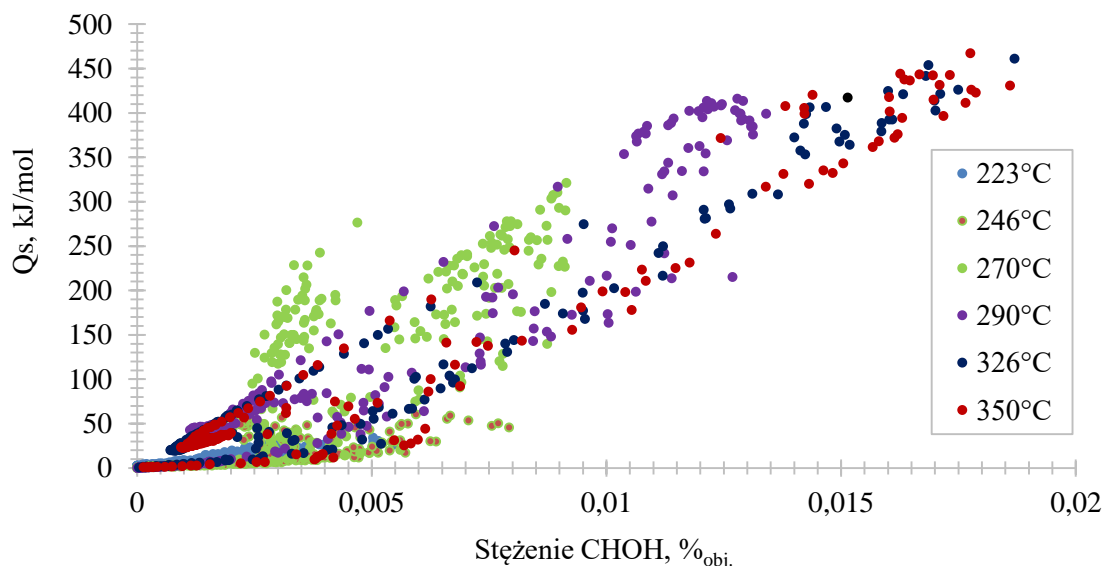
#### ***Zastosowanie sztucznych sieci neuronowych do śledzenia zmian kaloryczności torgazu za pomocą formaldehydu.***

Otrzymanie prostej zależności pomiędzy produktem stałym a formaldehydem dało początek do rozważań na temat analizy jakości torgazu. Jednym z podstawowych parametrów świadczących o termicznej przydatności gazu jest jego ciepło spalania. Aby oszacować ilość energii zgromadzonej w wydzielającym się gazie policzono ciepło spalania torgazu będącej mieszaniną związków palnych o zróżnicowanych udziałach, wyniki obliczeń przedstawiono na Rys. 37. Z przeprowadzonych badań wynika niewielka kaloryczność torgazu, która zmienia się z czasem oraz temperaturą eksperymentu. Dla najniższych temperatur toryfikacji (223 i 246°C) kaloryczność gazu wydaje się mieścić w granicy błędu detekcji. Ten przedział temperaturowy toryfikacji powinno się rozważać bardziej w kategoriach wysokotemperaturowego suszenia niż powolnej formy pirolizy będącej w stanie dostarczyć palnych składników gazowych. Po przekroczeniu temperatury 270°C a skończywszy na 350°C kaloryczność gazu staje się zauważalna, choć w dalszym ciągu niewielka. To co rzuca się w oczy to oczywiście wzrost kaloryczności gazów wraz z temperaturą oraz wzrost intensywności wydzielanych gazów.

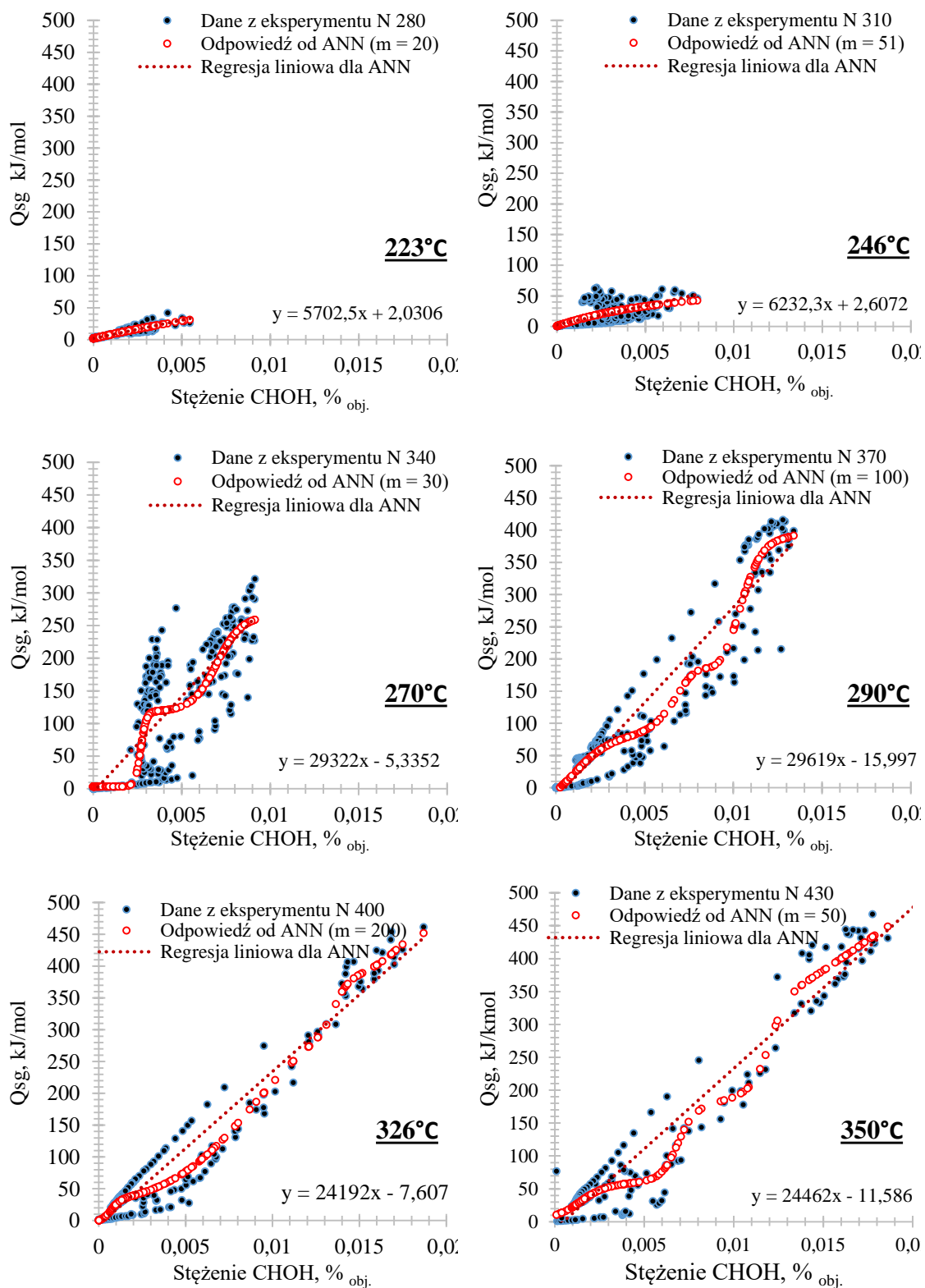


Rys. 37 Obliczeniowe ciepło spalania niekondensujących składników torgazu.

Połączenie kaloryczności gazu ze stężeniami formaldehydu dało interesujące rezultaty przedstawione na Rys. 38. Ze względu na bardzo dużą ilość danych oraz ich zmienną koncentrację trudno było na pierwszy rzut oka określić charakter zależności między nimi. Aby tego dokonać skorzystano z pomocy sztucznych sieci neuronowych (ANN), które pozwoliły w pierwszym kroku oczyścić chmurę punktów tworząc nowe, w pewnym sensie wartości średnie, składające się na krzywą regresji (Rys. 39).



Rys. 38 Obliczeniowe ciepło spalania niekondensujących składników torgazu w zależności od stężeń formaldehydu.



Rys. 39 Wykorzystanie sztucznych sieci neuronowych do określenia zależności pomiędzy objętościowym stężeniem formaldehydu a ciepłem spalania torgazu wydzielanym w różnych temperaturach reaktora.



Wyniki odpowiedzi od ANN pozwoliły zawęzić chmurę pomiarową do postaci krzywej (składającej się z wielu punktów). Wyrysowana na tej podstawie linia trendu daleka jest od linii prostej. Z matematycznego punktu widzenia oznacza to inne przebiegi czasowe wykresów:  $Q_{sg} = f(t)$  oraz  $[CHOH] = f(t)$ . Porównywanie wyników na podstawie takich krzywych jest niemożliwe, dlatego dla wartości zwróconych przez sieć została utworzona funkcja liniowa, której równania dla danych temperatur zapisano na Rys. 39. Porównywanie współczynników kierunkowych tych funkcji pozwala wysunąć dwa wnioski. Pierwszy jest taki, że począwszy od temperatury reaktora 270°C wszystkie współczynniki mają wartości powyżej 24 tys. Wyjątkiem są dwa pierwsze przypadki, których dane eksperymentalne zdają się być na granicy błędu z uwagi na bardzo małe odgazowanie w niskich temperaturach. Drugi wniosek to skokowa zmiana współczynnika  $a$  wraz z temperaturą. Wykresy można pogrupować w pary {223 i 246°C}, {270 i 290°C} oraz {326 i 350°C}, dla których wartości współczynników  $a$  są do siebie zbliżone i wynoszą odpowiednio: 6 000, 29 000 i 24 000 (Rys. 39). Na tym etapie ciężko jest sformułować wiarygodny jednoznaczny wniosek, natomiast istnieje pewna analogia do wyników prezentowanych na Rys. 32, w których wartość ekstremum osiągnęto podobnie jak w tym przypadku dla temperatur 270 i 290°C.

### ***Substancje kondensujące***

Podczas analizy substancji smolistych udało się zidentyfikować tylko 50% związków kondensujących rozpuszczonych w izopropanolu. Wszystkie zidentyfikowane związki przedstawiono w Tabeli 23 w załączniku B. Przedstawione wartości reprezentują obszar pod pikiem. W każdym przypadku pomiar powtórzono 3-krotnie, a prezentowane wartości są średnią z analizy jakościowej. W przypadku toryfikacji dla temperatury nastawy reaktora 280°C ilość zgromadzonego kondensatu była bardzo mała, z czego większość stanowiła woda, skutecznie utrudniając wykonanie analiz, dlatego zrezygnowano z przedstawienia wątpliwych jakościowo wyników. Należy zaznaczyć, że w przypadku bardziej złożonych związków (o większej masie cząsteczkowej) do danego widma masowego można było przypisać więcej niż jeden związek – w tabeli przedstawiono ten związek, któremu biblioteka (NIST-14) przypisała najwyższe prawdopodobieństwo. Analizując wykryte związki kondensujące obecne w torze trudno jest określić zależność opisującą sposób w jaki się zmieniają. Widać jednak wyraźnie, że podwyższona temperatura spowodowała obecność podstawionych związków cyklicznych i aromatycznych, które często zawierają w swojej strukturze tlen. Gdy temperatura mieściła się w zakresie 400 - 430°C, zaobserwowano znaczny udział związków takich jak: *2-Furanmethanol*; *1,3-Cyclopentanedione*; *Phenol, 2-methoxy-*; *Creosol*; *Maltol*; *Phenol, 2,6-dimethoxy-*; *1,2,4-trimethoxybenzene*; *Benzene i 1,2,3-trimethoxy-5-methyl*. Tego rodzaju związki są przedstawicielami smół pierwotnych i wtórnych, które są wytwarzane z biomasy celulozowej, hemicelulozy i ligniny w zakresie temperatur 400-500° [56].

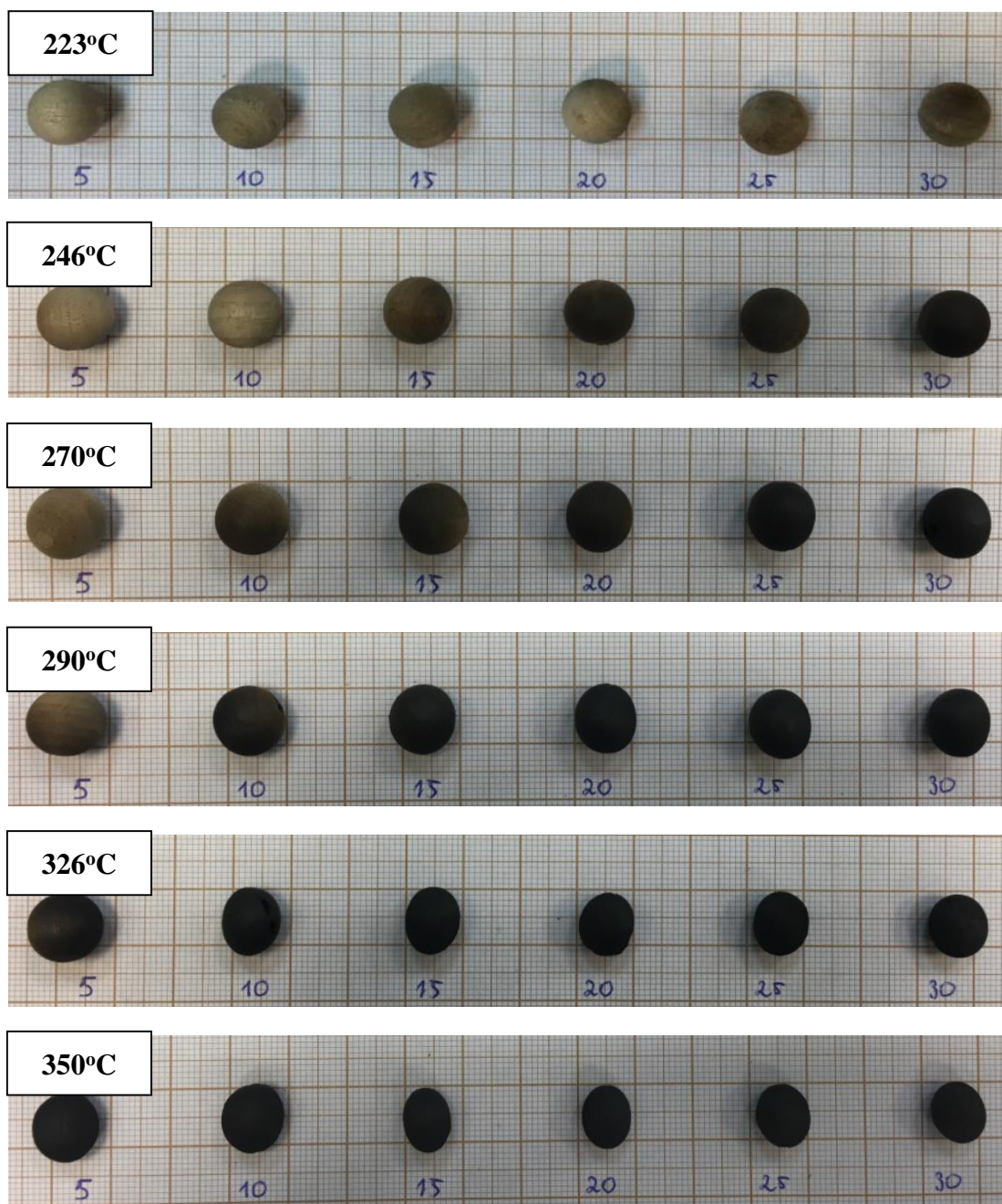
### ***Wpływ wielkości cząstki na parametry toryfikatu.***

Rozmiar cząstek jest jednym z ważnych parametrów toryfikacji biomasy głównie ze względu na jej słabą przewodność cieplną oraz powstający gradient temperatury, który wpływa na mechanizm powolnej pirolizy biomasy. Wiedza o tym w jaki sposób zmienia się rozmiar cząsteczki podczas toryfikacji jest istotna w momencie projektowania geometrii reaktora. W przypadku istniejących już reaktorów znajomość zmian objętości paliwa w czasie może być przydatna podczas testowania osiagów instalacji jak również podczas standardowej eksploatacji. Matematyczne modelowanie procesów toryfikacji wymaga uwzględnienia wielkości cząstki, najczęściej poprzez założenie stałego rozmiaru

paliwa w ciągu obliczeniowym [261] i [262], co jak dowodzą przedstawione poniżej wyniki nie koniecznie jest zgodne z przeprowadzonymi badaniami.

### **Zmiana koloru**

Podczas prażenia inicjowany jest rozkład hemicelulozy, który prowadzi do zmiany koloru biomasy w wyniku utraty wilgoci, dwutlenku węgla, kwasu octowego i fenoli. Powoduje to wzrost zawartości węgla związanego w biomacie. Rys. 40 przedstawia zmiany barwy próbek 12mm toryfikowanych w różnych warunkach temperaturowych z uwzględnieniem różnych czasów przebywania. Próbkę toryfikowaną przez 5 minut w temperaturze 223°C można potraktować jako wysuszoną próbkę surową (próbkę odniesienia). Z przedstawionych zdjęć wyraźnie widać oczywistą zmianę w kolorze próbek, gdy temperatura wzrastała lub/i gdy czas toryfikacji się wydłużał. Próbki poddane łagodnej toryfikacji (223 i 246°C dla 5 - 10 minut) zmieniły kolor z jasnobrązowego na brązowy, podczas gdy próbki poddane toryfikacji o średniej intensywności (246°C: 15-25 min i 270°C: 10-15 min) miały kolor ciemnobrązowy. W obu przypadkach widoczna jest zmiana koloru próbki przy nieistotnie małych zmianach kształtu próbki. Próbki poddane głębokiej toryfikacji (to znaczy wszystkie inne przypadki powyżej 10 minut), dały czarny produkt. W tym przypadku widoczna jest największa utrata wilgoci i substancji lotnych. Zmianę barwy biomasy można przypisać powstawaniu podczas toryfikacji grup wodorotlenowych, karbonylowych, metoksylo- wych i związków fenolowych. Zdolność tych związków, będących chromoforami, do pochłaniania padającego światła widzialnego przypisywana jest ciemnej barwie biomasy [48]. Powstawanie fenoli i aldehydów w przypadku toryfikacji o średniej intensywności (246°C) może być odpowiedzialne za charakterystyczną zmianę barwy koloru biomasy z jasnobrązowej do czarnej. Wynik ten jest zgodny z doniesieniami o poprawie właściwości paliwowych łuski ryżowej [263].

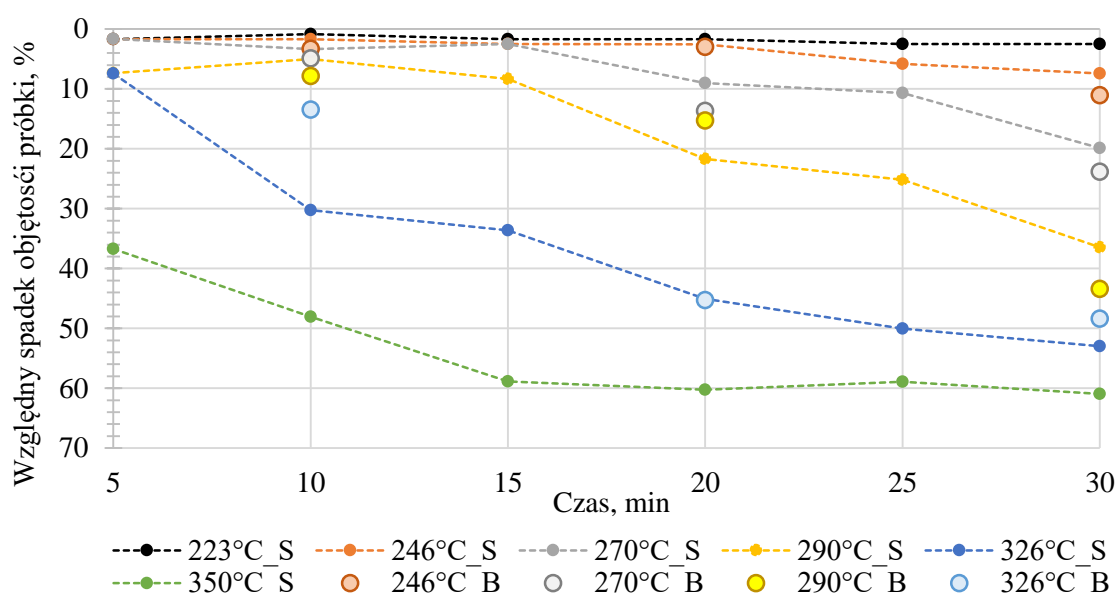


Rys. 40 Zmiana koloru oraz kształtu kulistej próbki drewna (12mm) w zależności od temperatury oraz czasu przebywania w komorze reaktora SRP.

### Zmiana objętości

Podczas torfikacji zaobserwowano spadek objętości cząsteczek paliwa wraz z temperaturą i czasem przebywania. Szybkość zmian była tym większa im większa temperatura reaktora, jednocześnie dla większych temperatur szybciej osiągnano stabilizację rozmiaru próbki (Rys. 41). Dla mniejszych cząsteczek paliwa po 30 minutach torfikacji w temperaturach: 223, 246, 270, 290, 326 i 350°C otrzymano odpowiadające im spadki objętości próbki na poziomie: 3, 7, 20, 36, 53 i 60%. W przypadku mniejszych kul i wyższych temperatur torfikacji (326 i 350°C) względny spadek objętości próbki po 15 minutach wynosił odpowiednio 33 i 59%. Dla temperatury 350°C po tym czasie nie zanotowano dalszych zmian objętości próbki. W przypadku niższych temperatur zmiany objętości próbki nie były tak dynamiczne i zaczynały się dopiero po 15 minucie. Do tego

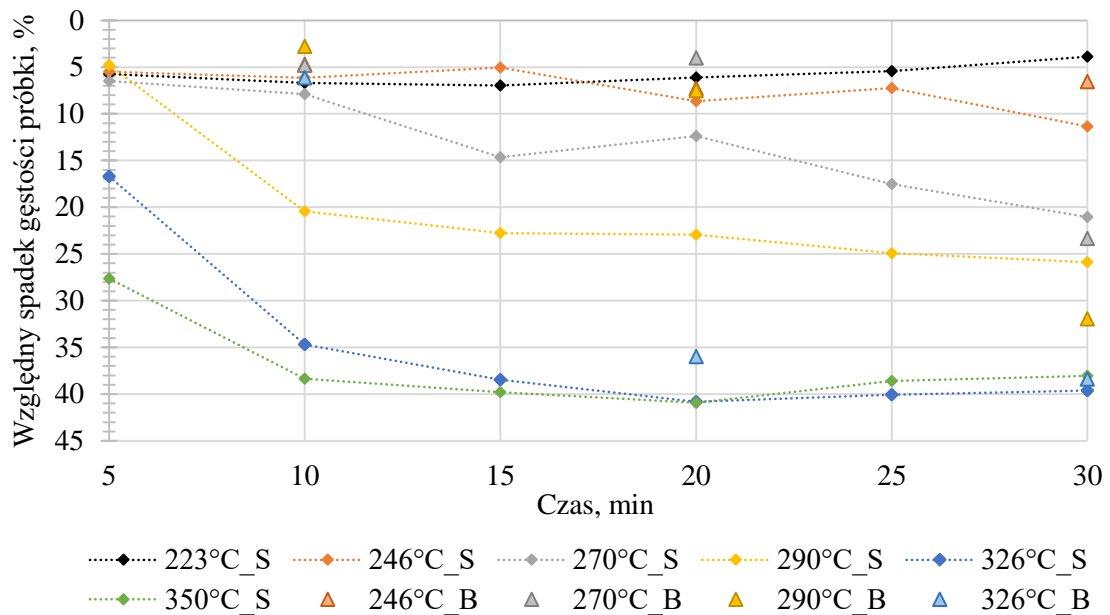
czasu niewielka utrata objętości powodowana była głównie procesem suszenia. Dla najmniejszej temperatury (223°C) zmiana kształtu od początku (5 minuta) do końca procesu utrzymywała się na stałym poziomie i wynosiła około 3%. Dla temperatur z przedziału 223 - 270°C, zmiany w objętości próbek małych i dużych były podobne przy czym kule większe traciły objętość szybciej niż małe. Zależność ta zmieniła się po osiągnięciu temperatury 290°C, a dla temperatury 326°C większe ubytki objętości przypadają kulom małym. Podobny trend zaobserwowano w przypadku badań bardzo małych frakcji drewna (0,25 – 0,5 mm i 0,5 – 1 mm) [264], gdzie redukcja objętości wraz z temperaturą była większa dla większych cząstek (0,5 – 1 mm). W opisywanym eksperymencie toryfikowano mieszaninę trocin w temperaturach 240, 270 i 300°C. Toryfikacja trwała 50 minut, a otrzymane spadki objętości próbek dla temperatury 300°C wynosiły odpowiednio: 20,3 i 28,2% dla frakcji: 0,25 – 0,5 i 0,5 – 1 mm [264].



Rys. 41 Względny spadek objętości cząsteczek paliwa (%) w zależności od średnicy, czasu i temperatury reaktora (S – kula o średnicy 12 mm, B – kula o średnicy 30 mm).

### Zmiana gęstości próbki

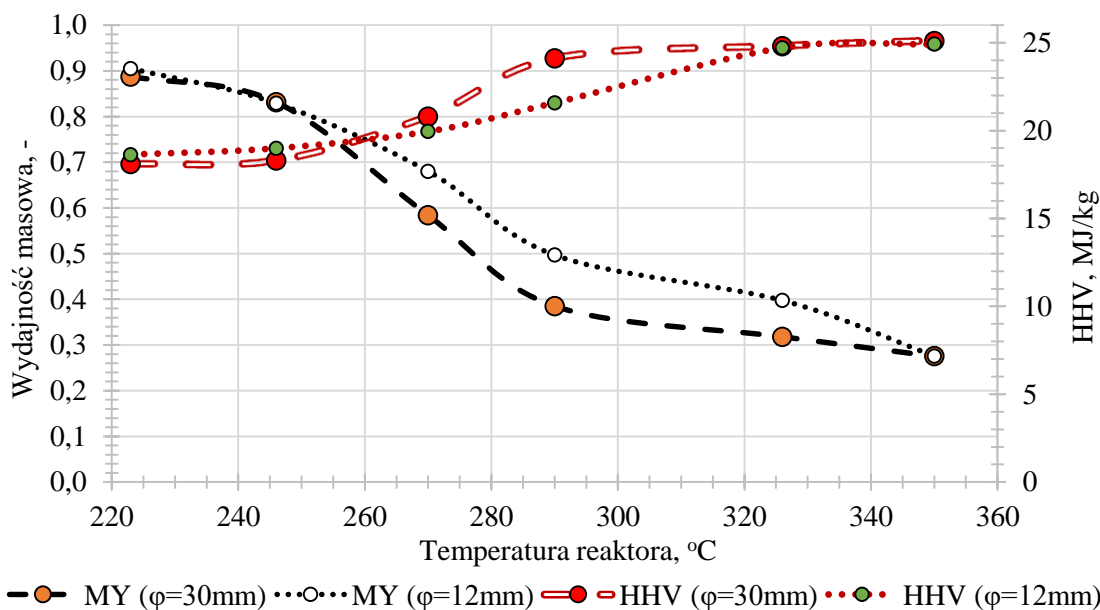
Toryfikacja biomasy powoduje utratę materiału, który odparowuje lub ulatnia się. Proces ten skutkuje zwiększoną porowatością biomasy, a tym samym zmniejszeniem gęstości nasypowej. Potencjalna utrata gęstości nasypowej może się znacznie różnić w zależności od początkowych właściwości biomasy i warunków procesu. Wyniki obserwacji zmian gęstości próbki podczas eksperymentu (Rys. 42) pokazują, że w przypadku mniejszych kulek spadek gęstości przebiegał dość dynamicznie. Dla temperatury 290, 326 i 350°C po 10 minutach osiągnano spadek odpowiednio: 20, 35 i 38%, a dalsze zmiany nie były już tak znaczące. Dla niższych temperatur zmiany gęstości następowały stopniowo przez cały czas trwania eksperymentu. W przypadku większej cząstki (o średnicy 30 mm) spadek gęstości był na ogół mniejszy i następował z dużym opóźnieniem. Po 30 minutach procesu toryfikacji różnice w spadkach gęstości kul małych i dużych mieściły się w przedziale 5%. W przypadku modelowania matematycznego toryfikacji, zmiany w gęstości materiału podczas procesu są uwzględniane w równaniach opisujących stopień konwersji [261]. Znajomość rzeczywistych zmian gęstości i/lub objętości w czasie oraz temperaturze pozwoli na dopasowanie modelu również i pod tym kątem, co w efekcie przyczyni się do lepszego zrozumienia samego procesu.



Rys. 42 Względny spadek gęstości cząsteczek paliwa (%) w zależności od średnicy, czasu i temperatury reaktora (S – kula o średnicy 12 mm, B – kula o średnicy 30 mm).

### Zmiana wydajności masowej oraz kaloryczności

Porównując wydajności masowe (MY) jakich można się spodziewać w zależności od temperatury reaktora i rozmiaru cząsteczki (Rys. 43) widać, że dla niższych temperatur (223 i 246°C) rozmiar cząstki nie miał większego znaczenia w przypadku toryfikacji przez 30 min. Podobnie zachowywała się wartość ciepła spalania z niewielką przewagą w kierunku mniejszych cząstek. Po osiągnięciu temperatury 270°C aż do temperatury 326°C większą wydajność masową uzyskiwano z mniejszych cząsteczek. W tym samym czasie kaloryczność paliw była wyższa w przypadku większych cząstek. W temperaturze 350°C różnice wynikające z rozmiaru paliwa przestają być widoczne i wydajności masowe oraz ciepło spalania osiągają takie same wartości. Porównując przebiegi wydajności masowej i ciepła spalania widać, że w przypadku 30 min toryfikacji punktem początkowym, w którym przewagę pod względem kaloryczności uzyskują większe cząstki paliwa jest temperatura około 260°C. Dane pokazane na wykresie (Rys. 43) pokazują jak duży wpływ na proces toryfikacji mają reakcje egzotermiczne zachodzące we wnętrzu cząstki paliwa (Rys. 30, Rys. 31, Rys. 32). Dla temperatury 290°C i cząstek o średnicy 30 mm wydajność masowa jest o 10% mniejsza niż w przypadku cząstek o średnicy 12 mm. Uzyskane wyniki potwierdzają badania [265], w których to sprawdzono wpływ rozmiaru cząstki na wydajność masową i energetyczną toryfikacji w 250°C przez 60 min. Toryfikowanym paliwem były cząsteczki drewna topoli i dębu o średnicach od 2 do 13mm. W badaniach wykazano stały, niemalże liniowy, spadek wydajności masowej (MY) wraz ze wzrostem promienia cząstki paliwa z 88% do 82%.



Rys. 43 Porównanie zmian wydajności masowej (MY) oraz ciepła spalania (HHV) w zależności od temperatury reaktora i wielkości cząsteczki paliwa.

#### 4.2.3. Wnioski

W przeprowadzonych badaniach określono najkorzystniejsze warunki toryfikacji polegające na szybszej utracie masy w stosunku do energii, mieszczące się w przedziale temperaturowym 290 - 326°C dla kul małych (o średnicy 12 mm) oraz 246 - 300°C dla kul dużych (o średnicy 30 mm).

W eksperymencie z mniejszymi kulami wyznaczono udziały produktów stałych, ciekłych i gazowych, w zależności od temperatury toryfikacji oraz czasu przebywania. Wyniki porównano z rozkładem uzyskanym dla analogicznych warunków na TG, wyznaczając przy tym granice stosowalności analizy TG w przypadku badań nad toryfikacją.

W badaniach na TG wyznaczono modele matematyczne opisujące rozkład drewna bukowego w oparciu o podejście izotermiczne oraz nieizotermiczne, wskazując przy tym na różnice oraz przedziały najlepszego dopasowania. Wyniki uzyskanych modeli w połączeniu z bilansem masowym pozwalają na dokładny opis toryfikacji z uwzględnieniem udziałów produktów stałych, ciekłych i gazowych.

Badania udowodniły liniową zależność stosowaną do predykcji udziałów molowych  $H/C = f(O/C)$  w przypadku toryfikacji kul mniejszych oraz większych dla przedziału temperaturowego 223 - 350°C. Badania wykazały również obecność gazowego markera procesu w postaci formaldehydu, umożliwiającego kontrolę jakości toryfikatu *on-line* zarówno w przypadku mniejszych, jak i większych cząstek biomasy. Zależność opisująca stężenia formaldehydu względem temperatury procesu również opisywana jest funkcją liniową, a granicą stosowalności formaldehydu ze względu na jego termostabilność w warunkach beztlenowych jest temperatura 440°C.

Zastosowanie SSN okazało się skutecznym narzędziem do stosunkowo prostego wyznaczania korelacji między wartością opałową torgazu, a stężeniem formaldehydu. SSN mogą zostać wykorzystane w zaawansowanych rozwiązaniach służących do sterowania procesem toryfikacji w przypadku instalacji spalających torgaz.

Analizując związki kondensujące wydzielające się podczas procesu udało się zidentyfikować tylko 50% związków rozpuszczonych w izopropanolu, spośród których nie zaobserwowano istnienia markera procesu.

Wyniki eksperymentu wskazują na znaczące różnice w rozkładach temperatur wewnątrz cząstek o średnicach 12 i 30 mm. W przypadku próbek 12 mm temperatury były porównywalne, dla kul o średnicy 30 mm zdarzało się, że gradient temperatury w cząstce przekraczał 50°C. Wyniki dowodzą istnienia dwóch przedziałów temperaturowych w przypadku toryfikacji cząstek większych, w których dominującą rolę pełnią reakcje endotermiczne i egzotermiczne. Wynik ten jest szczególnie ważny w przypadku wyznaczania czasu toryfikacji cząstek o znacznych rozmiarach. Biorąc pod uwagę sumę reakcji egzotermicznych i endotermicznych najkorzystniejsze warunki toryfikacji osiągnięto dla temperatur 270 - 290°C. Co ciekawe efekt egzotermiczny można było zaobserwować nawet w przypadku najniższej temperatury toryfikacji (223°C).

Badania wykazały wpływ zarówno temperatury jak i czasu toryfikacji na zmiany w gęstości oraz objętości próbki, których nie uwzględnienie w modelach rozkładu rzeczywistych cząstek może prowadzić do niezgodności ze zjawiskami fizycznymi. Maksymalne zmiany względnej objętości oraz gęstości próbki dla temperatury 350°C wynoszą odpowiednio 60 i 40% i są uzyskiwane już w 15 minutach procesu.

#### **4.3. TORYFIKACJA BIOMASY NA OBROTOWYM REAKTORZE SKOŃNYM.**

Do celów badawczych wybrano różne rodzaje biomas biorąc pod uwagę ich specyficzne pochodzenie, skład lub ostateczne zastosowanie. Na przykład łupiny ziaren palmowych (PKS) to paliwo, które ma znacznie wyższą zawartość ligniny w stosunku do innych biomas lignocelulozowych. Jest to również paliwo, którego roczna produkcja związana z pracą przemysłu oleju palmowego szacowana jest na około 4,6 mln ton suchej masy [266]. Głównym producentem tego typu biomas o potencjalne paliwa są Indonezja oraz Malezja. Kolejną biomasą są pozostałości po produkcji oliwek (OW). Stała masa po procesie ekstrakcji oliwy z oliwek generuje duże ilości produktów ubocznych i odpadów wymagających szczególnego zagospodarowania w zakresie minimalizacji, waloryzacji i łagodzenia ich wpływu na środowisko. W samej Hiszpanii (która jest głównym producentem) wytwarzane jest rocznie około 300 tys. ton tego typu odpadów [267]. Jeśli chodzi o najpowszechniejsze krajowe zasoby biomas oraz jednocześnie mnogość badań dotyczących toryfikacji to drewno nie ma sobie równych [48]–[51]. Jako surowiec dobrze znany pełni rolę niejako materiału referencyjnego umożliwiającego m.in. ocenę jego przydatność w przypadku konkretnego reaktora. Zrębka drewniana (WCh) jest wykorzystywana również w przemyśle drzewnym jako materiał do wytwarzania płyt OSB. W tym przypadku była to mieszanka różnych gatunków drewna. Ostatnim typem biomas była słoma rzepakowa (RS). Jest ona powszechnie znana jako odpad rolniczy, wykorzystywana również do celów grzewczych w małych jednostkach wytwórczych.

Wielkość surowców poddawanych toryfikacji zmieniała się w zależności od paliwa. PKS swoim wyglądem przypominał muszle o średnicy około 12 mm. Wielkość drobin odpadów z oliwek mieściła się w przedziale od 3 do 6 mm. Zrębki drzewne były dość jednorodne o przybliżonej szerokości 20 mm i długości 30 mm. Słomę rzepakową toryfikowano w postaci granulek o średnicy 8 mm. Szczegółowa analiza techniczna i elementarna surowców poddawanych toryfikacji została przedstawiona w Tabeli 12.

Tabela 12 Analiza techniczna i elementarna surowych paliw biomasowych.

<b>Analiza techniczna (% masowy, stan suchy)</b>				
Parametr	RS	PKS	OW	WCh
VM	80,3	80,0	68,0	84,6
FC	16,2	10,5	15,3	14,5
Ash	3,5	9,5	16,7	0,9
HHV	17,2	19,5	16,9	19,1
W	9,0	3,1	4,2	4,5
<b>Analiza elementarna (% masowy, stan suchy)</b>				
	RS	PKS	OW	WCh
C	44,2	50,2	42,9	48,6
H	6,1	5,7	4,4	5,7
N	0,5	0,22	1,23	0,45
S	0,1	b.d.	0,3	b.d.
O <sup>1</sup>	45,6	34,4	34,4	44,4

[HHV] = MJ/kg, b.d. – brak detekcji

Omówione gatunki biomasy poddawano toryfikacji w trzech temperaturach: 250, 275 i 300°C, z czasem przebywania 40 minut w atmosferze obojętnej (wyjątkiem była słoma rzepakowa, którą toryfikowano w temperaturach 225, 250 i 300°C). Aby uzyskać atmosferę beztlenową, w czasie eksperymentu do reaktora podawano azot w ilości 1500 l/h. Do każdego z testów użyto masy około 1kg. Średni czas przebywania uzyskano w serii prób wstępnych, przeprowadzonych w zimnym reaktorze. Podczas tych testów próbka była podawana z leja wsadowego dla określonego kąta nachylenia reaktora i prędkości obrotowej rury reakcyjnej (obr/min). Czas był mierzony od początku podawania do momentu, w którym osiągnięto największy strumień odbieranego toryfikatu. W każdym z przypadków biomasa była ważona przed i po eksperymencie. Wydajność masową określono w odniesieniu do suchej masy, a wydajność energetyczną obliczono uwzględniając wartość ciepła spalania. Wyniki analiz przedstawiono w Tabela 13.



Tabela 13 Analiza techniczna i elementarna paliw biomasowych poddanych procesowi toryfikacji w różnych temperaturach.

Analiza techniczna (% masowy, stan suchy)												
Paliwo:	RS			PKS			OW			WCh		
Temp.:	225	250	300	250	275	300	250	275	300	250	275	300
<b>VM</b>	71,9	70,0	61,8	72	69,5	57,4	65,2	61,7	52,2	83,3	76,8	59,6
<b>Ash</b>	3,6	3,7	5,5	14,3	15,9	20,1	20,0	20,5	21,4	1,0	1,3	1,4
<b>FC</b>	24,5	26,4	32,7	13,7	14,6	22,5	14,8	17,8	26,4	15,7	21,9	39,0
<b>HHV</b>	18,7	18,9	22,5	21,3	22,5	24,5	18,9	19,5	20,5	19,6	19,8	20,6
<b>W<sup>ar</sup></b>	1,4	1,4	1,8	2	2	2,5	2,1	1,6	1,5	3,2	2,7	1,2

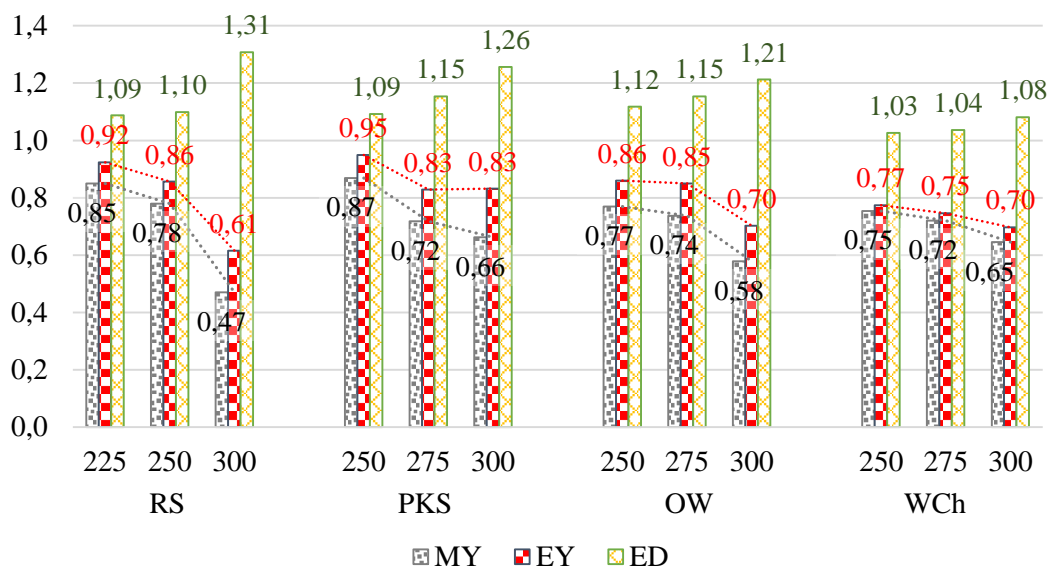
Analiza elementarna (% masowy, stan suchy)												
Paliwo:	RS			PKS			OW			WCh		
Temp.:	225	250	300	250	275	300	250	275	300	250	275	300
<b>C</b>	46,3	47,0	56,0	51,6	53,5	59,6	43,5	43,7	46,8	52,0	55,3	59,4
<b>H</b>	5,9	5,5	5,1	4,5	4,3	3,9	4,1	3,7	3,7	5,1	4,9	4,7
<b>N</b>	0,4	0,5	0,7	0,3	0,3	0,4	0,9	1,4	0,8	0,41	0,37	0,32
<b>S</b>	0,2	0,1	0,1	0	0	0	0,3	0,2	0,1	0	0	0
<b>O</b>	43,7	43,2	32,6	29,4	26,0	16,0	31,3	30,5	27,2	41,5	38,1	34,3

[HHV] = MJ/kg

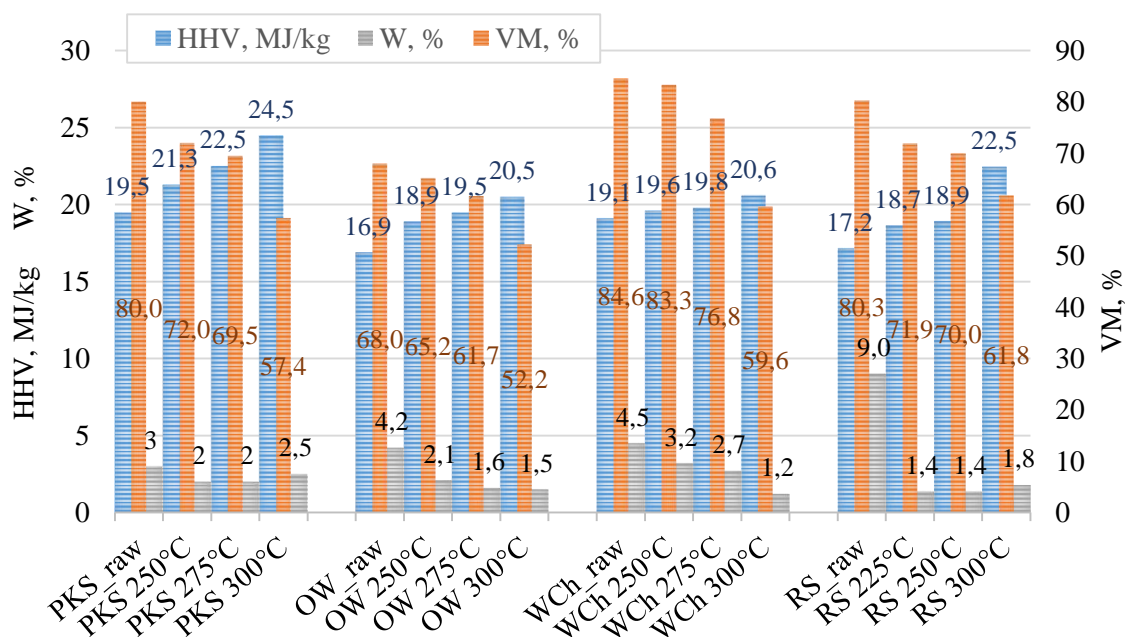
Testy przeprowadzone w skali laboratoryjnej wykazały pewne różnice w zachowaniu podczas toryfikacji pomiędzy każdym z badanych gatunków biomasy (Rys. 44). Wydajność masowa toryfikowanego PKS-u ulegała gwałtownemu zmniejszeniu, gdy temperatura toryfikacji wzrosła z 250 do 275°C. W tym przypadku dalszy wzrost temperatury do 300°C nie spowodował znaczącego spadku wydajności masy. Dla porównania wydajność masowa toryfikowanych odpadów oliwnych (OW) zmniejszyła się tylko nieznacznie w przedziale pomiędzy 250 a 275°C, natomiast gwałtownie spadła w przypadku 300°C. Bardziej równomierny rozkład ubytku masy zaobserwowano w doświadczeniach toryfikacji zrębki drzewnej (WCh). Analogiczny eksperyment przeprowadzono dla słomy rzepakowej (RS), tutaj jednak zdecydowano się zmienić przedziały temperaturowe ze względu na szybszą dynamikę procesu. Wydajność masowa procesu w 225°C dla słomy rzepakowej była porównywalna z wydajnością osiąganą dla PKS-u w 250°C. W przypadku słomy zwiększając temperaturę o kolejne 25°C (tj. do 250°C) uzyskano wyraźny spadek wydajności masowej procesu.

Pod względem zmian energii zawartej w produkcie stałym, w każdym przypadku wzrost temperatury toryfikacji skutkowało wzrostem kaloryczności w przeliczeniu na kilogram toryfikatu (Rys. 45). Efekt zawdzięczany jest intensywnemu wydzielaniu się stosunkowo mało kalorycznego gazu, w szczególności dla temperatur z dolnego przedziału toryfikacji (okolice 200°C). W zależności od gatunku biomasy osiągnano różne wartości zagęszczenia energetycznego paliwa (Rys. 45). W przypadku słomy rzepakowej zwiększanie temperatury toryfikacji z 225 na 250°C skutkowało trudnym do zauważenia wzrostem kaloryczności paliwa na kilogram masy, tracona była natomiast masa stała (MY) praktycznie z tą samą szybkością co energia (EY) zawarta w porcji paliwa. W przypadku podniesienia temperatury procesu do 300°C szybkość zmiany masy była większa niż energii co skutkowało wyraźnym zagęszczeniem energetycznym paliwa (ED). W przypadku toryfikacji PKS-u krzywa wydajności masowej jest w każdym przypadku nachylona pod większym kątem (do osi x) niż krzywa wydajności energetycznej.

Świadczy to o zasadności prowadzenia torfikacji w każdym z przedziałów temperatur pomiędzy 250 a 300°C, chociaż warunki w zakresie pomiędzy 275 - 300°C dają lepszy efekt w odniesieniu do jednostkowej energii dostarczonej na potrzeby torfikacji. Efekt odwrotny uzyskano w przypadku odpadów z oliwek, tutaj masa była tracona szybciej niż energia w pierwszym (250 - 275°C), a nie drugim (275 - 300°C) skoku temperaturowym. Oczywiście wzrost temperatury powodował wzrost kaloryczności kilograma paliwa, natomiast dynamika zmian w tym przypadku przemawia na korzyść niższych temperatur. Ostatnią biomasą była zrębka drzewna, której zgodnie z oczekiwaniami ubytki masy przebiegały dość równomiernie, tak samo jak wydajności masowe i energetyczne.



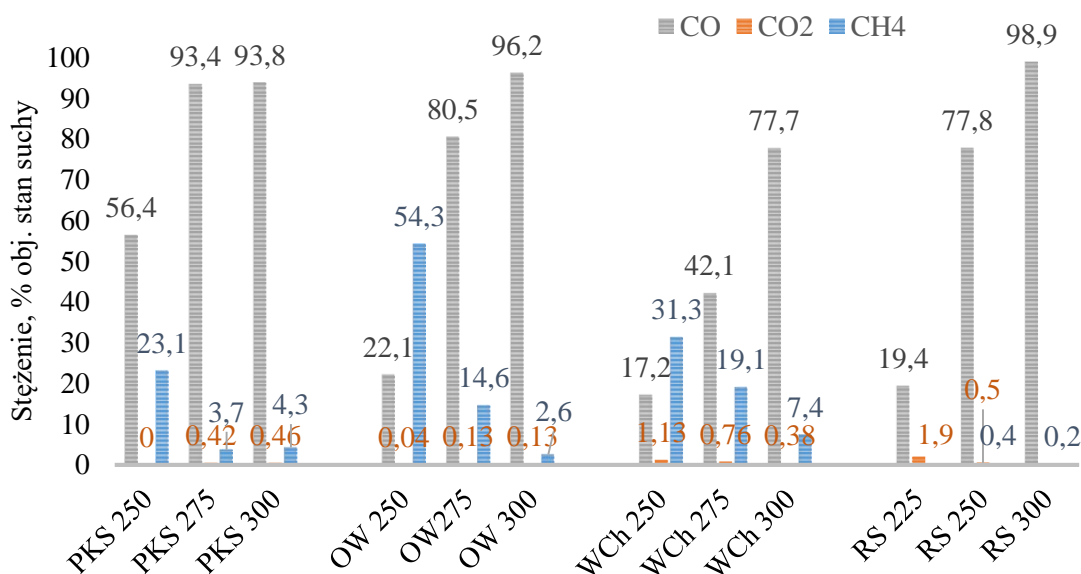
Rys. 44 Wydajność masowa (MY), wydajność energetyczna (EY) oraz zagęszczenie energetyczne (ED) paliw osiągnięte dzięki procesowi torfikacji w zależności od temperatury procesu.



Rys. 45 Analiza parametrów technicznych paliw oraz torfikatów w zależności od temperatury procesu (stan suchy).

W czasie eksperymentu rejestrowano stężenia składników torgazu za pomocą analizatora FTIR połączonego szeregowo z układem kondycjonowania gazu. Stężenia głównych składników gazowych przedstawiono na Rys. 46. Wyniki przedstawiają stężenia średnie uzyskane w czasie eksperymentu w zależności od temperatury procesu. Wyniki toryfikacji PKS-u wykazały podobną tendencję jak w przypadku wydajności masowej i energetycznej, tzn. zawartość głównych związków gazowych (niekondensujących) była podobna dla temperatur procesu 275 i 300°C. W obu przypadkach tlenek węgla stanowił ponad 93% (obj.) wszystkich zarejestrowanych związków gazowych, podczas gdy w przypadku toryfikacji w temperaturze 250°C udział tlenu węgla wynosił tylko 56,4%. Analizując tendencje wydzielanych gazów łatwo zauważyć, że zawartość metanu dla wszystkich badanych paliw, znacznie spada w przypadku temperatur wyższych niż 250°C (Rys. 46).

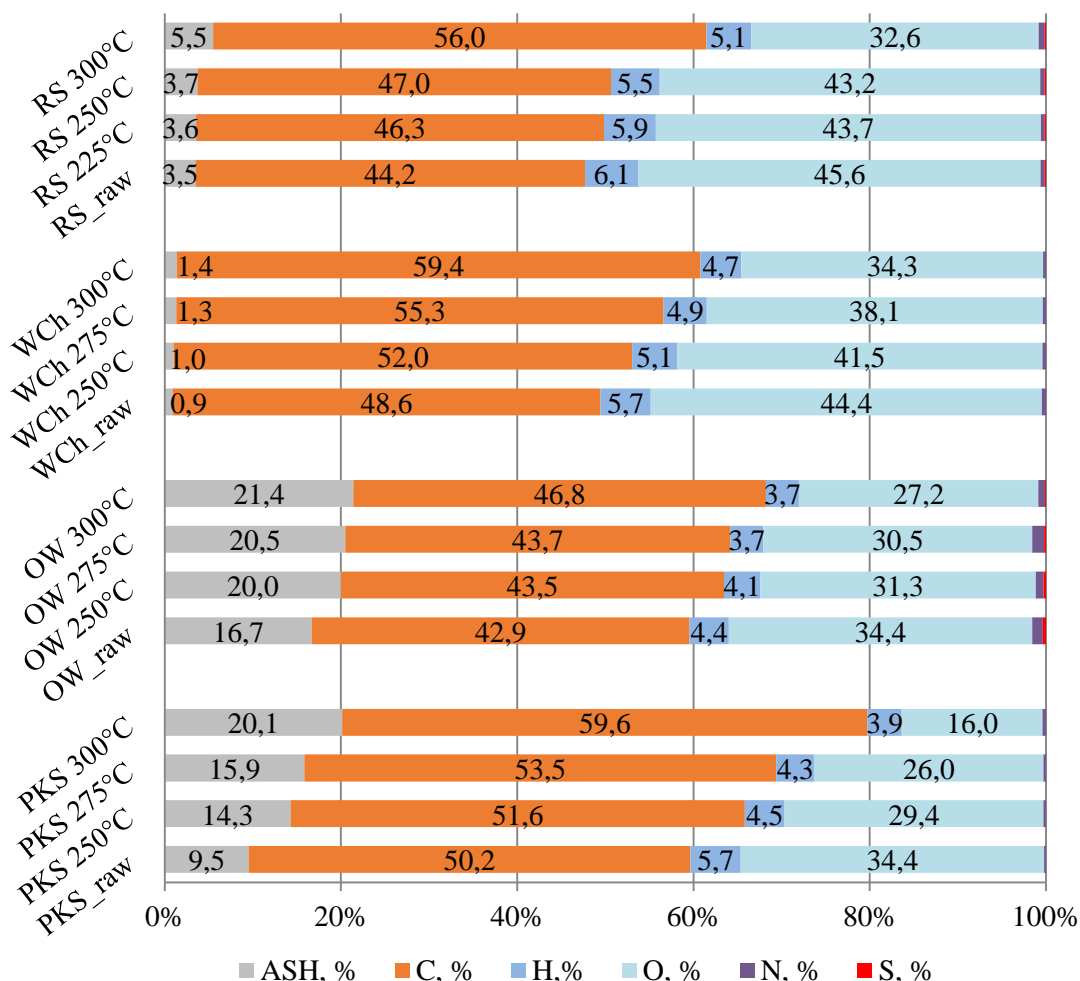
Porównując wyniki wydzielanych składników gazu (Rys. 46) z wydajnością masową i energetyczną (Rys. 44), można stwierdzić, że obserwowane trendy zmian składników gazowych mają niewielki wpływ na ogólny bilans energetyczny procesu, ponieważ kaloryczność CH<sub>4</sub> jest wyższa od odpowiadającej jej wartości dla CO. Przedstawione wyniki badań potwierdzają dobrze rozpoznany efekt, że większość energii chemicznej torgazu znajduje się w jej kondensujących związkach. Z drugiej strony zwiększona zawartość CO niesie ze sobą pewne zagrożenie dla zdrowia i prawidłowego funkcjonowania organizmu, w przypadku wystąpienia awarii szczelności układu toryfikatora.



Rys. 46 Główne związki gazowe torgazu podczas przeprowadzonych testów toryfikacji z wykorzystaniem reaktora obrotowego (wartości średnie).

Badania wykazały wzrost uwęglenia toryfikowanej biomasy. We wszystkich analizowanych przypadkach zawartość węgla w stosunku do paliwa surowego wzrosła (Rys. 47). Wzrost ten odbywał się głównie kosztem zawartości tlenu, co jest obiecujące, jeśli toryfikację stosuje się jako technologię obróbki wstępnej przed procesami zgazowania lub pirolizy. Porównując analizę elementarną paliw (Rys. 47) z wydzielającymi się gazami (Rys. 46) zauważyć można, że wraz z temperaturą toryfikacji obserwujemy wyższą koncentrację związków utlenionych (CO) kosztem węglowodorów (CH<sub>4</sub>).

Analizując podstawowe parametry paliwa (Tabela 13) łatwo można stwierdzić utratę substancji lotnych oraz wilgoci w stosunku do biomasy surowej. Jednocześnie zawartość popiołu we wszystkich przypadkach wzrasta z powodu utraty części substancji organicznych (Rys. 47).

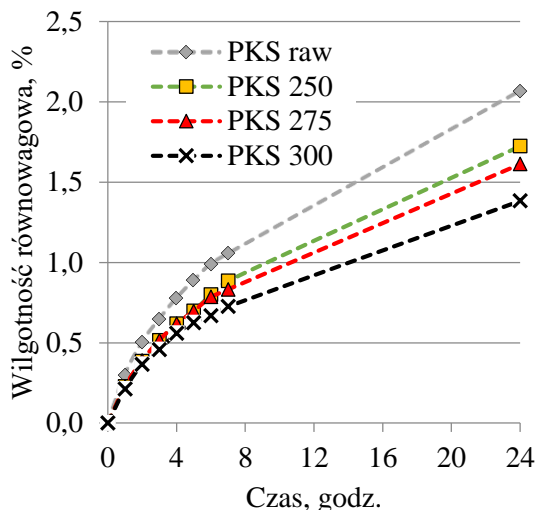


Rys. 47 Analiza elementarna paliw oraz toryfikatów w zależności od temperatury procesu (stan suchy).

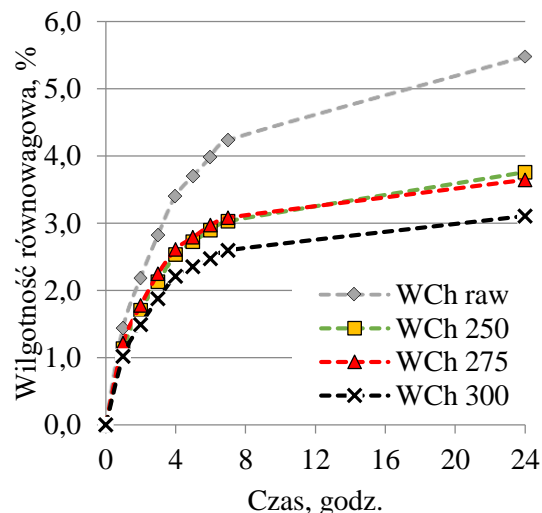
#### 4.3.1. Analiza jakości torfikatu pod kątem składowania – hydrofobowość paliw.

Analizę hydrofobowości torfikowanych paliw przeprowadzono w oparciu o testy polegające na przechowywaniu próbek w środowisku o stałej temperaturze i wilgotności względnej. Testy wykazały, że w wyniku torfikacji skłonność biomasy do wchłaniania wilgoci została zmniejszona. Wyniki przedstawiono w formie wykresów Rys. 48 - Rys. 51. Próbkę paliw przechowywano przez 24 godziny w temperaturze 15°C i wilgotności względnej 40%. Warunki określono jako typowe dla zasobników paliwowych kotłowni w sezonie grzewczym.

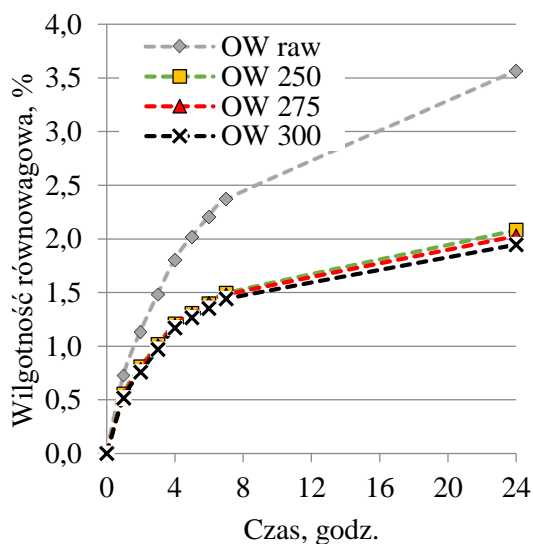
Z wykresów widać, że szybkość wchłaniania wilgoci jest różna w przypadku każdego z badanych paliw. Niemniej jednak jest całkiem jasne, że wzrost temperatury torfikacji w każdym przypadku prowadzi do niższych szybkości absorpcji wilgoci z otoczenia, finalnie prowadząc do niższej wilgotności równowagowej paliwa.



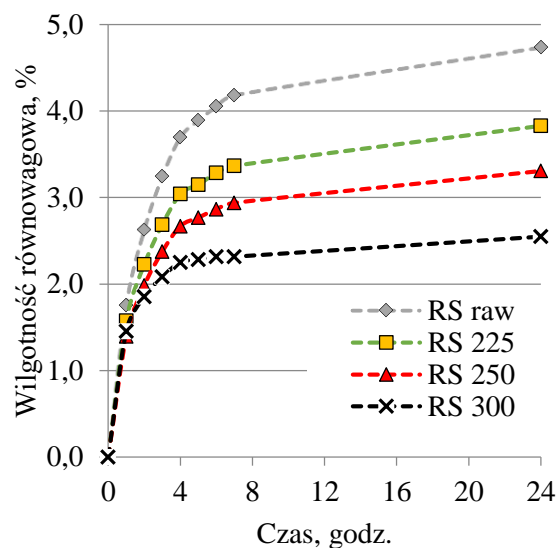
Rys. 48 Wilgotność równowagowa PKS-u w zależności od czasu i temperatury torfikacji.



Rys. 49 Wilgotność równowagowa zrębki drzewnej w zależności od czasu i temperatury torfikacji.



Rys. 50 Wilgotność równowagowa odpadów z oliwek w zależności od czasu i temperatury torfikacji.



Rys. 51 Wilgotność równowagowa słomy rzepakowej w zależności od czasu i temperatury torfikacji.

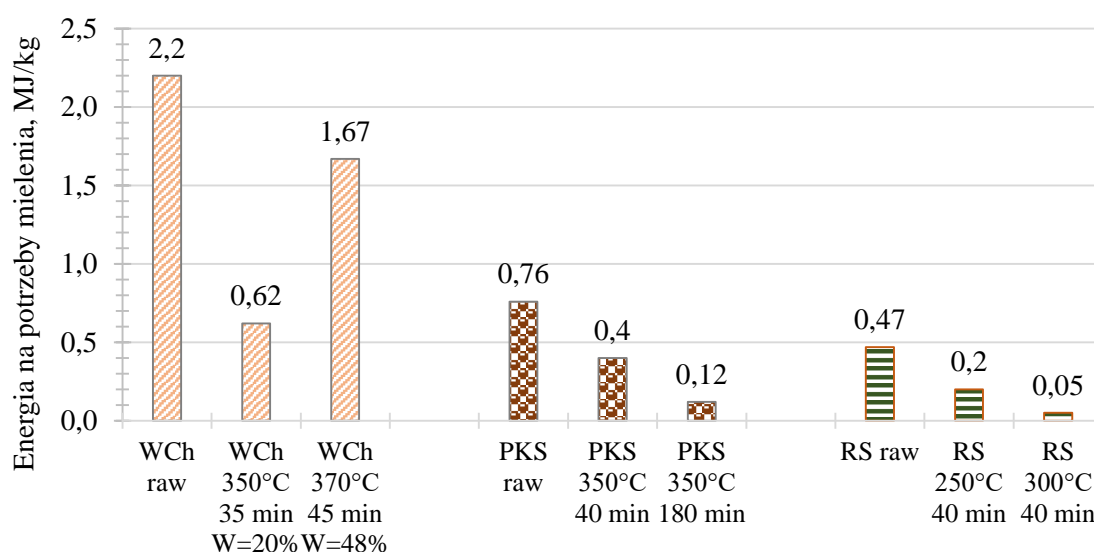
#### 4.3.2. Wpływ torfikacji na przemialowość paliw biomasowych.

Poprawa podatności na rozdrabnianie torfikowanej biomasy jest ważnym czynnikiem wpływającym na ekonomię wykorzystywania tego typu paliw. Przed wykonaniem testów określających energetyczne zapotrzebowanie na procesy mielenia, paliwa zostały wstępnie wysuszone. Proces suszenia uznano za nieistotny pod względem wyników jednostkowego zużycia energii. Warto zaznaczyć, że suszenie może potencjalnie osłabić strukturę biomasy, jednak z praktycznego punktu widzenia, suszenie i tak zwykle poprzedza procesy termicznej konwersji paliw.

Badania wykazały, że mokre zrębki ( $W = 48\%$ ), poddane torfikacji w temperaturze  $370^{\circ}\text{C}$  przez 45 minut, wymagały większej ilości energii do rozdrobnienia w porównaniu

do zębki suszonej na powietrzu ( $W = 20\%$ ), a później toryfikowanej w niższej temperaturze i przez krótszy czas ( $350^{\circ}\text{C}$ , 35 min) (Rys. 52). To pokazuje, że początkowa zawartość wilgoci w surowcu kierowanym do toryfikacji ma ogromny wpływ na ogólną jakość produktu. Wynika to bezpośrednio z czasu i ilości ciepła potrzebnego do suszenia. Można przypuszczać, że ze względu na wysoce endotermiczny charakter procesu parowania, osiągnięcie przez wszystkie mokre cząstki temperatury w zakresie toryfikacji trwało znacznie dłużej.

Testy przemiałowości toryfikowanego PKS-u wykazały znaczący wpływ czasu przebywania na jednostkowe zużycie energii podczas mielenia (Rys. 52). Tym niemniej toryfikacja w uzasadnionym ekonomicznie czasie przebywania 40 min zapewniła prawie dwukrotny spadek energii wymaganej do rozdrobnienia kilograma paliwa. W przypadku słomy rzepakowej (RS) widać, jak duży jest wpływ temperatury procesu na podatność do rozdrabniania. Podniesienie temperatury z  $250$  do  $300^{\circ}\text{C}$  spowodowało 4-krotny spadek wydatku energii potrzebnej do zmielenia paliwa.



Rys. 52 Wpływ parametrów toryfikacji na zapotrzebowanie energii do mielenia.

#### 4.3.3. Wnioski

W badaniach analizowano wpływ parametrów toryfikacji na właściwości uzyskiwanych produktów w zależności od wybranych gatunków biomasy lignocelulozowej. Badania uwzględniały określenie kluczowych parametrów toryfikacji takich jak wydajność masową, energetyczną oraz zmiany parametrów odpowiedzialnych za jakość paliw stałych. Badania przeprowadzono na obrotowym reaktorze skośnym (ORS) w atmosferze azotu i dla jednakowego czasu przebywania 40 minut.

W zależności od rodzaju badanej biomasy zaobserwowano różną intensywność wydzielania się części lotnych, co z kolei wpływało na parametry paliwa. W każdym przypadku intensywność odgazowania rosła wraz ze wzrostem temperatury, skutkującą zwiększającą się kalorycznością paliwa. Dla słomy rzepakowej niskie temperatury toryfikacji ( $225$ - $250^{\circ}\text{C}$ ) nie przynosiły widocznych zmian we wzroście kaloryczności pomimo dość intensywnego odgazowania. Dopiero dla temperatur  $250$  -  $300^{\circ}\text{C}$  zaobserwowano wzrost zagęszczenia energetycznego z  $1,1$  na  $1,31$ . Toryfikacja PKS-u w całym zakresie temperaturowym skutkowała widocznym wzrostem energii zawartej w paliwie, natomiast efekt ten był szczególnie korzystny w przypadku wyższych temperatur ( $275$  -  $300^{\circ}\text{C}$ ). Wytłoki z oliwek wydawały się być stosunkowo odporne na temperatury

z zakresu 250 - 275°C, natomiast wzrost o kolejne 25°C skutkował wyższym stopniem konwersji. W przypadku zrębki drewnianej zmiany w składzie paliwa wraz ze wzrostem temperatury na tle innych biomas postępowały stosunkowo równomiernie.

Równomierny wzrost stopnia konwersji zrębki dało się zauważyć również w stężeniach podstawowych składników gazowych, gdzie wraz ze wzrostem temperatury udziały CH<sub>4</sub> ustępowały na korzyść CO. Podobny trend widoczny był dla wszystkich biomas z wyjątkiem słomy rzepakowej, dla której praktycznie nie odnotowano wydzielania się metanu.

Badania wykazały wzrost uwęglenia toryfikowanej biomasy, który odbywał się głównie kosztem zawartości tlenu. Jest to obiecujący wynik, jeśli toryfikację stosuje się jako technologię obróbki wstępnej przed procesami zgazowania lub pirolizy.

Poza poprawą parametrów paliwowych, w badaniach zaobserwowano również efekt dehydratacji i dehydroksylacji hemicelulozy oraz celulozy, przejawiający się niższą szybkością absorpcji wilgoci z otoczenia, finalnie prowadząc do niższej wilgotności równowagowej paliwa. Pomiar wykazały wpływ temperatury, czasu przebywania oraz początkowej wilgoci paliwa na późniejszą zdolność do mielenia. W każdym przypadku toryfikacja znacznie poprawiała przemiałowość, a tym samym atrakcyjność paliw.

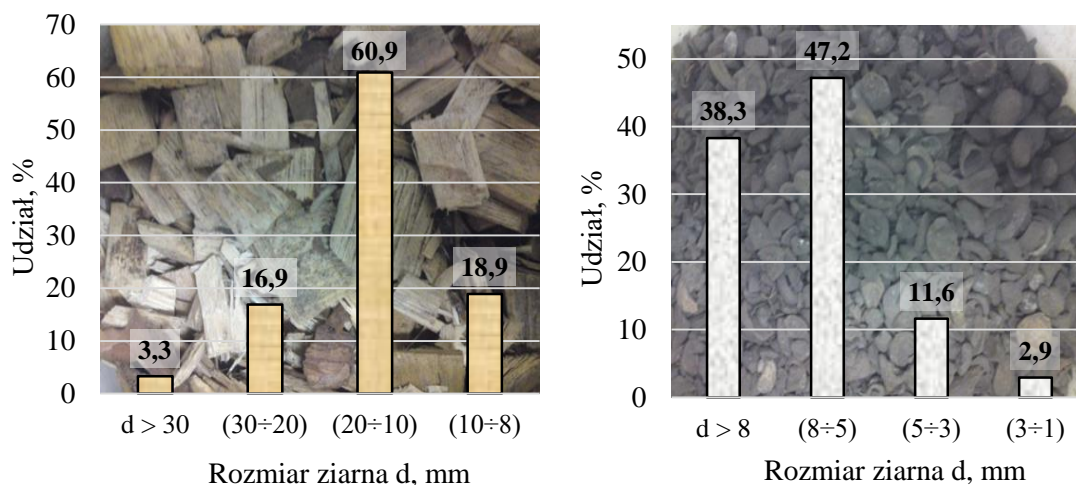
#### **4.4. TORYFIKACJA NA WIELOSTOPNIOWYM REAKTORZE TAŚMOWYM**

Celem badań było porównanie parametrów toryfikatu uzyskiwanego z surowca o znacznym udziale wilgoci (od 20 do 50%), podczas toryfikacji w reaktorze w skali pilotowej, z testami przeprowadzonymi na suchej biomacie w warunkach laboratoryjnych. W badaniach sprawdzono możliwość skalowalności procesu za pomocą niewielkich korekt temperatury i czasu przebywania oraz zbadano wpływ wilgotności surowca na proces toryfikacji.

Do przeprowadzenia testów w skali rzeczywistej użyto wielostopniowego reaktora taśmowego (WRT). Reaktor działa w oparciu o opatentowaną technologię polegającą na toryfikacji biomasy w sposób ciągły z wykorzystaniem pośredniego systemu grzania. Ciepło dostarczane jest za pomocą spalin do półek, po których porusza się toryfikowana biomasa. Szczegółowy opis reaktora zamieszczono w rozdziale 3.1.4. Z uwagi na ograniczone możliwości podawania paliw (np. słoma), testy przeprowadzono dla zrębki drewnianej i PKS-u.

#### **Przygotowanie paliwa**

Przed przystąpieniem do eksperymentu wykonano analizę granulometryczną paliw do toryfikacji (Rys. 53). W rozkładzie ziarnowym zrębki drewnianej dominowały cząstki, których wielkość była w przedziale od 10 do 20 mm, udział tej frakcji wynosił około 60% (Rys. 53). Rozkład cząstek większych od 20 mm oraz mniejszych od 10 mm był podobny i wynosił po około 20%. Największy udział cząstek PKS przypadła na ziarna z przedziału od 5 do 8 mm i wynosił 47,2%. W sumie cząstek większych od 5 mm (ale mniejszych niż 12 mm) było więcej niż 85%. Frakcja poniżej 5 mm wynosiła tylko 14,5 %. Z rozkładu ziarnowego obu paliw wynika, że cząsteczki PKS-u były znacznie mniejsze niż zrębka, czego efektem jest większa gęstość nasypowa PKS-u, która wynosiła 352 kg/m<sup>3</sup>, podczas gdy dla zrębki tylko 250 kg/m<sup>3</sup>.



Rys. 53 Rozkład granulometryczny surowców poddawanych torfikacji: zrębka drewniana (po lewej) i PKS (po prawej).

#### 4.4.1. Wpływ czasu przebywania na jakość torfikowanej zrębki.

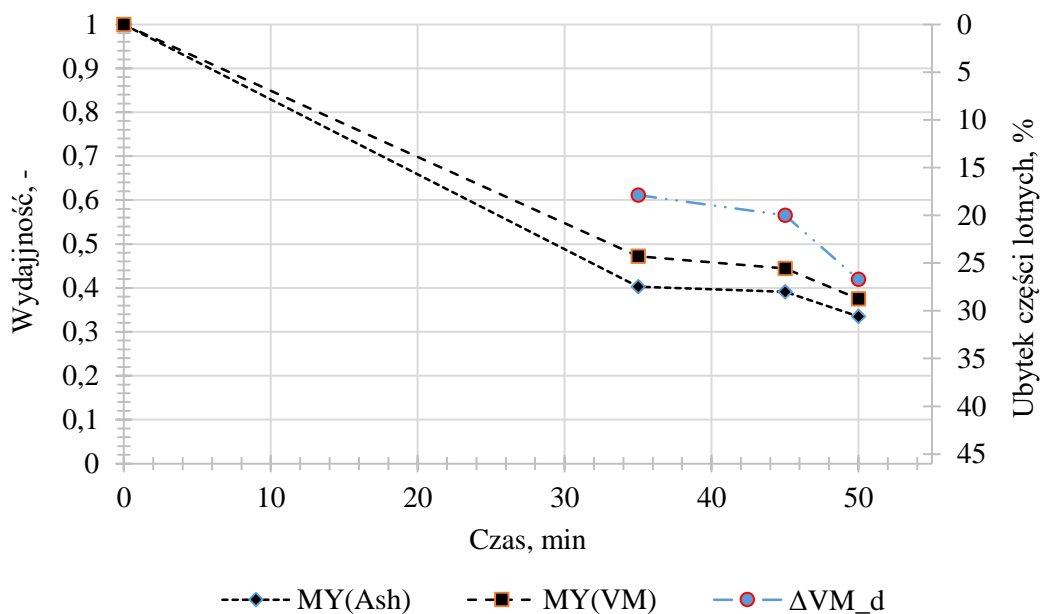
W testach na WRT zbadano wpływ czasu przebywania na podstawowe parametry paliwowe torfikatu, w odniesieniu do wyników uzyskanych z ORS. Czas przebywania określono za pomocą liniowej prędkości pracy podajników znajdujących się wewnątrz reaktora oraz dla podajnika ślimakowego do odprowadzania gorącego torfikatu. Czasy przebywania wynosiły 35, 45 i 50 min, wszystkie dla średniej temperatury torfikacji 300°C. Jakość zastosowanego surowca oraz otrzymanych torfikatów przedstawiono w Tabeli 14.

Tabela 14 Analiza techniczna i elementarna zrębki oraz torfikatów dla różnych czasów przebywania.

Analiza techniczna i elementarna (% masowy, stan suchy)										
	HHV, MJ/kg	W <sub>r</sub>	FC <sup>d</sup>	VM <sup>d</sup>	Ash <sup>d</sup>	C <sup>d</sup>	H <sup>d</sup>	N <sup>d</sup>	S <sup>d</sup>	O <sup>d</sup>
Raw	20,1	22,0	14,8	84,0	1,2	49,7	6,12	0,20	0,10	42,7
35 min	22,7	12,9	30,9	66,1	3,0	58,5	5,84	0,25	0,12	32,2
45 min	23,5	10,4	32,9	64,0	3,1	59,5	5,60	0,24	0,11	31,4
50 min	24,4	6,90	39,1	57,3	3,6	62,8	5,03	0,33	0,08	28,1

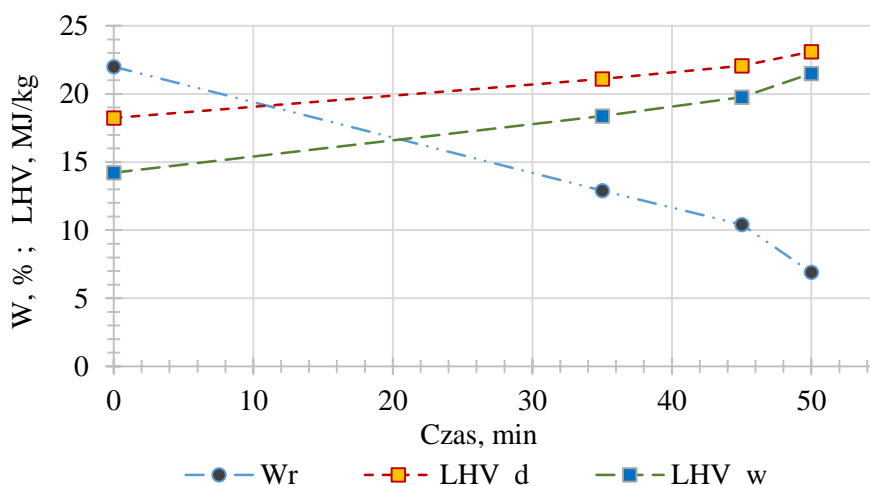
W przypadku dużych pracujących instalacji ciężko jest wykonać poprawne oznaczenie wydajności masowej procesu, dlatego w tym przypadku wykorzystano dwie metody pośrednie. Jedna bazuje na zmianach w zawartości części lotnych {MY(VM)}, a druga na stałości części mineralnej biomasy {MY(Ash)}. Obie zostały opisane w rozdziale 3.2. Ze względu na różnice w zależności od stosowanej metody, wartości rzeczywistej wydajności masowej należy się spodziewać gdzieś pomiędzy dwoma wykresami (Rys. 54). Różnica ta zaczyna maleć począwszy od 35 min, wraz z czasem przebywania, finalnie do 4% dla 50 minowego testu. Średnie wartości wydajności masowej dla czasów 35, 45 i 50 min wynosiły odpowiednio 0,44, 42 i 45 %, natomiast odpowiadające im zmiany w zawartościach części lotnych to: 17,9, 20 i 26,7 %.





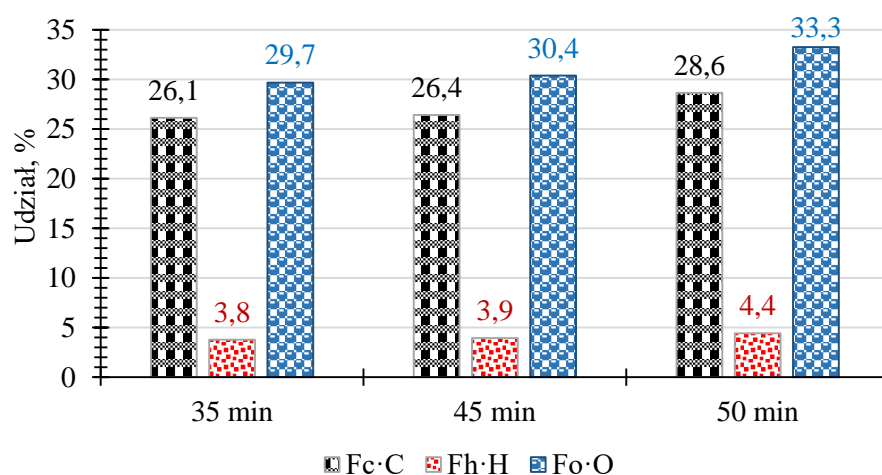
Rys. 54 Zmiany wydajności masowej oraz ubytek części lotnych podczas torfikacji zrębki w 300°C, dla różnych czasów przebywania.

W przypadku instalacji komercyjnych jakość paliwa jest zazwyczaj charakteryzowana za pomocą wartości opałowej. Na wykresie poniżej (Rys. 55), widać efekt zagęszczenia energetycznego torfikatu wraz z czasem torfikacji oraz zmniejszającą się zawartością wilgoci. Linia czerwona - przerywana (LHV\_d) przedstawia maksymalną kaloryczność torfikatu (w przypadku jego spalenia bez kondensacji wody), natomiast niebieska (LHV\_w) kaloryczność uzyskiwaną w wyniku utraty wody oraz częściowego odgazowania. Na wykresie do 45 min widać umiarkowany spadek zawartości wilgoci. Pomiędzy 45 a 50 min procesu, prędkość utraty wody jest większa niż we wcześniejszym etapie torfikacji, czego efektem jest znaczne zbliżenie się kaloryczności paliwa do swojej maksymalnej wartości (LHV\_d).



Rys. 55 Zmiany w wilgotności oraz wartości opałowej podczas torfikacji zrębki w 300°C, dla różnych czasów przebywania. LHV\_d – kaloryczność w stanie suchym, LHV\_w – kaloryczność w stanie mokrym.

Skutkiem wydzielania się części lotnych jest oczywiście ubytek pierwiastków, z których składają się tracone związki (np. CO<sub>2</sub> lub CH<sub>4</sub>). W wyniku torfikacji zrębki w temperaturze 300°C dla różnych czasów przebywania, uzyskano różne względne wartości ubytków poszczególnych pierwiastków (Rys. 56). Najmniejsze zmiany zaobserwowano dla wodoru: z 3,8 % dla 35 min do 4,4 % w przypadku wydłużenia procesu o kolejne 15 min. Najwięcej ubyło tlenu 29,7 % dla 35 min i 33,3 % dla 50 min, co pozytywnie wpłynęło na ogólną jakość torfikatu. W każdym przypadku wraz z czasem przebywania zwiększała się ilość traconych pierwiastków, natomiast ubytki te nie zmieniały się w sposób znaczący wraz z wyraźnie dłuższym czasem przebywania. Mały ubytek wodoru w połączeniu ze znacznie większym ubytkiem tlenu skutkowało wzrostem ciepła spalania z 22,7 MJ/kg dla 35 min torfikacji, na 24,4 MJ/kg dla 50 min.



Rys. 56 Względne ubytki poszczególnych pierwiastków w stosunku do ich zawartości w surowej biomacie (%), w zależności od czasu torfikacji.

Porównując wyniki eksperymentu torfikacji suchej zrębki drewnianej, przeprowadzone na ORS (40 min, 300°C, rozdział 4.3), z wynikami otrzymanymi z reaktora WRT dla zrębki mokrej i różnych czasów torfikacji stwierdzono, że nie da się w łatwy sposób zniwelować wpływu wilgoci tylko przy pomocy czasu torfikacji.

Pod względem wydzielonych części lotnych ( $\Delta VM^d = 25\%$  dla ORS) najbliższe wyniki torfikacji na WRT uzyskano dla czasu 50 min ( $\Delta VM^d = 26,7\%$ ). Porównując otrzymane wydajności masowe dla każdego czasu torfikacji na WRT były one zdecydowanie mniejsze (średnio od 0,44 do 0,35) niż uzyskane w warunkach laboratoryjnych (0,65).

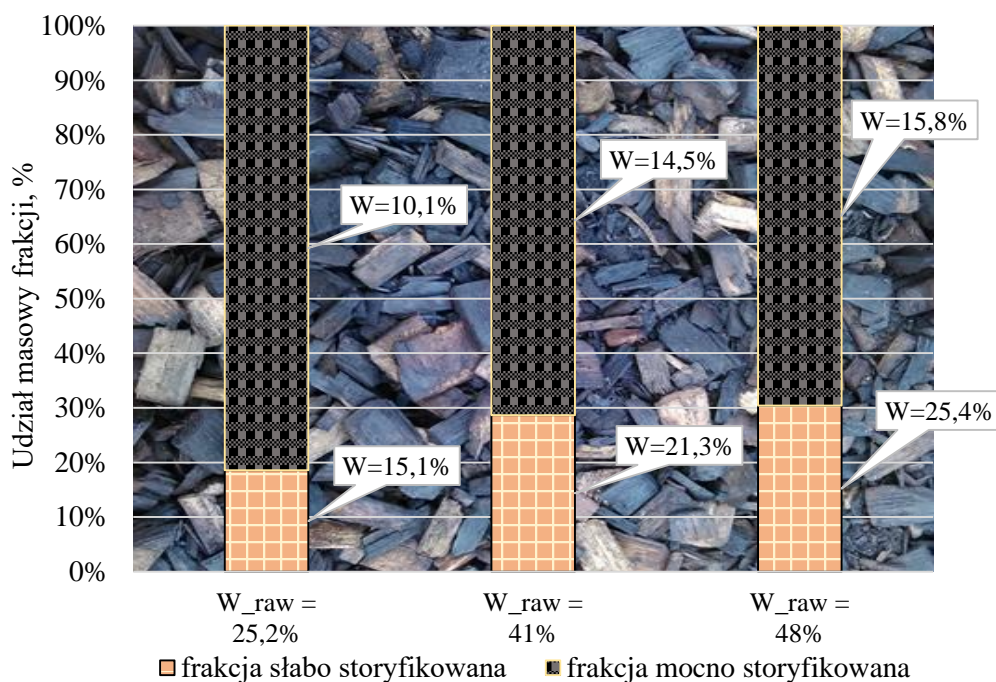
W testach na ORS względne ubytki kolejno: węgla, wodoru i tlenu wynosiły odpowiednio: F<sub>c</sub>·C = 10,4 %, F<sub>h</sub>·H = 2,7 %, F<sub>o</sub>·O = 22,4 %. W przypadku torfikacji na WRT najbardziej podobne były wyniki uzyskane dla czasu 35 min, choć wszystkie otrzymane ubytki są wyraźnie większe: F<sub>c</sub>·C = 26,1 %, F<sub>h</sub>·H = 3,8 %, F<sub>o</sub>·O = 29,7 %. Największe różnice zaobserwowano we względnym ubytku węgla. Częściowo można to wytłumaczyć różną zawartością popiołu, dla zrębki wykorzystywanej do testów na ORS udział popiołu wynosił od 0,9 % (dla zrębki surowej) do 1,4 % (dla torfikacji w 300°C), natomiast w testach na WRT wynosił 1,2 % i wzrastał do 3 % (dla 35 min).

Niewątpliwie na jakość torfikatu wpływała wilgotność początkowa paliwa. Wytworzona para wodna w mniejszym lub większym stopniu towarzyszyła torfikowanej biomacie przez całą ścieżkę pirolizy. W zależności od czasu torfikacji uzyskiwano paliwo o coraz mniejszym stopniu zawilgocenia (12,9, 10,4 i 6,9 % dla: 35, 45 i 50 min) jednak nie kompletnie suche. Wpływ na różnicę w stopniu uwęglenia mogły

mieć również trudne do oceny gradienty temperatur, zarówno w samym reaktorze jak i wewnątrz toryfikowanego paliwa.

#### 4.4.2. Wpływ początkowej wilgotności paliwa na jakość toryfikowanej zrębki.

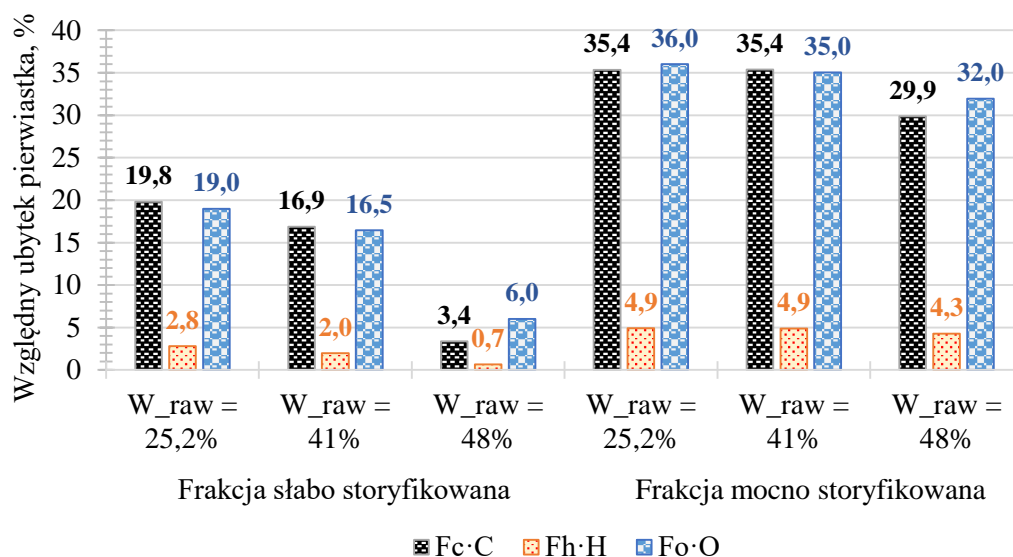
Dla toryfikatora bez odpowiedniej nitki suszenia wilgotność paliwa wejściowego ma niebagatelny wpływ na jakość procesu. Ponieważ paliwo jest przesuwane po gorących skrzyniach wewnątrz których przepływają spaliny, a materiał tworzy warstwę o określonej grubości, warunki wymiany ciepła są ograniczane przez proces odparowywania wody. W zależności od początkowej wilgotności paliwa, toryfikat charakteryzuje się niejednorodnością widoczną choćby ze względu na jego barwę (Rys. 57). Na zdjęciu widoczna jest frakcja słabo soryfikowana (kolor jasnobrązowy miejscami czarny) oraz mocno soryfikowana (kolor czarny). Toryfikację przeprowadzono dla średniej temperatury 310°C oraz czasu przebywania 45 min. Udział frakcji słabo soryfikowanej wyraźnie wzrasta wraz z wilgotnością początkową paliwa. W przypadku toryfikacji zrębki o wilgotności 25,2%, prawie 19% toryfikatu stanowi zrębka, która ma wyraźnie gorsze parametry paliwowe (Rys. 58). Dla surowca o wilgotności 48%, udział ten wzrasta do ¼. W analizowanym przypadku, gdzie brak jest oddzielnej nitki suszenia, para wodna uczestniczy zarówno w toryfikacji jak i procesie dopalania torgazu. Powoduje to obniżenie temperatur obu procesów oraz częściową kondensację w zimnych częściach reaktora. Efektem jest wzrost wilgotności toryfikatu zarówno tego słabo jak i mocno soryfikowanego (Rys. 57).



Rys. 57 Wpływ wilgotności początkowej zrębki na niejednorodność toryfikatu.

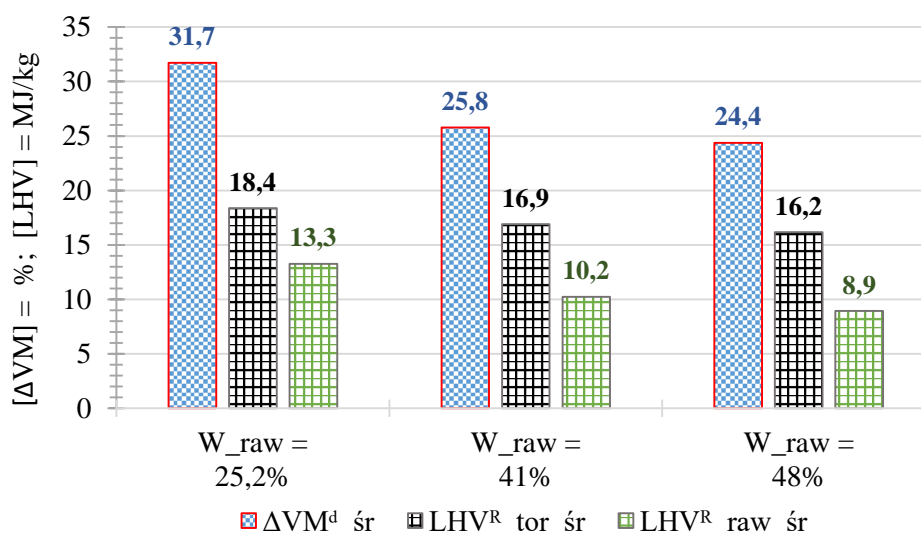
W trakcie toryfikacji bez wątpienia dochodziło do rozdziału materiału, z którego część miała kontakt z gorącą powierzchnią skrzyń po których była przemieszczana, a część nie. Wpływ wilgotności na ubytki frakcji mocno soryfikowanej jest mniejszy niż dla frakcji słabo toryfikowanej. W obu przypadkach wzrost wilgotności zrębki powodował mniejszą konwersję węgla, wodoru i tlenu do torgazu (Rys. 58). W przypadku toryfikacji surowca o wilgotności do 41% ubytki masowe węgla, wodoru i tlenu dla obu frakcji były podobne (Rys. 58). W przypadku toryfikacji zrębki o wilgotności 48% konwersja podstawowych pierwiastków paliwowych była znacznie

mniejsza, przy czym różnice te były mniejsze dla frakcji mocno soryfikowanej. Przyczyną może być osiągnięcie zbyt dużego strumienia wody, który odparowując po pierwsze znacznie obniżył temperaturę górnej półki reaktora, a po drugie stworzył mgłę wodną w komorze reaktora, pogarszając warunki wymiany ciepła.



Rys. 58 Względne ubytki poszczególnych pierwiastków w stosunku do ich zawartości w surowej biomase (%), w zależności od wilgotności początkowej paliwa..

W trakcie testów wilgotność paliwa w sposób znaczny opóźniała wzrost temperatury cząstki paliwa co z kolei wpłynęło na szybkość wydzielania części lotnych. Dla 25,2 % wilgotności w surowcu, w wyniku toryfikacji stracono średnio 31,7 % części lotnych zawartych w suchym paliwie. Dla porównania w przypadku toryfikacji zrębki o wilgotności 48%, średnia utrata części lotnych wynosiła już tylko 24,4 %. Świadczy to o mniejszym stopniu karbonizacji paliwa (Rys. 59). Wraz ze wzrostem wilgotności surowca zmniejsza się jego wartość opałowa. Spadek ten jest mniej widoczny w przypadku toryfikatów niż dla surowej biomasy. Ze względu na ilość odparowanej wody wzrost kaloryczności paliwa w wyniku toryfikacji jest wyraźniejszy dla paliw o większej początkowej zawartości wilgotności (25,2, 41 i 48%) i wynosi odpowiednio: 5,1, 6,7 i 7,3 MJ/kg.



Rys. 59 Wpływ wilgotności paliwa na ilość uwolnionych części lotny i kaloryczność toryfikatów.

Badania wpływu wilgotności na stopień przereagowania paliwa wskazują, że podczas toryfikacji w wilgotnej atmosferze (20% zawartość wody) degradacja biomasy rozpoczyna się w niższych temperaturach i zachodzi szybciej [272]. W badaniach przeprowadzonych na termogravimetrze porównywano prędkość rozkładu wybranych gatunków biomasy (buk, odpady leśne i słoma pszeniczna) w atmosferze suchej i mokrej. Badania [272] wykazały szybszą kinetykę degradacji ciał stałych i wyższą końcową utratę masy dla wszystkich próbek biomasy w wilgotnej atmosferze, licząc od początku toryfikacji (od 200°C). Może to być przyczyną uzyskiwanych rozbieżności podczas porównywania wyników ORS i WRT. Należy jednak pamiętać, że wpływ wilgotności paliwa jest dalece bardziej skomplikowany w przypadku reaktorów przetwarzających znaczne ilości biomasy. W przypadku testów na TG wpływ pary wodnej na pracę urządzenia jest automatycznie kompensowany. Podczas toryfikacji na WRT woda zawarta w paliwie wpływała nie tylko na reakcje rozpadu biomasy, lecz także na samą temperaturę reaktora, w tym przypadku powodując spadek temperatury środkowej półki o około 100°C.

#### 4.4.3. Toryfikacja paliwa PKS

Testy przeprowadzono dla warunków średniej temperatury w komorze reaktora 312°C oraz czasu przebywania 45 min. Wilgotność paliwa podawanego do toryfikacji wynosiła około 20%. O ile różnice w składzie pierwiastkowym surowca były niewielkie, tak właściwości fizyczne toryfikatu, w szczególności zawartość części lotnych, zmieniały się w szerokim zakresie (Tabela 15).

*Tabela 15 Analiza techniczna i elementarna PKS-u oraz jego toryfikatów.*

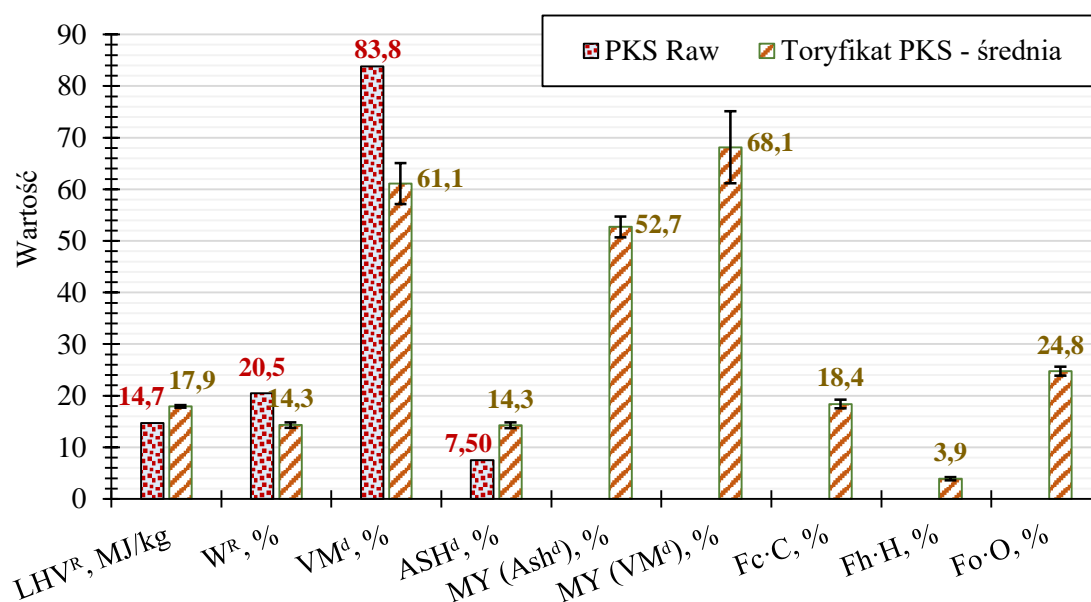
Analiza techniczna i elementarna (% masowy, stan suchy)										
	HHV	W <sub>r</sub>	FC <sup>d</sup>	VM <sup>d</sup>	Ash <sup>d</sup>	C <sup>d</sup>	H <sup>d</sup>	N <sup>d</sup>	S <sup>d</sup>	O <sup>d</sup>
<b>Raw</b>	20,6	20,5	8,7	83,8	7,5	46,8	7,40	0,58	0,16	37,5
<b>PKS 1</b>	22,8	13,8	28,1	57,1	14,8	54,5	6,21	0,87	0,16	23,5
<b>PKS 2</b>	22,7	14,8	21,2	65,1	13,7	53,4	6,99	0,78	0,17	24,8

Wartość opałowa surowego PKS-u mieściła się na poziomie 14,7 MJ/kg. Po procesie toryfikacji jego kaloryczność w przeliczeniu na kg paliwa wzrosła o około 3 MJ, natomiast zawartość wilgoci spadła z poziomu 20,5 do 14,3%. Spadła również zawartość części lotnych z 83,8 na 61,1% w ujęciu średnim. Pomimo tego, że udział części lotnych toryfikatu zmieniał się w dość szerokim zakresie (57,1 - 65,1%), to same ubytki węgla wodoru i tlenu ( $F_c \cdot C$ ,  $F_h \cdot H$ ,  $F_o \cdot O$ ) dawały wyniki o małym rozrzucie (Rys. 60). Powstałą w ten sposób pewną rozbieżność można wytłumaczyć skumulowanym wpływem niewielkich, ale jednakowo ukierunkowanych zmian pierwiastków analizy elementarnej oraz zawartości popiołu (Tabela 15). W zależności od metody określania wydajności masowej, w ujęciu średnim, zmieniała się ona w szerokim zakresie od 52,7 (MY(Ash)) do 68,1 % (MY(VM)).

W czasie toryfikacji nastąpił spadek wilgotności PKS do poziomu około 14%. Podobnie jak w przypadku zrębki para wodna towarzyszyła toryfikowanej biomase przez cały czas trwania procesu. Porównując ilość wydzielonej z paliwa pary wodnej, zrębka drewniana dla testu trwającego 45 min straciła 11,6 % wilgoci (z 22 na 10,4%), podczas gdy PKS dla tego samego czasu przebywania, ale nieco wyższej temperatury (312°C) stracił średnio 6,2 % (z 20,5 na 14,3 %). Wynik ten pokazuje, że rodzaj toryfikowanego paliwa również ma istotny wpływ na przebieg procesu. Z uwagi na rozkład ligniny,

celulozy i hemicelulozy w zależności od temperatury, powodów tych zmian można się doszukiwać w zawartości ligniny, której zawartość po pierwsze była znacznie większa dla PKS-u (55% [273]), podczas gdy miękkie drewno iglaste, na przykładzie świerku, zawiera 26% ligniny [274]), a po drugie zmienia się w szerokim przedziale temperatur. Obecne w ligninie grupy funkcyjne -OH oraz jej wolniejszy rozkład, mogły być przyczyną wolniejszego odparowywania wody z PKS-u.

Wynik prowadzący do podobnych wniosków zauważono w badaniach wilgotności równowagowej (EMC) zrębki drewnianej i PKS-u (Rys. 48 i Rys. 49). Dla 24 godzinowego testu resorpcji wilgoci toryfikowanych w 300°C paliw, EMC dla PKS-u wynosiła 1,4 % podczas gdy dla zrębki 3,1%. Świadczy to o szybszej dyfuzji pary wodnej w przypadku zrębki. Początkowe ciepło spalania dla PKS-u wynosiło 20,6 MJ/kg i wzrosło do 22,6 MJ/kg natomiast dla zrębki surowej było nieco mniejsze - 20,1 MJ/kg i wzrosło do 23,5 MJ/kg, zatem osiągnięto wyższy stopień zagęszczenia energetycznego: 1,1 dla PKS-u i 1,17 dla zrębki. Większy stopień uwęglenia pokazują również względne ubytki tlenu ( $Fo \cdot O = 30,4\%$  dla zrębki i tylko  $24,8\%$  dla PKS-u).



Rys. 60 Najważniejsze parametry paliwowe PKS oraz ich zmiany w wyniku toryfikacji.

Porównując wyniki toryfikacji suchego PKS-u na ORS ( $W = 3\%$ , 300°C, 40 min, ciągle mieszanie paliwa, cienka warstwa paliwa w komorze reaktora) z toryfikacją na WRT ( $W = 20,5\%$ , 312°C, 45 min, ograniczone mieszanie w komorze reaktora, nierównomierna warstwa), widać że skutkiem znacznie większej wilgotności paliwa był umiarkowany wzrost ciepła spalanie o 2,2 MJ/kg, natomiast dla suchej biomasy wynosił on 5 MJ/kg (z 19,5 na 24,5 MJ/kg). Otrzymana wydajność masowa z testów na ORS ( $MY = 66\%$ ) wpisuje się w szeroki zakres wydajności masowej liczonej w sposób pośredni ( $MY = 51 \div 75\%$ ) uzyskanej na WRT. Podobnie jest z samym ubytkiem części lotnych, który dla ORS wynosił 22,6%, podczas gdy dla WRT przedział ten mieścił się w zakresie od 18,7 do 26,7%. Wzrost ciepła spalania związany był z utratą tlenu, która w przypadku ORS wynosiła 26,6%, natomiast wartością średnią dla WRT było 24,8%. Podobny wynik zaobserwowano w ubytkach węgla (na ORS utracono 22% węgla paliwowego, natomiast na WRT średnio 18,4%).

#### 4.4.4. Wnioski

Badania pokazują wpływ początkowej wilgotności paliwa na proces toryfikacji w ujęciu praktycznym. Z doniesień literaturowych wynika, że toryfikacja w atmosferach ze znaczącą ilością pary wodnej, skutkuje szybszym rozkładem biomasy i prowadzi do wyższej końcowej utraty masy. Z drugiej strony, podczas testów zaważono, że znaczący udział wody w surowej biomase przeznaczonej do toryfikacji, pogorszył właściwości paliwowe otrzymanych toryfikatów. W rzeczywistych warunkach toryfikacji mokrego surowca, wilgotność paliwa wpływa na obniżenie temperatury pracy reaktora, wydłuża czas suszenia a tym samym skraca efektywny czas toryfikacji. Podczas testów zaobserwowano niejednorodny rozkład surowca, a wpływ wilgotności paliwa tylko częściowo udało się skompensować wyższą temperaturą procesu oraz wydłużonym czasem przebywania.

#### 4.5. TORYFIKACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH Z DODATKAMI

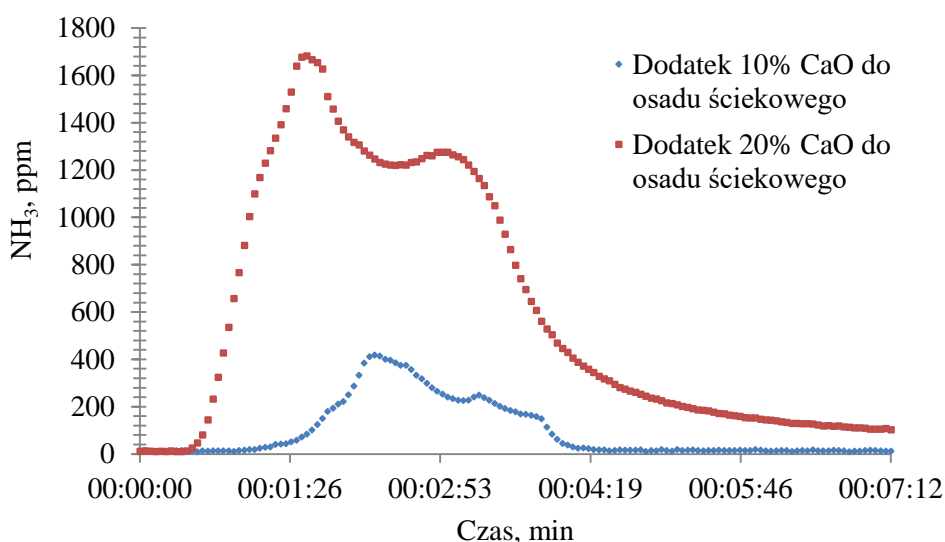
Osad ściekowy (SS) to odpad z instalacji uzdatniania wody, który znajduje zastosowanie w rolnictwie. Jednak ze względów środowiskowych nie wszystkie osady ściekowe można zagospodarować w ramach tego sektora. Wykorzystanie osadu jako zrównoważonego źródła energii może być ciekawą alternatywą pozyskiwania energii. Niektóre właściwości osadów ściekowych sprawiają, że trudno jest je stosować jako paliwo bez wcześniejszego przygotowania. Celem badań było sprawdzenie potencjału toryfikacji w procesie waloryzacji odpadowych paliw biomasowych, do jakich zaliczane są osady ściekowe. W pracy zbadano również wpływ dodatków mających za zadanie polepszenie właściwości paliwowych osadów ściekowych bądź procesowych. Stosowanymi dodatkami były węgiel brunatny oraz wapno palone (CaO). Dodatek węgla brunatnego był rozważany ze względu na poprawę parametrów paliwowych toryfikatu, przy jednocześnie lepszej jakości torgazu uzyskiwanego podczas procesu. Wysiłki skierowane w stronę poprawy parametrów torgazu były podyktowane autotermicznym reżimem pracy reaktora. Dodatek wapna palonego miał za zadanie zmniejszyć energię rozkładu termicznego osadu ściekowego, wpływając tym samym na efektywniejszy rozkład substancji smolistych. Toryfikację przeprowadzono w obrotowym piecu skośnym w trzech różnych temperaturach 250, 275 i 300°C w tym samym czasie przebywania 40 min. Aby zapobiec niekontrolowanemu utlenianiu, podczas eksperymentu do reaktora podawano azot techniczny w ilości 1500 l/h. Próbkę surowca pobrano z oczyszczalni ścieków po wcześniejszej fermentacji i mechanicznym odwadnianiu. W chwili poboru próbka miała wilgotność około 80%. Przed rozpoczęciem testów toryfikacji surowiec został wysuszony do wilgotności około 8%. Analiza techniczna i elementarna osadów ściekowych (SS) oraz dodatków w postaci węgla brunatnego (WB) i wapna palonego (CaO) przed i po toryfikacji zostały przedstawione w Tabeli 16.

##### 4.5.1. Efekt mieszania CaO z osadami ściekowymi

Dodatek wapna palonego jest stosowany w oczyszczalniach ścieków w celu usuwania patogenów [275]. Ponadto uważa się, że jego dodatek od osadu ściekowego z przeznaczeniem do nawożenia gruntów ma pozytywny wpływ, podczas stosowania jako nawóz do odkwaszania gleb [276]. Tlenek wapnia zawarty w paliwie może pełnić rolę katalizatora podczas różnych procesów termochemicznych [277]. Roy i inni wykazali że dodatek CaO zmniejsza energię aktywacji reakcji rozkładu termicznego w przypadku

toryfikacji biomasy lignocelulozowej [278]. Sun i inni badali wpływ katalizatora Fe/CaO na szybką pirolizę, w których to wykazali zdolność do ograniczania powstawania związków utlenionych (takich jak kwasy, aldehydy i ketony) jednocześnie wykazali pozytywny wpływ na formowanie się węglowodorów [279]. Wyniki te zostały potwierdzone w pracy dotyczącej katalitycznej pirolizy jatrofy (roślin z rodziny wilczomleczowatych) [277]. W badaniach wykazano, że dodatek wapna palonego poprawia ilość formujących się węglowodorów alifatycznych jednocześnie zmniejszając ilość związków utlenionych oraz tych zawierających azot. Przedstawione wyniki badań stanowiły podstawę do sformułowania hipotezy, że dodatek CaO będzie promował wytwarzanie węglowodorów i działał hamująco na tworzenie się związków utlenionych, rozwiązując w ten sposób niektóre problemy operacyjne spowodowane niepożądaną kondensacją smół.

Zanim przystąpiono do testów toryfikacji, do mokrych próbek osadu ściekowego dodano wapno palone w ilościach 10 i 20 % masowo. Mieszanie przeprowadzono w zamkniętym reaktorze z dwoma króćcami do pomiaru gazu i temperatury. W wyniku egzotermicznej reakcji CaO z wodą pochodzącą z osadu tworzył się wodorotlenek wapnia. Temperatura mieszanki gwałtownie wzrosła do 62 i 80°C odpowiednio dla testów z dodatkiem 10 i 20% CaO. Ciepło pochodzące z reakcji gaszenia wapna palonego pozwoliło na uzyskanie dodatkowego efektu suszenia. Świadczy o tym zawartość pary wodnej w próbkach gazu uwalnianego podczas mieszania, która wynosiła średnio 1,5 i 2,6% odpowiednio dla testu z 10 i 20% dodatkiem CaO. Przeprowadzone pomiary gazów uwalnianych podczas testów mieszania, wykazały śladowe stężenia związków takich jak tlenek węgla, chlorowódor, metan, propan, formaldehyd i amoniak. Spośród wszystkich wykrytych związków śladowych, stężenie amoniaku było zdecydowanie największe osiągając maksimum 417 ppm dla 10% dodatku CaO i 1682 ppm dla 20% CaO. Dynamikę reakcji uwalniania NH<sub>3</sub> przedstawiono na Rys. 61.



Rys. 61 Zmierzone stężenia amoniaku wydzielającego się podczas mieszania z CaO.



Tabela 16 Analiza techniczna i elementarna osadów ściekowych z dodatkami przed i po toryfikacji.

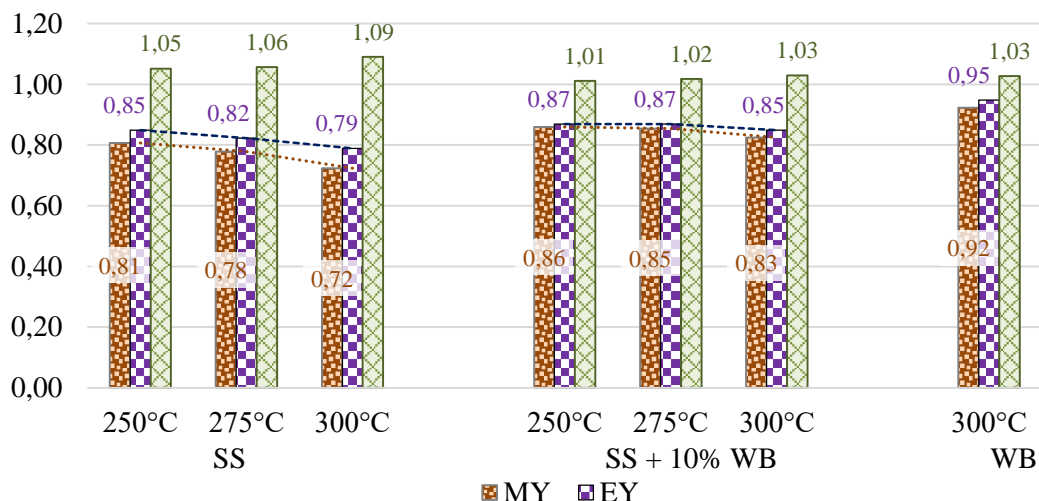
Analiza techniczna (% masowy, stan suchy)														
	SS				WB		SS + 10% WB				SS + 10 % CaO		SS + 20 % CaO	
	Raw	250	275	300	Raw	300	Raw	250	275	300	Raw	300	Raw	300
<b>VM</b>	62,7	59,4	59,1	53,1	66,2	50,2	62,5	59,7	58,8	54,8	52,4	46,6	43,3	39,7
<b>Ash</b>	35,9	37,1	37,2	39,5	11,0	15,2	34,8	36,5	37,3	39,0	45,0	47,8	55,4	55,7
<b>FC</b>	1,4	3,5	3,7	7,5	22,8	34,6	2,7	3,8	3,9	6,3	2,6	5,6	1,3	4,6
<b>HHV</b>	15,5	16,3	16,4	16,9	26,2	26,9	17,2	17,4	17,5	17,7	8,8	12,8	5,7	8,0

Analiza elementarna (% masowy, stan suchy)														
	SS				WB		SS + 10% WB				SS + 10 % CaO		SS + 20 % CaO	
	Raw	250	275	300	Raw	300	Raw	250	275	300	Raw	300	Raw	300
<b>C</b>	27,6	29,5	30,3	31,8	57,0	59,2	28,2	28,6	29,9	32,1	16,8	22,7	11,6	15,4
<b>H</b>	4,1	4,0	3,6	3,6	4,2	3,4	4,4	4,3	3,6	3,3	2,9	2,3	2,7	2,2
<b>N</b>	4,3	4,7	4,8	4,9	0,9	0,9	4,1	4,1	4,8	4,9	2,2	2,2	2,1	2,1
<b>S</b>	1,0	1,1	1,0	1,0	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,4	0,3	0,3	0,3
<b>O</b>	27,1	23,7	23,2	19,2	26,1	20,3	27,5	25,6	23,4	19,7	32,6	24,7	27,9	24,4

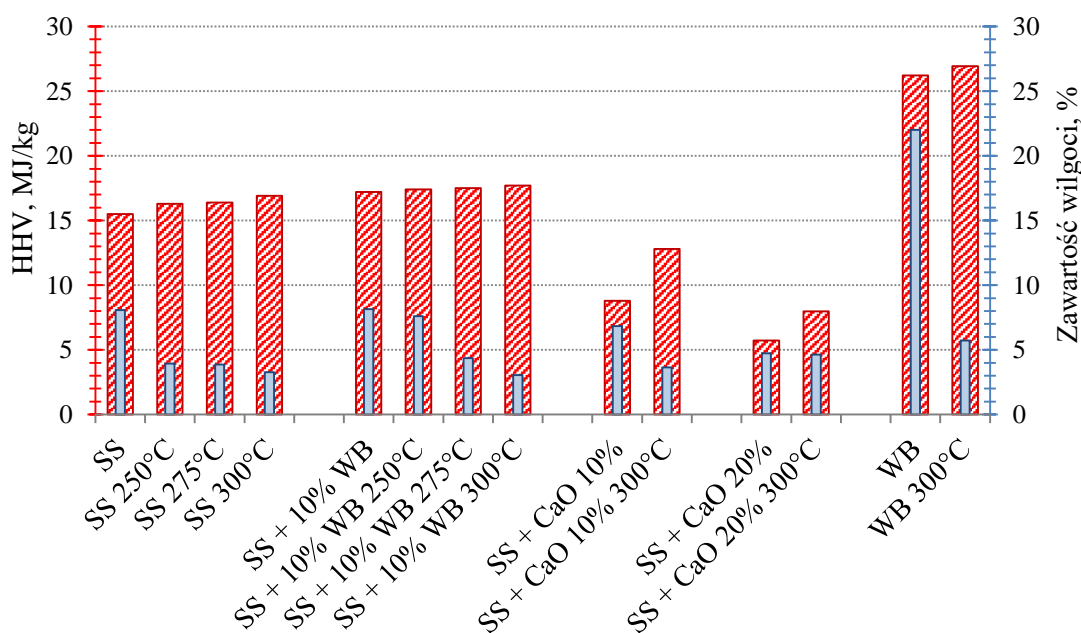
#### 4.5.2. Toryfikacja osadów ściekowych z dodatkami

W czasie toryfikacji osadów ściekowych zaobserwowano zmniejszającą się wydajność masową oraz energetyczną w wyniku rosnących temperatur. We wszystkich przypadkach wydajność energetyczna była wyższa niż odpowiadająca tej samej temperaturze wydajność masowa. Było to spowodowane wyższym od jedności stopniem zagęszczenia energii (tj. HHV produktu było wyższe niż HHV odpowiedniego surowca), co jest typowe dla procesu toryfikacji. Zaskakującym wynikiem jest to, że wydajność masowa toryfikacji osadu ściekowego była znacznie niższa i malała znacznie szybciej w stosunku do analogicznych testów z dodatkiem węgla brunatnego (Rys. 62). Spośród prób toryfikacji przeprowadzonych w temperaturze 300°C najwyższą wydajność masową uzyskano podczas toryfikacji węgla brunatnego. Jest to zaskakujące, ponieważ węgiel brunatny charakteryzuje się wyższą zawartością substancji lotnych w porównaniu z osadem ściekowym (Tabela 16).



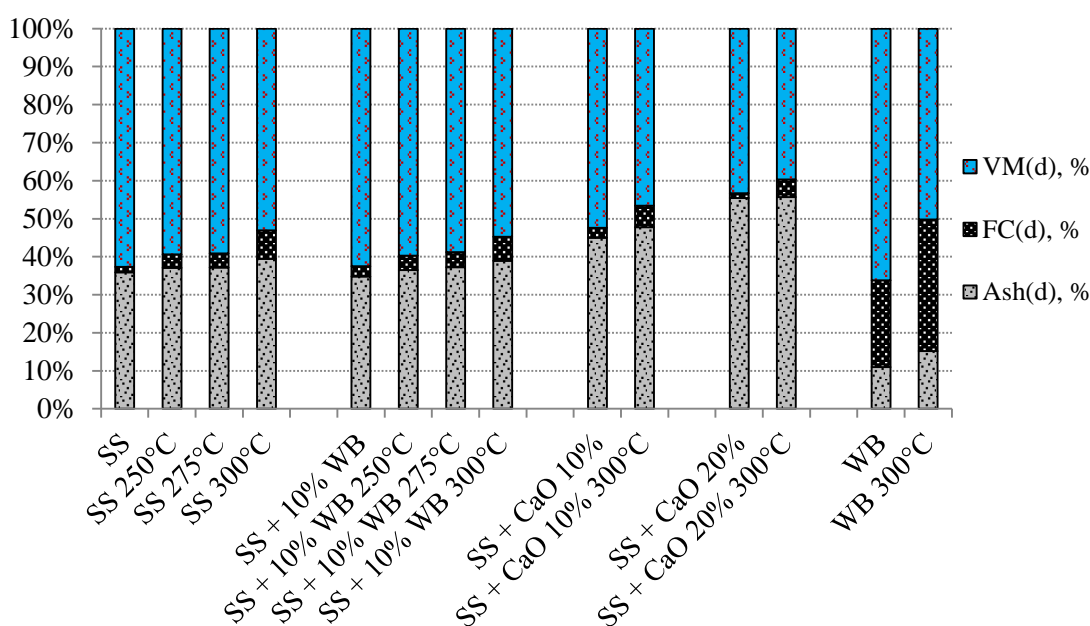
Rys. 62 Wydajność masowa (MY), energetyczna (EY) i zagęszczenie energetyczne (ED), po procesie toryfikacji osadów ściekowych (SS) oraz osadów z 10 % dodatkiem węgla brunatnego (WB) i czystego węgla brunatnego (WB).

We wszystkich przypadkach badania wykazały wpływ toryfikacji na poprawę kaloryczności produktu (Rys. 63). Ogólnie nieco wyższa wydajność energetyczna, uzyskana dla badań z dodatkiem 10% węgla brunatnego wskazuje, że więcej energii chemicznej zostało zatrzymane w produkcie. W wyniku toryfikacji, tak jak się spodziewano, zanotowano spadek zawartości wilgoci wraz z temperaturą procesu. Interesujący jest fakt, że mimo iż wartość wyjściowa wilgoci dla osadu ściekowego oraz w mieszance z węglem brunatnym była podoba na początku (surowe mieszanki) i na końcu (w przypadku toryfikacji w 300°C), to w temperaturze 250°C spadek wilgotności paliwa był większy dla samego osadu ściekowego. Wynika z tego, że węgiel brunatny chociaż wnosi istotny wkład w kaloryczność paliwa to suszy się wolniej niż badany osad ściekowy (Rys. 63).

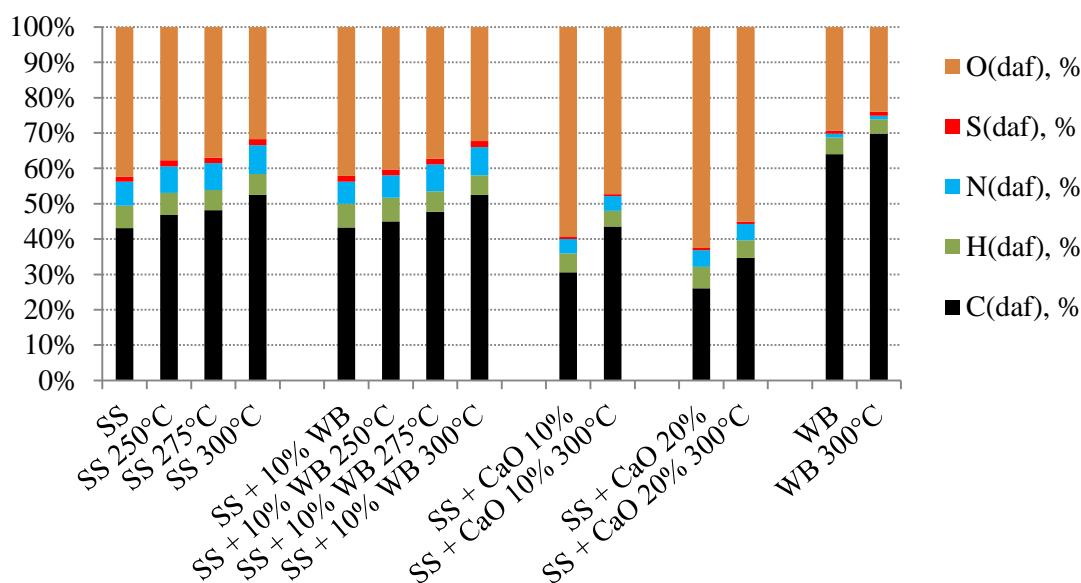


Rys. 63 Kaloryczność (HHV) oraz zawartość wilgoci w osadach ściekowych i dodatkach.

Obserwując wyniki analizy technicznej (Rys. 64) widać, że dodatek tlenku wapnia przejawiał się zwiększoną zawartością popiołu w mieszankach z osadem ściekowym, które i tak już miały znaczny udział części mineralnej. Dodatek węgla brunatnego o 11% udziale popiołu spowodował niewielki, proporcjonalny spadek zawartości popiołu w mieszance z węglem. We wszystkich przypadkach wzrostowi temperatury towarzyszył wzrost karbonizacji zarówno substancji organicznej (FC - Rys. 64) jak i węgla pierwiastkowego (C - Rys. 65). Toryfikacja spowodowała również zmniejszenie zawartości tlenu we wszystkich przypadkach, nie stwierdzono natomiast wyraźnego wpływu procesu na zawartość siarki, azotu czy wodoru, w odniesieniu do odpowiedniego surowca (Rys. 65). Analizując wpływ CaO na proces toryfikacji w 300°C (Rys. 65), zauważyć można wyraźny spadek zawartości azotu z 8,2 na około 4,4% (stan suchy bezpopiołowy) oraz siarki z 1,7 na 0,6 %. Część azotu była wydzielana już na etapie mieszania w postaci NH<sub>3</sub> (Rys. 61), natomiast otrzymywane stężenia raczej nie usprawiedliwiają utraty aż połowy tego pierwiastka.



Rys. 64 Wyniki analizy technicznej z toryfikacji osadów ściekowych i dodatków, stan suchy (d).



Rys. 65 Wyniki analizy elementarnej z torfikacji osadów ściekowych i dodatków, stan suchy bezpopiołowy (daf).

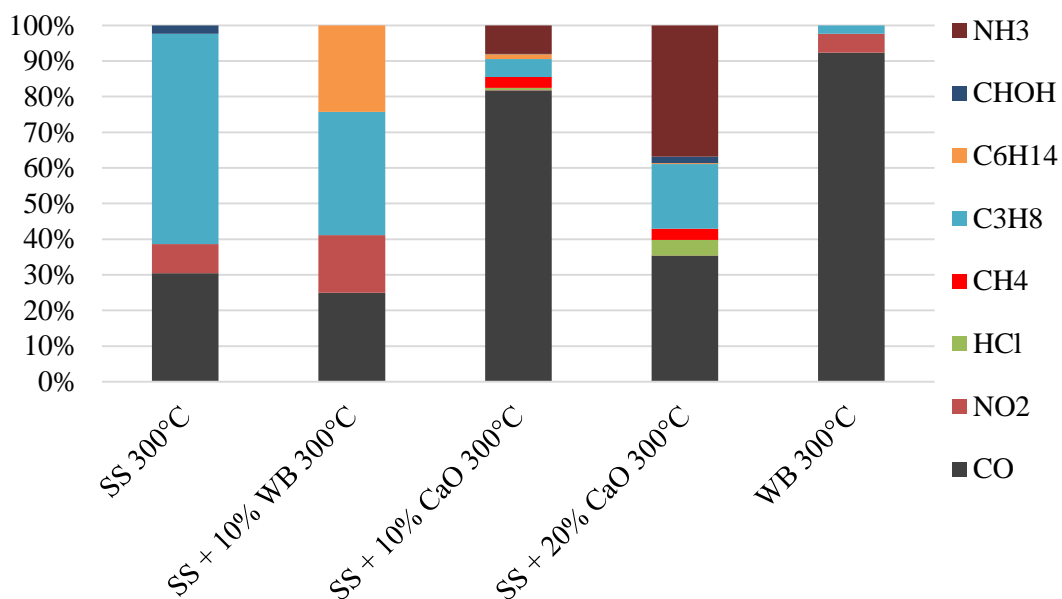
#### 4.5.3. Wpływ dodatków na jakość torgazu z torfikacji osadów ściekowych

Przeprowadzone pomiary składu gazu wykazały, że CO<sub>2</sub> jest najliczniej występującym składnikiem gazowym zaraz po wykluczeniu azotu podawanego do inertyzacji komory torfikacji. Zabieg taki wydaje się być uzasadniony ponieważ azot nie bierze udziału w reakcjach torfikacji. Rzeczywiste stężenia CO<sub>2</sub> w torgazie podczas wszystkich testów przeprowadzonych w temperaturze 300°C porównano w Tabela 17. Ogólny wzrost stężenia CO<sub>2</sub> przy zwiększonych ilościach CaO (widoczne dopiero przy 20% udziale) stosowanego, jako dodatek może sugerować, że ma on pewien potencjał wspomagania rozkładu innych węglowodorów.

Tabela 17 Średnie stężenia CO<sub>2</sub> zmierzone podczas torfikacji osadów ściekowych surowych i z dodatkami dla temperatury 300°C.

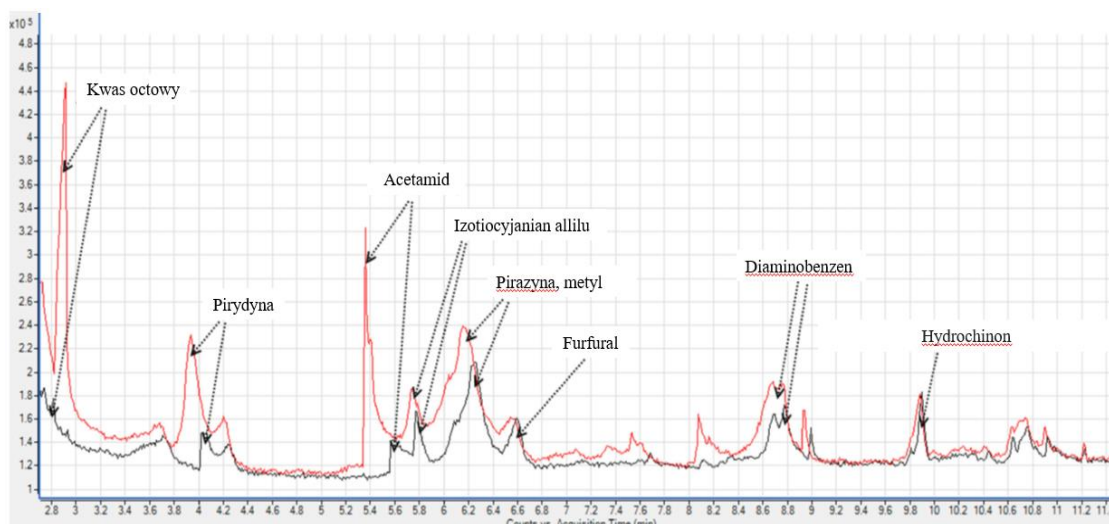
	SS 300°C	SS + 10% WB 300°C	SS + 10% CaO 300°C	SS + 20% CaO 300°C	WB 300°C
CO <sub>2</sub> , % obj	4,18	0,85	3,80	6,00	1,52

Ze względu na stosunkowo małą zawartość części lotnych zarówno w osadzie ściekowym jak i węgla brunatnym (w odniesieniu do biomasy lignocelulozowej) oraz powolne odgazowanie, strumień wydzielanego torgazu w stosunku do ilości gazu pomocniczego był niewielki. W związku z tym na Rys. 66 przedstawiono stężenia związków mniejszościowych jakie udało się wykryć w strumieniu torgazu pochodzącego z torfikacji przeprowadzonej tylko dla 300°C. Z przedstawionego wykresu można zaobserwować, że dodatek wapna palonego sprzyja wzrostowi udziału CO. Jednak dodatek 10% CaO masowo wydaje się być znacznie korzystniejszy niż dodatek 20%, przynajmniej jeśli chodzi o CO. Podobnie jak podczas mieszania CaO z surowym osadem ściekowym i w tym przypadku większy udział CaO sprzyjał powstawaniu amoniaku jako jednego z produktów ubocznych. Z drugiej strony dodatek węgla brunatnego wydaje się sprzyjać emisji nieco cięższych gazów. Dodanie 10% węgla brunatnego skutkowało zmniejszeniem ilości propanu na rzecz heksanu.

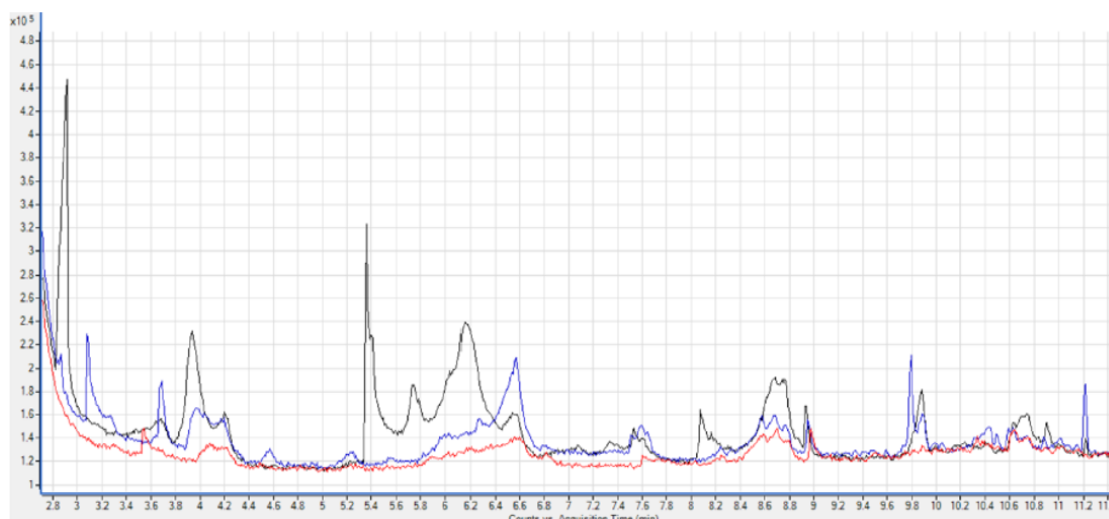


Rys. 66 Niekondensujące składniki torgazu wydzielające się w śladowych ilościach podczas toryfikacji w 300°C.

Wśród kondensujących związków torgazu analiza GC-MS wykazała obecność między innymi: kwasu octowego, acetamid i pirydyny (Rys. 67). Stężenia wyżej wymienionych rosły wraz ze wzrostem temperatury toryfikacji osadu ściekowego (z 275 na 300°C). Stężenia pozostałych związków wyszczególnione na (Rys. 67) zdają się również zwiększać, chociaż istnieje niepewność związana w tym przypadku z możliwością przesunięcia linii bazowej. Tym niemniej dość łatwo zauważyć pewien trend na korzyść mniejszych temperatur toryfikacji, związany z mniejszą ilością formowanych smół. Efekt wzrostu ilości substancji smolistych wraz z temperaturą pirolizy jest powszechnie znany i jest on poniekąd powodem, dla którego proces pirolizy jest stosowany [280]. W tym przypadku mamy do czynienia z pewną odmianą pirolizy (toryfikacją), dla której kluczowym celem jest uzyskanie jak najlepszego produktu stałego. Stąd też wyniki dalszych badań przedstawione na Rys. 68, których celem było zmniejszenie ilości smół. W tym przypadku wyniki analizy GC dość wyraźnie pokazują, że dodatek CaO ma tendencję do sprzyjania ogólnemu zmniejszeniu ilości formujących się smół wraz ze wzrostem stężenia.



Rys. 67 Związki kondensujące obecne w torzazie - porównanie analizy GC-MS dla toryfikacji osadów ściekowych w temperaturze 275°C (linia czarna) i 300°C (linia czerwona).



Rys. 68 Związki kondensujące obecne w torzazie - porównanie analizy GC-MS dla toryfikacji osadów ściekowych w temperaturze 300°C; bez dodatku (linia czarna), z dodatkiem 10% CaO (linia niebieska), z dodatkiem 20% CaO (linia czerwona).

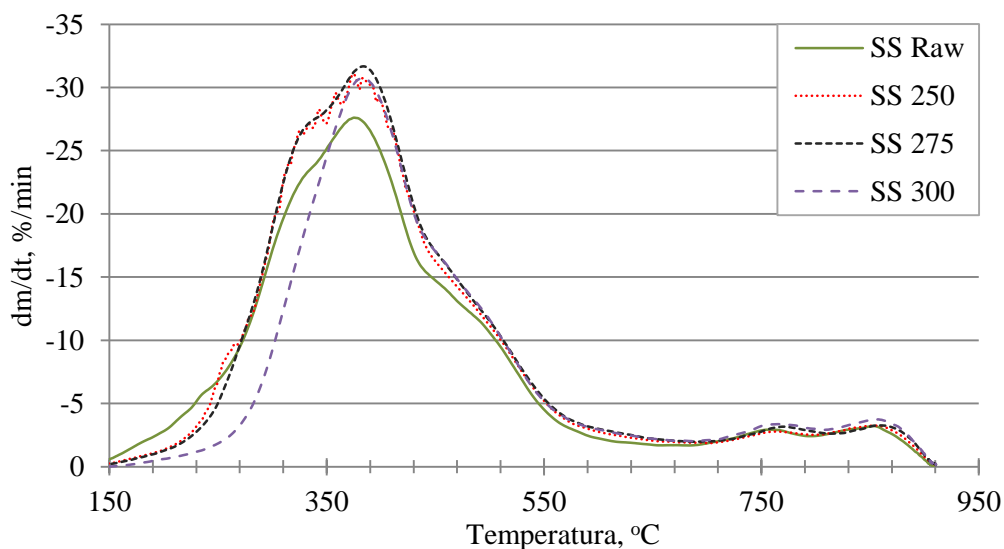
#### 4.5.4. Analiza termogravimetryczna

Aby ocenić wpływ toryfikacji osadów ściekowych na ich parametry paliwowe w kontekście dalszego wykorzystania do procesów energetycznych, przeprowadzono testy pirolizy na termogravimetrze. Testy wykonano w atmosferze azotowej dla tego samego programu temperaturowego. W wyniku wcześniejszej toryfikacji osadów ściekowych nastąpił wzrost reaktywności paliwa (Rys. 69), objawiający się wyraźną różnicą w wysokości piku w przypadku paliw poddanych toryfikacji. Jednocześnie zauważono niewielkie przesunięcie maksymalnej wartości piku w kierunku wyższych temperatur (Tabela 18), co jest oczywiście związane z wcześniejszym odgazowaniem części substancji lotnych.

Tabela 18 Szczytowe wartości szybkości utraty masy i odpowiadające im temperatury z krzywych DTG, dla pirolizy torfikatów osadu ściekowego z dodatkami.

	Pik I		Pik II		Pik III	
	Wielkość %/min	Temp. °C	Wielkość %/min	Temp. °C	Wielkość %/min	Temp. °C
SS Raw	27,6	375	-	-	-	-
SS 250°C	31,0	376	-	-	-	-
SS 275°C	31,7	384	-	-	-	-
SS 300°C	30,8	383	-	-	-	-
SS + 10% CaO	10,5	319	13,4	477	17,9	795
SS + 10% CaO 300°C	7,6	350	17,9	460	16,6	767
SS + 20% CaO	7,5	310	17,0	455	16,1	760
SS + 20% CaO 300°C	8	350	13,7	483	18,0	806

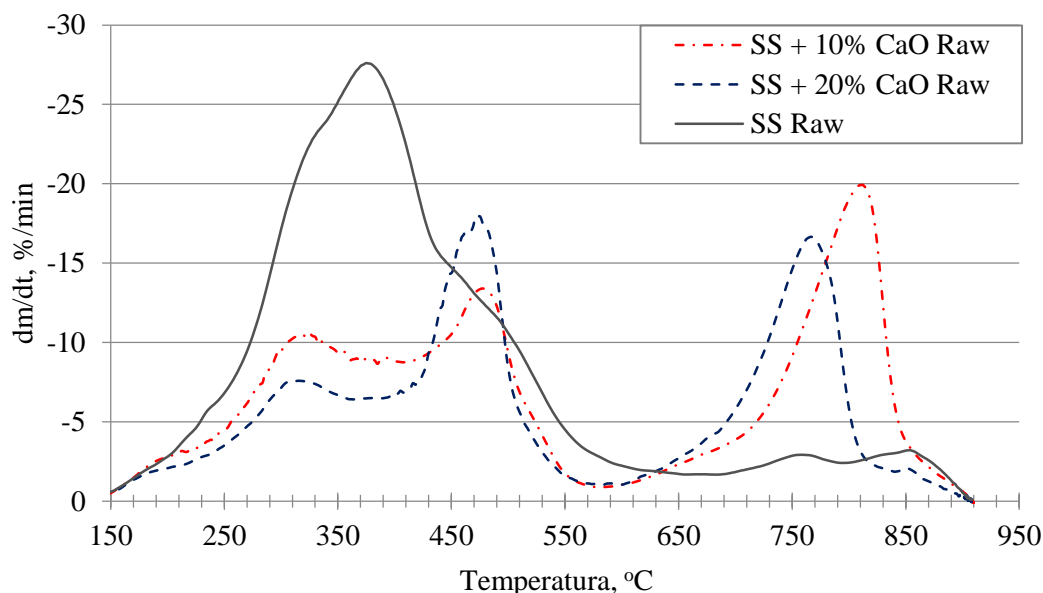
Maksymalna wartość piku dla pirolizy torfikatów w każdym przypadku była podobna. To co charakterystycznego udało się zaobserwować, to wyraźne różnice w przebiegach krzywych DTG, szczególnie w obszarze temperatur zaliczanych do procesu torfikacji (do 350°C). Uzyskane krzywe DTG dla próbek torfikowanych w temperaturach 250 i 275°C są prawie identyczne. To, co wyraźnie odróżnia próbkę poddaną torfikacji w 300°C od dwóch poprzednich, z punktu widzenia DTG, to utrata charakterystycznego płaskowyzu zaraz przed pikiem, co przejawia się wolniejszą pirolizą w niższych temperaturach (Rys. 69). Po osiągnięciu maksymalnej wartości piku dalszy przebieg krzywych DTG był niemal identyczny niezależnie od wcześniejszej temperatury torfikacji.



Rys. 69 Krzywe DTG dla surowych i torfikowanych osadów ściekowych, rozkład w azocie.

W odróżnieniu od surowego osadu ściekowego mieszaninę osadu z dodatkiem CaO można opisać trzema charakterystycznymi pikami (Rys. 70 i Tabela 18). Pierwszy pik jest osiągnięty nieco powyżej 300°C, co odpowiada górnej temperaturze procesu torfikacji. Drugi pik występuje w temperaturze pomiędzy 450 a 500°C, co stanowi dolną granicę typowego zakresu temperatur dla procesu szybkiej pirolizy. Trzeci pik osiągnięty jest w bliskim sąsiedztwie 800°C, co mieści się w zakresie typowym dla procesu kalcynacji. Pomimo iż krzywa DTG surowego osadu ściekowego charakteryzuje się tylko jednym pikiem, to jest on pod względem zajmowanej powierzchni zdecydowanie

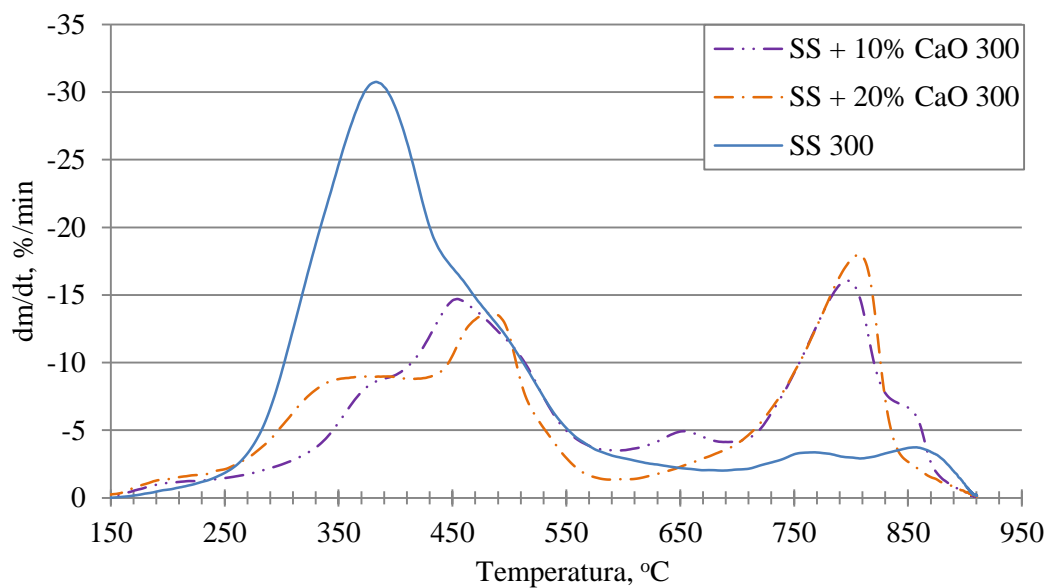
większy niż odpowiadające mu dwa piki występujące podczas pirolizy osadu ściekowego z dodatkami CaO (Rys. 70). Prowadzi to do wniosku, że prędkość uwalniania lotnych związków jest mniejsza w przypadku pirolizy osadu ściekowego z dodatkiem CaO. W praktyce oznacza to wydłużony czas przebywania w strefach gorących temperatur, co może częściowo wyjaśnić odmienny skład wydzielających się gazów (Rys. 66). „Wypłaszczenie” krzywej DTG pomiędzy dwoma pikami świadczy o tym, że substancje lotne są wydzielane w stosunkowo stałym tempie (Rys. 70). Wzrost ilości użytego CaO powoduje podwyższenie drugiego piku kosztem pierwszego. Sugeruje to, że podczas torfikacji mieszaniny osadów ściekowych z dodatkiem CaO można uzyskać mniejsze ilości torgazu. Efekt ten tylko częściowo można wytłumaczyć mniejszą zawartością substancji lotnych w mieszaninie (Rys. 64). W świetle zaprezentowanych wyników wydaje się zasadne aby całą resztę, to znaczy zmiany w składzie jak i ilości torgazu, przypisać katalitycznemu działaniu CaO. Zwiększenie dodatku CaO wydaje się sprzyjać tworzeniu większych ilości CO<sub>2</sub> (Tabela 17). Może to stanowić problem, ponieważ mniejsza ilość torgazu wraz z proporcjonalnie wyższą zawartością obojętnego CO<sub>2</sub>, doprowadzi do zwiększenia zapotrzebowania na paliwo pomocnicze wykorzystywane do podtrzymywania procesu.



Rys. 70 Krzywe DTG dla osadu ściekowego surowego i z dodatkiem CaO, rozkład w azocie.

Tendencja do przedłużonego odgazowania torfikowanych próbek z dodatkiem CaO pozostaje taka sama co w przypadku próbek nie poddanych temu procesowi (Rys. 70 i Rys. 71). To co wyraźnie odróżnia proces torfikacji wspomnianych mieszanek to utrata pierwszego piku, który jest widoczny dla próbek surowych w temperaturach bliskich 300°C. Obszar utraconego piku wydaje się być ramieniem piku drugiego, który pojawia się w przedziale 450 – 500°C.

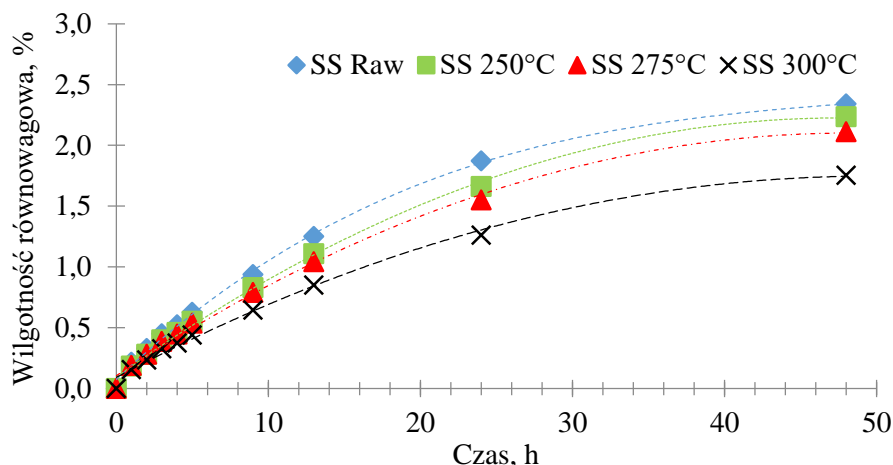




Rys. 71 Krzywe DTG dla toryfikatów ( $300^{\circ}\text{C}$ ) z osadu ściekowego surowego i z dodatkiem CaO, rozkład w azocie.

#### 4.5.5. Hydrofobowość toryfikowanych osadów ściekowych

Omawiając proces toryfikacji osadu ściekowego w kontekście wytwarzania alternatywnego paliwa nie można pominąć kwestii przechowywania takiego paliwa. Jest dość oczywiste, że absorpcja wilgoci z otoczenia jest ważnym wskaźnikiem determinującym jakość paliwa. Aby ocenić skłonności osadów ściekowych do wchłaniania wilgoci z otoczenia przeprowadzono eksperyment w specjalnej komorze pozwalającej na utrzymanie warunków stałej wilgotności i temperatury (RH 40% i temperatura  $15^{\circ}\text{C}$ ). Warunki eksperymentu ustalono tak, aby były zbliżone do typowych warunków panujących w kotłowni w okresie zimowym. Wyniki eksperymentu przedstawiono na Rys. 72. Biorąc pod uwagę zawartość wilgoci w toryfikatach (Rys. 63), można oczekiwać, że otrzymany produkt nie będzie podatny na wchłanianie wilgoci podczas przechowywania w zasobniku paliwa. Innymi słowy, zawartość wilgoci w toryfikacie jest zbliżona do uzyskanej wilgotności równowagowej dla warunków przechowywania w leju. Wyniki badań potwierdziły zwiększoną rezystywność względem absorpcji wilgoci z otoczenia, tak jak ma to miejsce w przypadku biomasy lignocelulozowej, również dla osadów ściekowych. Wraz z temperaturą toryfikacji ilość zaabsorbowanej wilgoci po czasie 48 godzin malała. Wynik nie jest jednoznaczny dla toryfikatów pochodzących z temperatur  $250$  i  $275^{\circ}\text{C}$ , tym niemniej co do zasady toryfikaty osadów ściekowych wolniej wchłaniały wilgoć z otoczenia.



Rys. 72 Skłonność do wchłaniania wilgoci przez osady ściekowe poddane torfikacji w różnych temperaturach.

#### 4.5.6. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że w wyniku torfikacji osadów ściekowych możliwa jest poprawa takich samych parametrów paliwowych, co w przypadku biomasy lignocelulozowej. Dzięki torfikacji zaobserwowano wzrost kaloryczności, spadek wilgotności oraz wzrost karbonizacji osadu ściekowego. Wilgotność równowagowa malała wraz ze wzrostem temperatury torfikacji, co wskazuje na poprawę w zakresie możliwości przechowywania paliwa.

Zastosowanie węgla brunatnego jako dodatku spowodowało zwiększenie wydajności masowej, pomimo znacznie większej zawartości części lotnych (w suchej masie) w porównaniu z osadem ściekowym. Mieszanki z 10% dodatkiem węgla brunatnego charakteryzowały się wyższą wydajnością energetyczną uzyskiwaną podczas torfikacji. Badania wykazały także, że chociaż węgiel brunatny wnosi istotny wkład w kaloryczność paliwa, to proces suszenia osadu ściekowego z jego dodatkiem przebiegał wolniej niż dla samego osadu.

Dodatek CaO do osadu ściekowego poddanego torfikacji spowodował znaczny spadek zawartości azotu oraz siarki w próbce stałej. Częściowo za ubytek azotu odpowiada wydzielanie się  $\text{NH}_3$  już na etapie mieszania, natomiast otrzymywane stężenia raczej nie usprawiedliwiają utraty aż połowy udziału tego pierwiastka. Zauważono również ogólny wzrost stężenia  $\text{CO}_2$  przy zwiększonych ilościach dodatku CaO. Efekt ten może sugerować, że CaO ma potencjał do wspomagania rozkładu węglowodorów.

Podczas torfikacji osadu ściekowego zauważono, że wzrost udziału CaO powoduje zmniejszenie się udziału smół. CaO przyczynia się do zmniejszenia prędkości uwalniania części lotnych w przypadku pirolizy osadu ściekowego. W praktyce oznacza to, wydłużony czas przebywania w strefach gorących temperatur, co może częściowo wyjaśnić odmienny skład wydzielających się gazów.

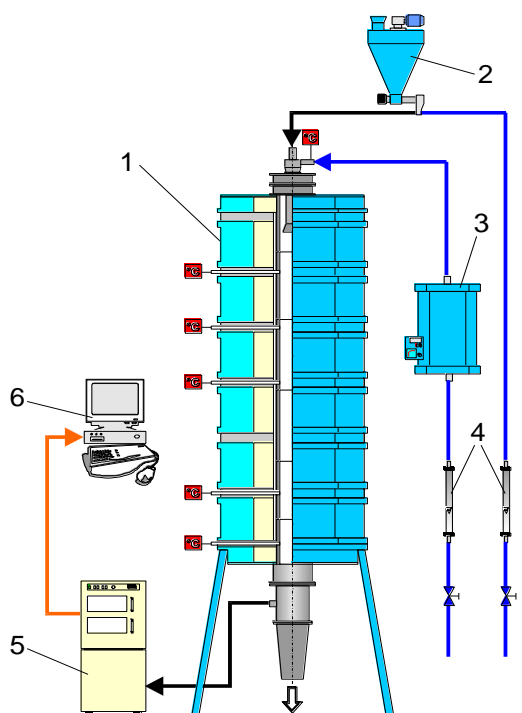
#### 4.6. EFEKT ZASTOSOWANIA TORYFIKOWANEJ BIOMASY W PROCESIE SPALANIA WĘGLA

Poprzez wykonanie badań eksperymentalnych starano się odpowiedzieć na pytanie czy dodatek toryfikowanej biomasy do węgla w procesie współspalania wpływa na zjawiska związane z intensyfikacją zanieczyszczeń powierzchni ogrzewalnych oraz na jakość wypalenia paliwa. Paliwami referencyjnymi wykorzystanymi w badaniach były dwa węgle: węgiel brunatny pochodzący z kopalni Turów oraz węgiel kamienny pochodzący z KWK Janina. Paliwem dodatkowym był toryfikat ze zrębków drzewnych.

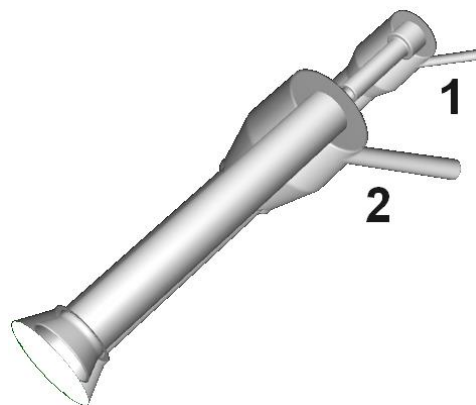
##### 4.6.1. Opis stanowiska badawczego i warunków procesu

Stanowisko laboratoryjne wyposażone było w izotermiczny reaktor przepływowy (IFR) o mocy 20 kW (Rys. 73). Reaktor składał się z ceramicznej rury o średnicy wewnętrznej 135 mm i długości 3 m, ogrzewanej przez sześć, niezależnie sterowanych, stref grzewczych wyposażonych w grzałki elektryczne. Każdorazowo przed testami reaktor był wygrzewany do momentu osiągnięcia jednakowej temperatury ścianki rury na całej swojej długości (1200°C). Bazując na parametrach przepływowych czas przebywania paliwa w strefie wysokich temperatur oszacowano na ~2s. W górnej części reaktora opadowego zainstalowano palnik pyłowy o maksymalnej wydajności 5 kg/h, którego geometrię przedstawiono na Rys. 74. Proces spalania paliwa realizowano przy stałym całkowitym przepływie powietrza 4 m<sup>3</sup>/h oraz zmieniającym się strumieniu paliwa. W palniku zastosowano rozdział strumienia powietrza na powietrze pierwotne (podawane wraz z paliwem) oraz powietrze wtórne. Temperatury strumieni powietrza wynosiły odpowiednio 60 i 120°C. Wilgotność powietrza podawanego do spalania była na stałym poziomie 2% przez cały czas trwania eksperymentu. Stanowisko badawcze zostało wyposażone w system sterowania podstawowymi parametrami procesu oraz system akwizycji danych pomiarowych.

W trakcie realizacji badań utrzymywano współczynnik nadmiaru powietrza na poziomie  $\lambda = 1,2 - 1,5$ . Udziały masowe toryfikowanej biomasy w strumieniu paliwa wynosiły odpowiednio: 10, 30 i 50%. Podczas prowadzenia badań eksperymentalnych realizowano pomiar stężeń wybranych składników spalin oraz jakości wypalenia paliwa.



Rys. 73 Schemat stanowiska IFR, 1-komora spalania, 2- podajnik paliwa, 3-ogrzewacz powietrza, 4- kontrola strumieni powietrza pierwotnego i wtórnego, 5- analizator gazu, 6- jednostka akwizycji danych



Rys. 74 Geometria palnika i kanały wlotowe (1 – powietrze pierwotne, 2 – powietrze wtórne).

#### 4.6.2. Przygotowanie paliw

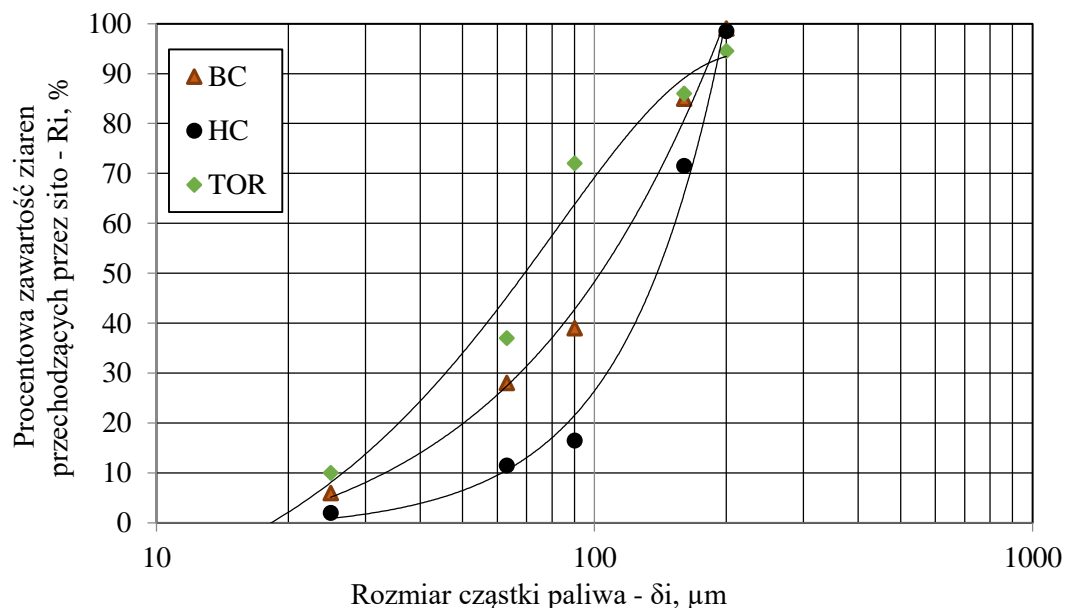
Paliwo wykorzystywane w badaniach było wstępnie wysuszone i zmielone do uzyskania rozmiaru cząstek poniżej 200  $\mu\text{m}$ . Próbkę paliw zmielono w młynie krzyżowo-młotkowym z sitem 200  $\mu\text{m}$ , a następnie przeprowadzono analizę rozkładu ziarnowego na sitach o rozmiarach oczek: 160  $\mu\text{m}$ , 106  $\mu\text{m}$ , 90  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$ . Uzyskany skład ziarnowy badanych paliw przedstawiono na Rys. 75, natomiast w Tabeli 19 przedstawiono ich analizę techniczną i elementarną. Bezpośrednio przed badaniami paliwa węglowe były dodatkowo suszone do wilgotności około 7%, natomiast torfikat do wilgotności poniżej 1%.

Tabela 19 Analiza techniczna i elementarna paliw surowców, z których przygotowano mieszanki

Rodzaj paliwa	Skrót	$Q_s$ ,	Ash <sup>d</sup>	VM <sup>d</sup>	C <sup>d</sup>	H <sup>d</sup>	N <sup>d</sup>	S <sup>d</sup>
Jednostka	-	MJ/kg	%	%	%	%	%	%
Toryfikat drzewny	TOR	20,8	3,6	46,2	59,5	5,60	0,23	0,12
W.K. Janina IV	HC	25,5	11	36,9	61,3	3,67	1,43	0,98
W.B. Turów K9	BC	20,1	14,2	56,4	58,1	7,66	0,47	0,76

Wyniki badań rozkładu ziarnowego paliw (Rys. 75) pokazują, że znacznie większy stopień rozdrobnienia paliwa uzyskano w przypadku torfikatu niż węgla. Przykładowo 72% wszystkich cząstek torfikatu miało rozmiar  $\delta_i \leq 90 \mu\text{m}$ . Dla porównania udział frakcji  $\delta_i \leq 90 \mu\text{m}$ , dla węgla brunatnego wynosił 39%, natomiast dla węgla kamiennego

16,5%. Dla mniejszych rozmiarów ziaren różnica ta wyraźnie malała, jednakże trend rozkładu ziarnowego dla pozostałych frakcji został utrzymany na podobnym poziomie, tzn. najwięcej cząstek dla wybranego paliwa otrzymano z przedziału  $\delta_i = 63 - 160 \mu\text{m}$ .



Rys. 75 Skład granulometryczny badanych paliw otrzymanych po zmieleniu.

#### 4.6.3. Wyniki eksperymentu

##### *Analiza ryzyka zanieczyszczenia powierzchni ogrzewanych kotła*

Ocenę wpływu dodatkowego paliwa na ryzyko związane z zanieczyszczeniem powierzchni ogrzewanych w kotłach, przeprowadzono w oparciu o wyniki analizy tlenkowej z wykorzystaniem techniki fotometrii płomieniowej (Tabela 21).

Dzięki otrzymanym wynikom określono kolejne wskaźniki służące do oceny ryzyka (równania 25 – 30). W literaturze naukowej istnieje wiele równań do identyfikacji ww. wskaźników spośród których wybrano następujące: SR – wskaźnik lepkości żużla, Fu – wskaźnik zanieczyszczenia, BAI – wskaźnik aglomeracji złoża, IC – wskaźnik stosunku tlenku żelaza do tlenku wapnia, SI – wskaźnik stosunku tlenków upłynnienia do spiekania, B/A – wskaźnik podstawy żużlowania (stosunek ilości tlenków zasadowych do kwasowych). Obowiązujące zakresy obliczanych wskaźników wraz z ich przedziałami przedstawiono w Tabeli 20.

$$S_R = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} \cdot 100 \quad (25)$$

$$F_u = \left( \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \right) \cdot (Na_2O + K_2O) \quad (26)$$

$$BAI = \frac{Fe_2O_3}{K_2O + Na_2O} \quad (27)$$

$$IC = \frac{Fe_2O_3}{CaO} \quad (28)$$

$$SI = \frac{CaO + MgO + Na_2O + K_2O + Fe_2O_3 + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (29)$$

$$B/A = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (30)$$

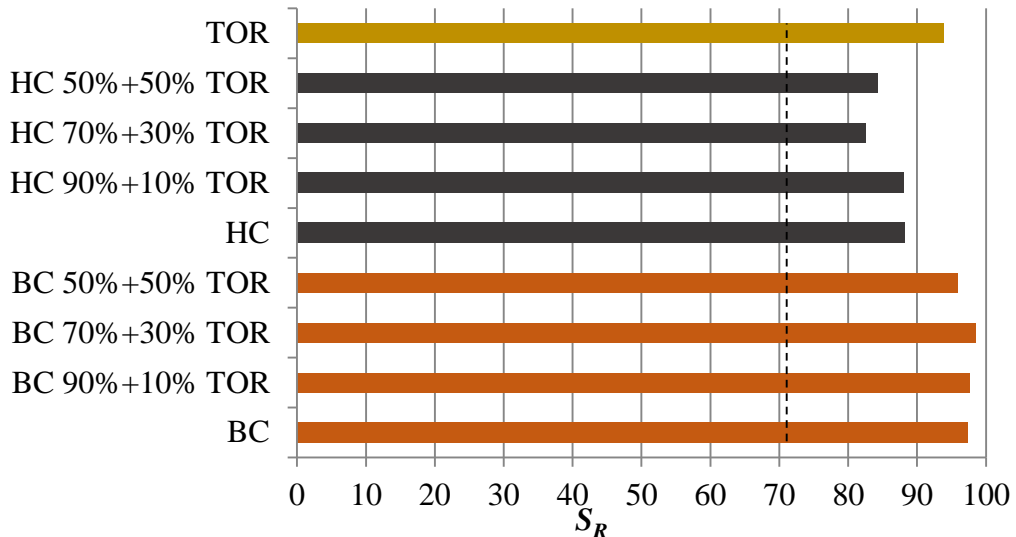
Tabela 20 Wskaźniki opisujące ryzyko wystąpienia danego zanieczyszczenia.

Wskaźnik	Ryzyko związane z wystąpieniem zanieczyszczenia				Źródło
	Niskie	Średnie	Wysokie	Bardzo wysokie	
$S_R$	$72 < S_R$	$65 < S_R < 72$		$S_R < 65$	[281]
$F_u$	$F_u \leq 0,6$		$0,6 < F_u \leq 40$	$40 < F_u$	[281]
$BAI$	$BAI > 0,15$	-	$BAI < 0,15$	-	[281]
$IC$	$IC < 0,3$ i $IC > 3,0$	-	$0,3 < IC < 3,0$	-	[282]
$SI$	$SI < 0,75$ i $SI > 2,0$	-		$0,75 < SI < 2,0$	[283]
$B/A$	$B/A < 0,5$	$0,5 < B/A < 1,0$		$B/A > 1,0$	[284]

Tabela 21 Wyniki analizy tlenkowej popiołów ze spalania różnych mieszanek paliwowych.

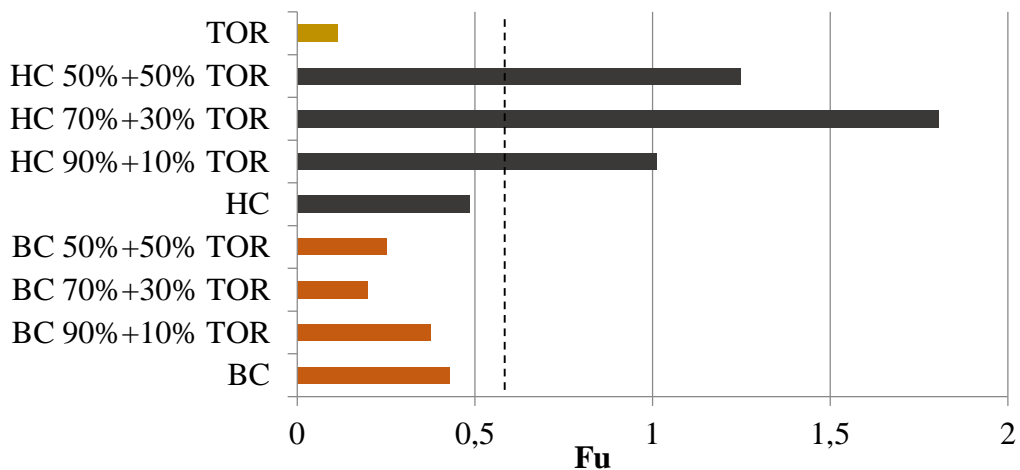
Paliwo	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	K <sub>2</sub> O, %	CaO %	Na <sub>2</sub> O %	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> %	MgO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	SiO <sub>2</sub> %
BC	1,92	1,21	0,02	4,09	0,02	0,23	10,85	3,75	77,9
BC+10Tor	1,75	1,20	0,04	3,8	0,04	0,20	5,59	4,19	83,2
BC+30Tor	1,15	0,78	0,10	2,98	0,05	0,17	3,76	4,15	90,6
BC+50Tor	3,16	0,84	0,44	2,49	0,08	0,13	1,94	4,15	86,8
HC	8,50	1,59	0,96	1,59	0,03	0,63	9,48	1,61	75,6
HC+10Tor	8,11	2,36	1,30	3,08	0,04	0,82	8,03	1,29	74,9
HC+30Tor	12,1	2,05	1,99	4,63	0,10	0,51	8,84	1,40	68,4
HC+50Tor	10,8	1,65	2,46	3,65	0,13	0,49	5,93	1,39	73,5
TOR	4,45	1,27	1,22	0,18	0,11	0,20	2,17	0,30	90,1

Analiza składu tlenkowego oznaczonych popiołów wykazała, że wszystkie mieszanki mają niską skłonność do żużlowania (Rys. 76). W przypadku węgla kamiennego, a szczególnie w przypadku mieszanin o dużym udziale biomasy, zauważono niewielkie zmiany w kierunku wzrostu zagrożenia żużlowania, natomiast sam wskaźnik znajdował się cały czas w obszarze niskiego ryzyka. Dla podsuszanego węgla brunatnego wartości te znajdowały się na tym samym poziomie.



Rys. 76 Zmiany wskaźnika żużlowania, wartości  $S_R > 72$  oznaczają małe ryzyko.

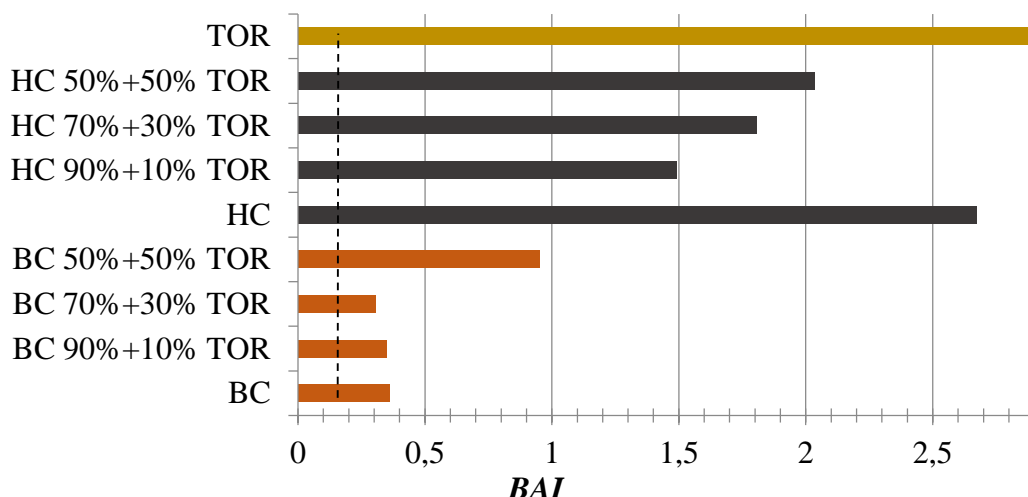
W przypadku wskaźnika skłonności do zanieczyszczania powierzchni grzewczych –  $F_u$  (Rys. 77) zauważono, że dodatek toryfikatu powoduje zmniejszenie zagrożenia podczas współspalania z węglem brunatnym oraz jego wzrost podczas współspalania z węglem kamiennym. Dla węgla brunatnego ryzyko związane ze współspalaniem opisywał niski wskaźnik  $F_u$ , podczas gdy dla węgla kamiennego wskaźnik  $F_u$  znajdował się na średnim poziomie. Czysty toryfikat charakteryzował się najniższym wskaźnikiem  $F_u$ .



Rys. 77 Wskaźnik skłonności do zanieczyszczania powierzchni grzewczych,  $F_u \leq 0,6$  oznacza niskie,  $F_u > 0,6$  oznacza w tym przypadku średnie ryzyko.

Analizując tendencję do aglomeracji złoża (Rys. 78) wnioskować można, że w obu przypadkach ryzyko związane ze współspalaniem dodatkowego paliwa było niskie. Zgodnie z analizą otrzymanych wskaźników wykazano, że mieszanki

podsuszanego węgla brunatnego z toryfikowaną biomasa mają mniejszą skłonność do powodowania zagrożeń wynikających z indeksów tlenkowych w procesie współpalania. Niezbędne jest natomiast zastosowanie dodatkowego procesu suszenia węgla brunatnego, co z kolei wiąże się z dodatkowymi kosztami zarówno inwestycyjnymi jak i eksploatacyjnymi wynikającymi z konieczności wykorzystywania energii na potrzeby procesu.



Rys. 78 Wskaźnik aglomeracji złoża BAI, wartość BAI > 0,15 oznacza niskie ryzyko.

Korzystając ze wzorów (25 – 30) obliczono wartości wskaźników określających skłonność do żużlowania i zanieczyszczenia powierzchni grzewczych kotłów energetycznych stosowanych w aspekcie oznaczania tych parametrów dla węgla. Wyniki przedstawiono w Tabeli 22, w formie mapy zagrożeń identyfikowanych przez odpowiedni kolor. Zgodnie z przedstawionymi wartościami poszczególnych wskaźników, zagrożenie związane ze współpalaniem dodatkowego paliwa w postaci toryfikatu ze zrębki drzewnej nie jest obciążone nadmiernym ryzykiem. W mieszankach z węglem brunatnym przewidywane ryzyko jest niskie, natomiast w przypadku współpalania z węglem kamiennym jest ono na poziomie średnio niskim.

Tabela 22 Mapa ryzyka związanego z wystąpieniem żużlowania i osadzania zanieczyszczeń na powierzchniach grzewczych kotłów

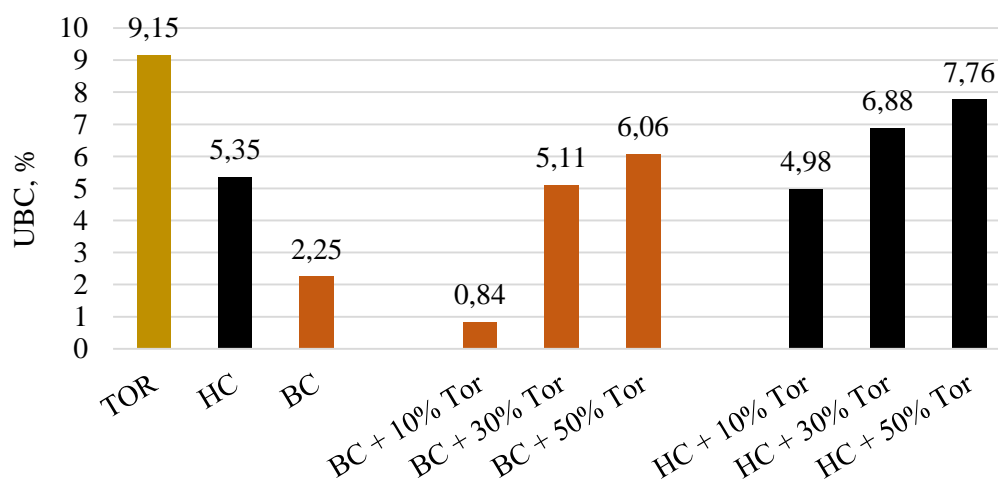
Wskaźnik	IC	SI	SR	B/A	Fu	BAI
BC	96,0	0,081	97,3	0,081	0,428	0,36
BC + 10% Tor	43,8	0,075	97,7	0,075	0,376	0,35
BC + 30% Tor	11,5	0,053	98,5	0,053	0,198	0,31
BC + 50% Tor	7,2	0,076	95,9	0,076	0,253	0,95
HC	8,9	0,153	88,2	0,153	0,487	2,67
HC + 10% Tor	6,2	0,186	88,0	0,186	1,012	1,49
HC + 30% Tor	6,1	0,271	82,4	0,271	1,808	1,81
HC + 50% Tor	4,4	0,236	84,2	0,236	1,249	2,04
TOR	3,6	0,079	93,9	0,079	0,115	3,07

Ryzyko związane z wystąpieniem zanieczyszczenia	Niskie	Średnie	Wysokie	Bardzo wysokie
---	--------	---------	---------	----------------



### *Niedopał w popiele*

Zawartość niespalonego węgla (UBC) w popiołach z elektrowni opalanych węglem, może dochodzić do 6 - 7% lub nawet więcej [285]. Oznacza to utratę paliwa, która powoduje spadek wydajności procesu spalania, a także jest poważnym problemem ekonomicznym. Występowanie niedopalonego węgla w popiele jest zwykle powodowane specyficznym przepływem cząstek przez obszary bogate w paliwo i/lub uzyskanie niewystarczającego czasu przebywania w komorze spalania [286]. W przeprowadzonych badaniach procesu współspalania węgla z toryfikatem, zidentyfikowano wpływ paliwa dodatkowego na UBC, a wyniki przedstawiono na Rys. 79. Podczas testów współspalania badano również emisję  $SO_2$ ,  $NO_x$  i CO. Badania prowadzono dla stałego czasu przebywania paliwa w komorze spalania przy stężeniu tlenu na wylocie z reaktora dochodzącego do 7%. Czas poboru próbki do kreślenia stopnia wypalenia wynosił 40 min.



Rys. 79 Udział niedopalonych cząstek węgla (UBC) występujących w popiele ze spalania różnych mieszanek paliwowych.

W pierwszym przypadku spalano toryfikowaną biomasę, gdzie UBC wynosił ponad 9%. Dla kotła użytkowego wartość ta jest niedopuszczalna, dla porównania w przypadku paliw referencyjnych (węgiel brunatny i kamienny) UBC był na poziomie 2 - 5,5 %. Oznacza to, że w tym konkretnym przypadku (instalacji IFR) dla układu przystosowanego do spalania węgla kamiennego, który ma w istocie symulować warunki zachodzące podczas spalania w węglowym kotle pyłowym, toryfikowana biomasa nie jest paliwem nadającym się do bezpośredniego zastosowania bez uwzględnienia odpowiednich zmian konstrukcyjnych.

W przypadku współspalania 10% toryfikatu z węglami, dla obu testów uzyskano poprawę stopnia dopalenia paliwa. Dalsze zwiększanie udziału toryfikatu w mieszance paliwowej powodowało wzrost zawartości części palnych w popiele. W przypadku współspalania podsuszonego węgla brunatnego z toryfikowaną biomasą najwyższa wartość UBC wyniosła około 6%, a w przypadku węgla kamiennego dochodziła do niespełna 8%.

Z przeprowadzonych testów można wnioskować, że tylko niewielki, bo około 10% udział paliwa dodatkowego w postaci toryfikowanej biomasy nie będzie negatywnie wpływał na ilość niedopału w popiele. Zgodnie z przedstawionymi wynikami granicę tę można by

rozszerzyć do 30% udziału toryfikatu w mieszance z węglem kamiennym, kosztem wzrostu UBC z 5,3 do około 6,9 %, co daje wzrost niedopalonych cząstek o około 1,5%.

Dla większych udziałów toryfikowanej biomasy następował gwałtowny wzrost UBC. Powodem takiego zachowania mógł być szybszy przepływ znacznie mniejszych od węgla cząstek toryfikatu przez komorę spalania co skutkowało krótszym czasem przebywania w strefie gorących temperatur. Zazwyczaj paliwa biomasowe (w tym przypadku toryfikat) zapalają się szybciej, ale w płomieniu wydzielają więcej substancji lotnych, co tworzy nieco bardziej wydłużone płomienie, a w konsekwencji wydłużoną strefę spalania w porównaniu z krótkim i bardzo intensywnym płomieniem węgla kamiennego. Potwierdzają to badania [287] współspalania toryfikatu uzyskanego z peletów drzewnych na piecu opadowym, w których zaobserwowano wyższe stężenia CO wzdłuż komory spalania. Większe stężenia CO widoczne były również w większych odległościach (od palnika) w przypadku współspalania, ponieważ proces utleniania koksiku jest najwolniejszym etapem procesu spalania paliw stałych, a szybkość, z jaką ta reakcja przebiega, ma istotny wpływ na ilość niespalonego węgla obecnego w popiele. Prawdopodobne jest, że wydzielane części lotne z toryfikowanej biomasy w płomieniu z mieszanki hamowały proces utleniania koksiku.

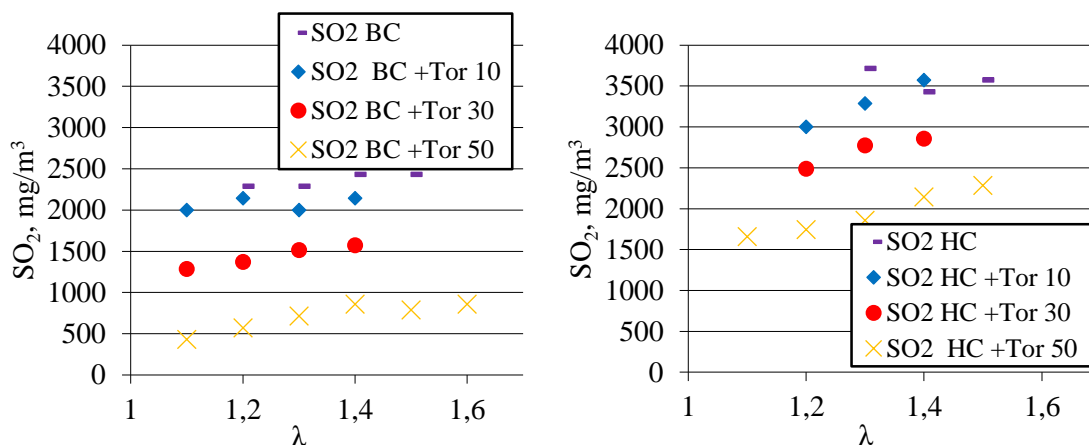
### ***Emisje zanieczyszczeń gazowych***

Wyniki pomiarów emisji: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i CO ze współspalania toryfikatu z węglem kamiennym i brunatnym przedstawiono na Rys. 80 - Rys. 82. Prezentowane wyniki poziomu zanieczyszczeń odnoszą się do stałej 6% zawartości tlenu w spalinach.

### **Emisje SO<sub>2</sub>**

W biopaliwach stałych (drewno, słoma itp.) siarka jest często postrzegana jako zanieczyszczenia nieorganiczne (piryt, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, siarka elementarna) oraz jako siarka organiczna, chemicznie związana z innymi związkami organicznymi tworzącymi biomasę. Podczas procesu spalania siarka łatwo reaguje z tlenem i tworzy dwutlenek siarki (SO<sub>2</sub>). Możliwe jest dalsze utlenianie SO<sub>2</sub> do trójtlenku siarki (SO<sub>3</sub>) jednak jego udział w produktach spalania jest niewielki (rzędu kilku ppm). Zdarza się również, choć także w niewielkim stopniu, że skutkiem utleniania siarki podczas spalania jest formowanie się kwasu siarkowego (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Część dwutlenku siarki reaguje z tlenem cząsteczkowym w górnej części kotła i tworzy SO<sub>3</sub>, który dalej reaguje z parą wodną tworząc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. W spalaniu biomasy zawartość kwasu siarkowego jest zwykle pomijalna, ale może wzrosnąć do kilku ppm, jeśli stężenie SO<sub>2</sub> wynosi kilkaset ppm [288].

Zwykle paliwa biomasowe które poddaje się toryfikacji mają bardzo małą zawartość siarki, a zatem emisje SO<sub>2</sub> są zwykle mniejsze podczas współspalania z węglem (Rys. 80). 30% udział biomasy w stosunku do paliwa referencyjnego zmniejsza emisję SO<sub>2</sub> z 2400 mg/m<sup>3</sup> do 1500 mg/m<sup>3</sup> dla węgla brunatnego oraz z 3500 mg/m<sup>3</sup> do 2700 mg/m<sup>3</sup> dla mieszanki z węglem kamiennym. Testy współspalania wykazały, że wraz ze wzrostem współczynnika nadmiaru powietrza nieznacznie zwiększa się również emisja SO<sub>2</sub>. Tempo wzrostu wydaje się być większe w przypadku węgla kamiennego. Porównując emisje ze współspalania mieszanek węgla brunatnego z mieszankami z węglem kamiennym w każdym przypadku uzyskuje się większą emisję SO<sub>2</sub> dla węgla kamiennego. Jest to skutkiem większej zawartości siarki w paliwie (Tabela 19).

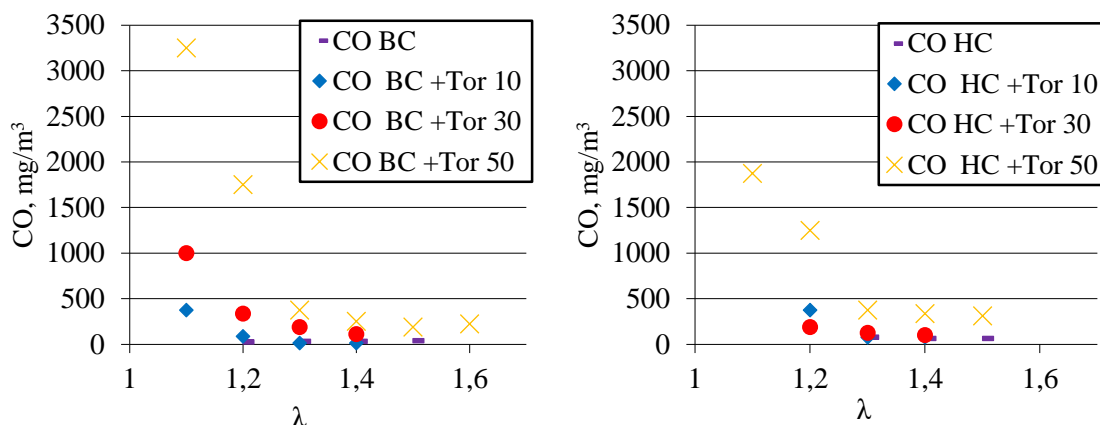


Rys. 80 Emisje SO<sub>2</sub> ze współspalania toryfikatu w udziałach masowych 10, 30 i 50% z węglem brunatnym (z lewej) i kamiennym (z prawej), dla różnych współczynników nadmiaru powietrza.

## Emisje CO

Tlenek węgla koreluje z zawartością tlenu w spalinach. Im wyższy udział powietrza i lepsze wymieszanie, tym mniejsza emisja CO. Praca z wysoką temperaturą reaktora i długim czasem przebywania zmniejsza emisję CO. Ponieważ emisja tlenku węgla zachowuje się podobnie jak emisja wielu innych węglowodorów, jest ona często wykorzystywana w celach regulacyjnych jako sygnał dla oceny ogólnej sprawności procesu spalania. Charakterystyczne jest, że wraz ze spadkiem CO wzrasta emisja NO<sub>x</sub>. Z punktu widzenia emisji różnych związków w tym NO<sub>x</sub>, korzystne jest prowadzenie procesu spalania z niewielką ilością CO (ok 10-200 ppm) w celu obniżenia głównie NO<sub>x</sub>, a następnie dopalenie CO w górnych częściach kotła. Niweluje to straty w spalinach i wysokie emisje NO<sub>x</sub> z komory paleniskowej.

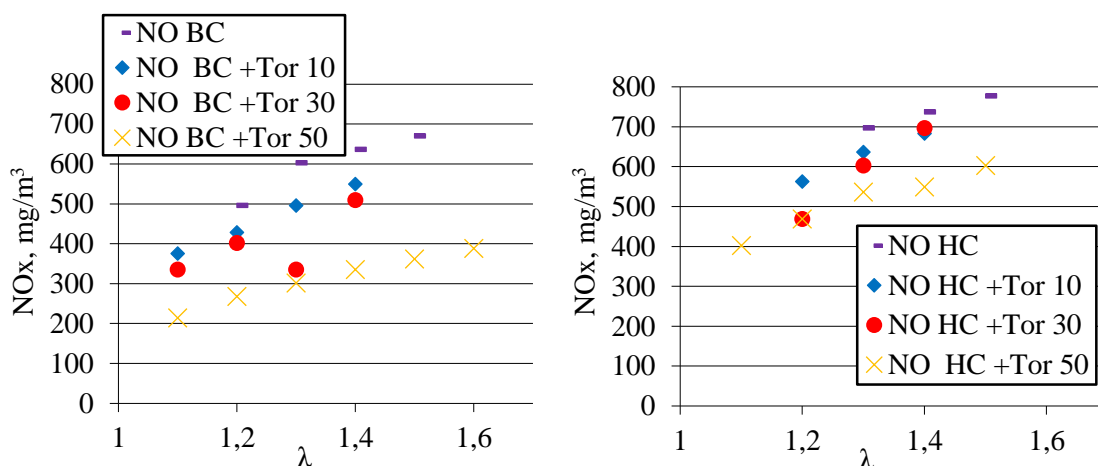
Emisje CO zostały przedstawione na Rys. 81, w obu przypadkach stężenie CO malało wraz ze wzrostem współczynnika nadmiaru powietrza. Wyniki przedstawiają jednoznaczny trend polegający na wzroście stężeń CO wraz z udziałem toryfikatu w paliwie. W obu przypadkach efekt zwiększenia CO może być powodowany tym samym zjawiskiem odpowiedzialnym za hamowanie dopalenia koksiku. Słabo reaktywne, a zarazem lekkie frakcje toryfikatu w połączeniu z 5,6% zawartością wodoru nie zdążają się w pełni utlenić. Badania spalania w komorze opadowej i analiza uzyskanych stężeń CO pokazują sporą analogię do wyników UBC, gdzie 10% udział toryfikatu poprawiał stopień wypalenia. W tym przypadku również udział 30% dodatkowego paliwa skutkuje niskimi wartościami CO. Dla 50% biomasy, stężenia CO znacząco różnią się od tych uzyskiwanych ze spalania paliw referencyjnych, a ich wartości po przekroczeniu  $\lambda = 1,3$  gwałtownie rosną wraz ze zmniejszającym się nadmiarem powietrza. Zakres spalania wytypowanych mieszanek dla współczynnika nadmiaru powietrza  $\lambda < 1,3$  jest nieakceptowalny dla pracujących technologii. Zauważa się ewidentnie, że duży udział toryfikatu w mieszaninie do spalania z węglem wymaga korekty dotychczasowego procesu spalania w urządzeniach, gdzie spalano dotychczasowo paliwo węglowe.



Rys. 81 Emisje CO ze współspalania toryfikatu w udziałach masowych 10, 30 i 50% z węglem brunatnym (z lewej) i kamiennym (z prawej), dla różnych współczynników nadmiaru powietrza.

## Emisje NO<sub>x</sub>

Powstawanie NO<sub>x</sub> w kotłach spalających paliwa z biomasy odbywa się dwoma głównymi drogami. Podczas termicznego tworzenia NO<sub>x</sub> za powstawanie NO odpowiada wysoka temperatura. Można kontrolować ten proces za pomocą nowoczesnych metod spalania i często nie stanowi to dużego problemu. Bez względu na technikę spalania, około jedna trzecia azotu w biopaliwach stałych jest przekształcana (np. poprzez amoniak) do NO w pobliżu palnika, dlatego wysoki poziom azotu w paliwie oznacza, potrzebę eksploatacji kotła tak, aby jak najbardziej zredukować NO w samej komorze paleniskowej [288]. W przypadku toryfikatu zawartość azotu w paliwie była 2 razy mniejsza w stosunku do węgla brunatnego i 7 razy mniejsza w odniesieniu do węgla kamiennego. Wyniki emisji tlenków azotu przedstawiono na Rys. 82. Ze względu na zawartość azotu w paliwie najwyższe emisje uzyskiwano w przypadku spalania węgla kamiennego, potem węgla brunatnego. Dodatek toryfikowanego paliwa biomasowego, który charakteryzował się znacznie mniejszym udziałem azotu, w każdym przypadku przynosił pozytywny efekt w postaci mniejszej emisji NO<sub>x</sub>. Różnice pomiędzy udziałami toryfikatu 10 i 30 % zarówno w mieszankach z węglem kamiennym jak i brunatnym były niewielkie, na korzyść mieszanek z większym udziałem biomasy. Znaczną poprawę uzyskano jedynie dla mieszanek o udziale 50% biomasy. Z analizy obu przypadków (ze spalania węgla brunatnego oraz kamiennego) wynika, że większy wpływ na emisję NO<sub>x</sub> ma stosunek powietrza niż jedynie zawartość azotu w paliwie. Dlatego też dla λ = 1,1 i 1,2 wartości emisji NO<sub>x</sub> mieszczą się w minimalnym zakresie, niezależnie od udziału toryfikowanej biomasy.



Rys. 82 Emisje  $NO_x$  ze współspalania toryfikatu w udziałach masowych 10, 30 i 50% z węglem brunatnym (z lewej) i kamiennym (z prawej), dla różnych współczynników nadmiaru powietrza.

#### 4.6.4. Wnioski

Biorąc pod uwagę stopień wypalenia paliwa przeprowadzone badania pokazały, że możliwe jest zastosowanie paliwa dodatkowego, w postaci pyły z toryfikowanej zrębki drzewnej, dodawanego do strumienia obu paliw referencyjnych w 10% udziale masowym. W przypadku węgla kamiennego istnieje duża szansa, że udział ten może zostać zwiększony jeszcze bardziej. Testy na reaktorze IFR wykazały, że w przypadku dodatku 30% toryfikatu, udział UBC w popiele zwiększył się o 1,5%, z kolei dla węgla brunatnego wzrost udziału toryfikatu do 30% skutkowało dwukrotnym zwiększeniem niedopału w porównaniu z samym węglem.

Analizując skład popiołów mieszanek paliw oraz odpowiednie współczynniki stwierdzono, że generalnie dodatek toryfikatu nie powodował wzrostu zagrożenia zanieczyszczenia powierzchni ogrzewalnych kotła. Wyjątkiem był współczynnik zanieczyszczenia powierzchni grzewczych ( $F_u$ ), który wykazał wzrost zagrożenie w przypadku współspalania z węglem kamiennym, z poziomu niskiego na średni. We wszystkich innych przypadkach ryzyko było określone jako niskie.

Współspalanie toryfikowanej zrębki można postrzegać jako sposób ograniczania emisji  $CO_2$  jak również emisji  $SO_2$  i w niektórych przypadkach  $NO_x$ . Przyczynami są obniżenie temperatury zapłonu, szybciej przebiegający proces odgazowania oraz niższa zawartość azotu i siarki w paliwie. Badania zanieczyszczeń gazowych wykazały redukcję stężeń  $SO_2$  wraz ze zwiększającym się udziałem toryfikatu. Efekt zawdzięczany jest znacznie mniejszej zawartości siarki w toryfikacie niż w węglach, co prowadzi do obniżenia emisji  $SO_2$ . Dodatkowym czynnikiem obniżającym stężenia  $SO_2$  w przypadku współspalania jest tzw. zjawisko autoodsiarczania [289]. Polega ono na usuwaniu  $SO_2$  w reakcji ze składnikami części mineralnej paliw zawierającymi tlenki wapnia i magnezu, co w tym przypadku wydaje się prawdopodobne biorąc pod uwagę, że zawartość  $CaO$  w toryfikacie była wyższa niż w obu węglach. Emisje tlenków azotu w obu przypadkach współspalania malały wraz ze wzrostem udziału toryfikatu. Efekt ten można tłumaczyć mniejszą zawartością azotu w toryfikacie jak również możliwością jego szybszego odgazowania, w efekcie czego powstają lokalne strefy redukcyjne (tzw. reburningowe) co przejawia się zmniejszeniem emisji  $NO_x$ .

## 5. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących toryfikacji różnego rodzaju biomas, przeprowadzonych w różnych skalach od laboratoryjnej do pilotowej. Zróżnicowanie pod względem skali pozwoliło na badanie rozmaitych efektów. Badania pojedynczych cząstek biomasy (TG, SRP) pozwoliły na określenie kinetyki chemicznej rządzącej dekompozycją biomasy dla różnych temperatur. Badania toryfikacji biomasy o różnych wilgotnościach w większej skali pozwoliły uzyskać informację o wpływie wydzielanej pary na dynamikę procesu toryfikacji, który jest wolniejszy. Badania uwzględniały również toryfikację biomasowych paliw odpadowych jakimi są osady ściekowe, razem z modyfikacjami polegającymi na dodatku paliw węglowych i tlenku wapnia. W celu wytwarzania energii w procesie współspalania z węglem kamiennym i brunatnym, w końcowej części pracy poruszono temat praktycznego wykorzystania toryfikatów oraz związanego z tym ryzyka zanieczyszczenia powierzchni ogrzewalnych kotła.

W badaniach na TG wyznaczono modele matematyczne opisujące rozkład drewna bukowego w oparciu o podejście izotermiczne oraz nieizotermiczne, wskazując przy tym na różnice oraz przedziały najlepszego dopasowania. Wyniki uzyskanych modeli w połączeniu z bilansem masowym pozwalają na dokładny opis toryfikacji z uwzględnieniem udziałów poszczególnych produktów stałych, ciekłych i gazowych. W przeprowadzonych badaniach określono najkorzystniejsze warunki toryfikacji dla modelowych cząstek paliwa, tj. warunki w których ubytek masy był większy niż wzrost energii toryfikatu. Wyznaczono udziały produktów stałych, ciekłych i gazowych, w zależności od temperatury toryfikacji oraz czasu przebywania. Wyniki porównano z rozkładem uzyskanym dla analogicznych warunków na TG, wyznaczając przy tym granice stosowalności analizy TG w przypadku badań nad toryfikacją.

Badania wykazały znaczące różnice w rozkładzie temperatur wewnątrz modelowych cząstek o średnicach 12 i 30 mm. W przypadku próbek o średnicy 12 mm rozkład temperatur wzdłuż promienia był w zasadzie równomierny, natomiast dla kulek o średnicy 30 mm, obserwowano duże różnice w rozkładzie temperatur, gdzie maksymalny uzyskany gradient temperatury w cząstce przekraczał 50°C. Wyniki dowodzą istnienia dwóch przedziałów temperaturowych w przypadku toryfikacji modelowych cząstek drewna, w których dominującą rolę pełnią reakcje endotermiczne i egzotermiczne. Wynik ten jest szczególnie ważny w przypadku wyznaczania czasu toryfikacji cząstek o znacznych rozmiarach. Biorąc pod uwagę sumę reakcji egzotermicznych i endotermicznych najkorzystniejsze warunki toryfikacji osiągnięto dla temperatur 270 - 290°C.

Badania wykazały silną liniową zależność stosowaną do predykcji udziałów molowych  $H/C = f(O/C)$  w przypadku toryfikacji modelowych cząstek paliwa, jak również wykazały obecność gazowego markera procesu w postaci formaldehydu, umożliwiającego kontrolę jakości toryfikatu *on-line*. Należy przy tym ustalić granicę stosowalności formaldehydu biorąc pod uwagę jego termostabilność w zależności od gazowych warunków toryfikacji.

W przeprowadzonej analizie kondensujących produktów toryfikacji nie zaobserwowano obecności składnika charakterystycznego, który mógłby stanowić marker procesu. Badania wykazały wpływ zarówno temperatury jak i czasu toryfikacji na zmiany w gęstości oraz objętości próbki, których nie uwzględnienie w modelach rozkładu rzeczywistych cząstek może prowadzić do niezgodności ze zjawiskami fizycznymi. Maksymalne zmiany względnej objętości oraz gęstości próbki dla temperatury 350°C wynosiły odpowiednio 60 i 40% i były uzyskiwane już w 15 minucie procesu.

Zastosowanie SSN okazało się skutecznym narzędziem do stosunkowo prostego wyznaczania korelacji między wartością opałową torgazu, a stężeniem formaldehydu. Badania wykazały, że SSN mogą zostać wykorzystane w zaawansowanych rozwiązaniach służących do sterowania procesem toryfikacji w przypadku instalacji spalających torgaz.

Podczas badań wpływu parametrów toryfikacji na właściwości uzyskiwanych produktów w zależności od wybranych gatunków biomasy lignocelulozowej wykazano, że w każdym przypadku intensywność odgazowania rosła wraz ze wzrostem temperatury, skutkując zwiększającą się kalorycznością paliwa. Dla słomy rzepakowej niskie temperatury toryfikacji (225-250°C) nie przynosiły widocznych zmian we wzroście kaloryczności pomimo dość intensywnego odgazowania. Dopiero dla temperatur 250 - 300°C zaobserwowano wzrost współczynnika zagęszczenia energetycznego wynoszącego odpowiednio: 1,1 i 1,31. Toryfikacja PKS-u w całym zakresie temperaturowym skutkowała widocznym wzrostem energii zawartej w paliwie, natomiast efekt ten był szczególnie korzystny w przypadku wyższych temperatur (275 - 300°C). Wytłoki z oliwek wydawały się być stosunkowo odporne na temperatury z zakresu 250 - 275°C, natomiast wzrost o kolejne 25°C skutkował wyższym stopniem konwersji. W przypadku zrębki drewnianej zmiany w składzie paliwa wraz ze wzrostem temperatury w odniesieniu do innych biomas postępowały stosunkowo równomiernie.

Równomierny wzrost stopnia konwersji zrębki dało się zauważyć również w stężeniach podstawowych składników gazowych, gdzie wraz ze wzrostem temperatury udziały CH<sub>4</sub> ustępowały na korzyść CO. Podobny trend widoczny był dla wszystkich biomas z wyjątkiem słomy rzepakowej, dla której praktycznie nie odnotowano wydzielania się metanu. Badania wykazały wzrost uwęglenia toryfikowanej biomasy, który odbywał się głównie kosztem zawartości tlenu. Jest to obiecujący wynik, jeśli toryfikację stosuje się jako technologię obróbki wstępnej przed procesami zgazowania lub pirolizy. Poza poprawą parametrów paliwowych, w badaniach zaobserwowano również efekt dehydratacji i dehydroksylacji hemicelulozy oraz celulozy, przejawiający się niższą szybkością absorpcji wilgoci z otoczenia, finalnie prowadząc do niższej wilgotności równowagowej paliwa. Pomiary wykazały wpływ temperatury, czasu przebywania oraz początkowej wilgoci paliwa na późniejszą zdolność do mielenia. W każdym przypadku toryfikacja znacznie poprawiała przemiałowość, a tym samym atrakcyjność paliw. Badania wpływu początkowej wilgotności paliwa na proces toryfikacji pokazały, że wpływu wilgotności paliwa na stopień karbonizacji nie można w prosty sposób skorygować tylko za pomocą temperatury i czasu toryfikacji.

Przeprowadzone badania wykazały, że w wyniku toryfikacji osadów ściekowych możliwa jest poprawa takich samych parametrów paliwowych, co w przypadku biomasy lignocelulozowej. Dzięki toryfikacji zaobserwowano wzrost kaloryczności, spadek wilgotności oraz wzrost karbonizacji osadu ściekowego. Wilgotność równowagowa malała wraz ze wzrostem temperatury toryfikacji, co wskazuje na poprawę w warunkach przechowywania paliwa. Zastosowanie węgla brunatnego jako dodatku spowodowało zwiększenie wydajności masowej, pomimo znacznie większej zawartości części lotnych (w suchej masie) w porównaniu z osadem ściekowym. Mieszanki z 10% dodatkiem węgla brunatnego charakteryzowały się wyższą wydajnością energetyczną uzyskiwaną podczas toryfikacji. Badania wykazały także, że chociaż węgiel brunatny wnosi istotny wkład w kaloryczność paliwa, to proces suszenia osadu ściekowego z jego dodatkiem przebiegał wolniej niż dla samego osadu. Dodatek CaO do osadu ściekowego poddanego toryfikacji spowodował znaczny spadek zawartości azotu oraz siarki w próbce stałej. Częściowo za ubytek azotu odpowiada wydzielanie się NH<sub>3</sub> już na etapie mieszania, natomiast

otrzymywane stężenia raczej nie usprawiedliwiają utraty aż połowy udziału tego pierwiastka. Zauważono również ogólny wzrost stężenia CO<sub>2</sub> przy zwiększonych ilościach dodatku CaO. Efekt ten może sugerować, że CaO ma potencjał do wspomaganie rozkładu węglowodorów. Podczas toryfikacji osadu ściekowego zauważono, że wzrost udziału CaO powoduje zmniejszenie się udziału smół. CaO przyczynia się do zmniejszenia prędkości uwalniania części lotnych w przypadku pirolizy osadu ściekowego. W praktyce oznacza to wydłużony czas przebywania w strefach wysokich temperatur, co może częściowo wyjaśnić odmienny skład wydzielających się gazów.

Ocena możliwości zastosowania zmielonego toryfikatu ze zrębki drewnianej w mieszankach z węglem kamiennym udowodniła, że biorąc pod uwagę stopień wypalenia paliwa bez przeszkód można stosować udziały toryfikatu do 10% łącznie. Analiza składu popiołów mieszanek paliw oraz odpowiednie współczynniki nie wykazała wzrostu zagrożenia zanieczyszczenia powierzchni ogrzewalnych kotła. Wyjątkiem był współczynnik zanieczyszczenia powierzchni grzewczych (Fu), który wykazał wzrost zagrożenia w przypadku współspalania z węglem kamiennym, z poziomu niskiego na średni. We wszystkich innych przypadkach ryzyko było określone jako niskie. Współspalanie toryfikowanej zrębki można postrzegać jako sposób ograniczania emisji CO<sub>2</sub> jak również emisji SO<sub>2</sub> i w niektórych przypadkach NO<sub>x</sub>. Przyczynami są obniżenie temperatury zapłonu, szybciej przebiegający proces odgazowania oraz niższa zawartość azotu i siarki w paliwie.

### 5.1. PERSPEKTYWY

Z przeprowadzonych badań wynika że udział formujących się smół podczas procesu toryfikacji jest na niewielkim poziomie, tym niemniej pod względem zarówno użytkowym jak i kalorycznym wszelkie ograniczenia tego typu strumienia przyniosą pozytywny skutek, warto więc rozważyć metody ich ograniczania. W niektórych jednostkach przemysłowych zgazowujących biomasę, do oczyszczania strumienia syngazu ze smół wykorzystuje się surowe paliwo (np. zrębka drewniana), aby potem nie generując dodatkowego strumienia odpadów z powrotem wykorzystać je jako surowiec do procesu. Badania tego typu rozwiązań do oczyszczania gazu (syntezowego lub torgazu) za pomocą toryfikatu wydaje się uzasadnione oraz obiecujące szczególnie ze względu na większą powierzchnię właściwą toryfikatu niż surowej biomasy. Na tym polu istnieje również możliwość domieszkowania toryfikatów związkami katalizującymi rozpad smół co również może okazać się wartościowym tematem badawczym.

Niewątpliwie, część wysiłków skierowana będzie na dalsze badania nad zachowaniem się formaldehydu w atmosferach z niewielkim udziałem tlenu, za to z dużą koncentracją CO i CO<sub>2</sub>. Celem badań będzie ocena możliwości przyszłego wdrożenia tego markera do wykorzystania w procesach komercyjnych.

W pracy omówiono proces toryfikacji wybranych paliw lignocelulozowych oraz osadów ściekowych. Istnieje również spora grupa biomasy odpadowej (np. drewno rozbiórkowe), która charakteryzuje się obecnością metali ciężkich. Ocena przydatności takiego surowca dla technik toryfikacji, wymagać będzie badań mających na celu określenie ryzyka związanego ze zdrowiem człowieka, poprzez badania specjacji metali ciężkich podczas procesu toryfikacji.

Ambitnym planem badawczym jest udowodnienie efektu autokatalitycznego wpływającego na prędkość rozkładu biomasy. Przeprowadzenie odpowiednich badań dla suchej toryfikacji wydaje się być szczególnie kłopotliwe, chociażby ze względu na



problem izolacji poszczególnych związków substancji mineralnej biomasy. Efekt ten będzie śledzony w sposób pośredni w oparciu o testy toryfikacji hydrotermalnej.

Innym innowacyjnym kierunkiem badań nad procesem karbonizacji, gdzie stały produkt – zwany często biowęglem, dzięki porowatej strukturze i hydrofobowej naturze może być stosowany jako produkt wyjściowy do uzyskania selektywnych sorbentów i/lub jako dodatek do nawozów organicznych. Prace takie są obecnie przedmiotem badań w wielu ośrodkach nad produkcją i modyfikacją biowęgli do innowacyjnych zastosowań (np. magazynowanie wodoru).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Tzelepi *et al.*, “Biomass availability in Europe as an alternative fuel for full conversion of lignite power plants: A critical review,” *Energies*, vol. 13, no. 13, 2020, doi: 10.3390/en13133390.
- [2] “World Carbon dioxide emissions from consumption of energy - Energy.” .
- [3] European Parliament, “Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009,” *Off. J. Eur. Union*, vol. 140, no. 16, pp. 16–62, 2009, doi: 10.3000/17252555.L\_2009.140.eng.
- [4] European Commission, “Renewable energy progress report,” *Rep. From Comm. To Eur. Parliam. Counc. Eur. Econ. Soc. Comm. Comm. Reg.*, vol. 293, p. 16, 2015, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [5] GUS, “Energia ze źródeł odnawialnych w 2020 r.,” 2021.
- [6] L. Cozzi, “Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector,” 2022.
- [7] D. L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. Academic Press, 1998.
- [8] R. Sims, *The Brilliance of Bioenergy: In Business and Practice*. Earthscan Publications Ltd., 2002.
- [9] J. Richardson, R. Björheden, P. Hakkila, A. T. Lowe, and C. T. Smith, *Bioenergy from Sustainable Forestry*. Springer, 2002.
- [10] J. A. Gonzalez-Perez, F. J. Gonzalez-Vila, G. Almendros, and H. Knicker, “The effect of fire on soil organic matter - a review,” *Environ. Int.*, vol. 30, no. 6, pp. 855–870, 2004, doi: 10.1016/j.envint.2004.02.003.
- [11] G.-J. Nabuurs *et al.*, “First signs of carbon sink saturation in European forest biomass,” *Nat. Clim. Chang.*, vol. 3, no. 9, pp. 792–796, 2013, doi: 10.1038/nclimate1853.
- [12] Alan Simson, “European forests absorbing less CO<sub>2</sub> - time for a rethink?,” *The Ecologist*, 2013. .
- [13] R. W. Gray and F. Seijo, “Forest Sustainability: Bioenergy Breaks and Barriers,” *Biomass Magazine*, 2013. .
- [14] J. Zuwała, *Toryfikacja biomasy dla celów energetycznych*. Katowice, 2019.
- [15] O. Edenhofer *et al.*, *Renewable energy sources and climate change mitigation: Special report of the intergovernmental panel on climate change*. 2011.
- [16] World Bioenergy Association, “Global Bioenergy Statistics 2019 World Bioenergy Association,” p. 58, 2019, [Online]. Available: [https://worldbioenergy.org/uploads/191129\\_WBA\\_GBS\\_2019\\_HQ.pdf](https://worldbioenergy.org/uploads/191129_WBA_GBS_2019_HQ.pdf).
- [17] B. E. Dale and R. G. Ong, “Energy, wealth, and human development: Why and how biomass pretreatment research must improve,” *Biotechnol. Prog.*, vol. 28, no. 4, pp. 893–898, 2012, doi: 10.1002/btpr.1575.
- [18] H. L. Chum *et al.*, “Conversion Technologies for Biofuels and Their Use,” in *Bioenergy & Sustainability: Bridging the Gaps*, 2015, pp. 374–467.
- [19] K. L. Kline *et al.*, “Reconciling food security and bioenergy: priorities for action,” *GCB Bioenergy*, vol. 9, no. 3, pp. 557–576, 2017, doi: 10.1111/gcbb.12366.
- [20] T. Vandyck, K. Keramidis, B. Saveyn, A. Kitous, and Z. Vrontisi, “A global stocktake of the Paris pledges: Implications for energy systems and economy,” *Glob. Environ. Chang.*, vol. 41, pp. 46–63, 2016, doi: 10.1016/j.gloenvcha.2016.08.006.
- [21] M. T. Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen,

- X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, “IPCC, 2018: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of cli,” 2019.
- [22] J. Rogelj *et al.*, “Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °c,” *Nature*, vol. 534, no. 7609, pp. 631–639, 2016, doi: 10.1038/nature18307.
- [23] W. E. C. 2016, “World Energy Resources 2016,” *World Energy Counc. 2016*, pp. 6–46, 2016, [Online]. Available: [https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Resources\\_SummaryReport\\_2016.10.03.pdf](https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Resources_SummaryReport_2016.10.03.pdf).
- [24] M. Pronobis, S. Kalisz, and J. Majcher, “Możliwości zastosowania biomasy w ciepłownictwie ze szczególnym podkreśleniem biomasy AGRO jako paliwa zastępującego węgiel z uwzględnieniem aspektów ekonomicznych i technicznych,” pp. 17–25, 2020, doi: 10.36119/15.2020.3.2.
- [25] E. Ratajczak, *Foresight W Drzewnictwie*. 2020.
- [26] J. M. Dinwoodie, *Timber; Its Nature and Behaviour, Second Edition*. Routledge, 2000.
- [27] A. Bruce and J. Palfreyman, *Forest Products Biotechnology*. CRC Press, 1997.
- [28] A. Anca-Couce, “Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 53, no. 2016, pp. 41–79, 2016, doi: 10.1016/j.pecs.2015.10.002.
- [29] S. Wang, G. Dai, H. Yang, and Z. Luo, “Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 62, pp. 33–86, 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2017.05.004.
- [30] J. S. Tumuluru, S. Sokhansanj, J. R. Hess, C. T. Wright, and R. D. Boardman, “A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications,” *Ind. Biotechnol.*, vol. 7, no. 5, pp. 384–401, 2011, doi: 10.1089/ind.2011.0014.
- [31] S. Werle and M. Dudziak, “Analysis of organic and inorganic contaminants in dried sewage sludge and by-products of dried sewage sludge gasification,” *Energies*, vol. 7, no. 1, pp. 462–476, 2014, doi: 10.3390/en7010462.
- [32] M. Kacprzak *et al.*, “Sewage sludge disposal strategies for sustainable development,” *Environ. Res.*, vol. 156, no. August 2016, pp. 39–46, 2017, doi: 10.1016/j.envres.2017.03.010.
- [33] L. H. Lee *et al.*, “Sustainable approach to biotransform industrial sludge into organic fertilizer via vermicomposting: a mini-review,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 93, no. 4, pp. 925–935, Apr. 2018, doi: 10.1002/jctb.5490.
- [34] J. Werther, M. Saenger, E. U. Hartge, T. Ogada, and Z. Siagi, “Combustion of agricultural residues,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 1–27, 2000, doi: 10.1016/S0360-1285(99)00005-2.
- [35] W. Rulkens, “Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: Overview and assessment of the various options,” *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 1, pp. 9–15, 2008, doi: 10.1021/ef700267m.
- [36] B. M. Cieřlik, J. Namieřnik, and P. Konieczka, “Review of sewage sludge management: Standards, regulations and analytical methods,” *J. Clean. Prod.*, vol. 90, pp. 1–15, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.11.031.
- [37] A. Andersen, “Disposal and recycling routes for sewage sludge Part 4: economic report,” Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2002.
- [38] S. Werle and R. K. Wilk, “A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective,” *Renew. Energy*, vol. 35, no. 9, pp. 1914–1919, 2010, doi: 10.1016/j.renene.2010.01.019.

- [39] GUS Departament Badań Regionalnych i Środowiska, “Ochrona Środowiska 2017.” Warszawa, p. 551, 2017.
- [40] S. Werle, “Sewage Sludge-To-Energy Management in Eastern Europe: A Polish Perspective,” *Ecol. Chem. Eng. S*, vol. 22, no. 3, pp. 459–469, 2015, doi: 10.1515/eces-2015-0027.
- [41] T. Pajak, “Thermal Treatment as sustainable sewage sludge management,” *Environ. Prot. Eng.*, vol. 39, no. 2, pp. 41–53, 2013, doi: 10.5277/EPE130205.
- [42] Jurand Bień, “Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi,” *Inżynieria i Ochr. Środowiska*, vol. 15, no. 4, pp. 439–450, 2012.
- [43] J. Bień and B. Bień, “Utilisation of Municipal Sewage Sludge By Thermal Methods in the Face of Storage Disallowing,” *Inżynieria Ekol.*, vol. 45, no. 45, pp. 36–43, 2015, doi: 10.12912/23920629/60592.
- [44] M. P. Jurczyk and T. Pajak, “Initial Operating Experience with the New Polish Waste-to-Energy Plants,” in *Waste Management*, no. 6, Karl J. Thomé-Kozmiensky and S. Thiel, Eds. Neuruppin: TK Verlag, 2016.
- [45] M. Cyranka, M. Jurczyk, and T. Pajak, “Municipal Waste-to-Energy plants in Poland – current projects,” *Web Conf. SEED 2016*, vol. 10, no. October, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1051/e3sconf/20161000070.
- [46] Mrowiec D., “Jednostkowy koszt wytwarzania energii elektrycznej (LCOE) jako wskaźnik porównawczy kosztów produkcji różnych źródeł,” *Energetyka*, vol. 2, 2019.
- [47] K. J. Mosciński, L. Niedzwiecki, P. Owczarek, and M. Wnukowski, “Commoditization of biomass: Dry torrefaction and pelletization-a review,” *J. Power Technol.*, vol. 94, no. 4, pp. 233–249, 2014.
- [48] D. Nhuchhen, P. Basu, and B. Acharya, “A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction,” *Int. J. Renew. Energy Biofuels*, vol. 2014, pp. 1–56, 2014, doi: 10.5171/2014.506376.
- [49] L. J. R. Nunes, J. C. O. Matias, and J. P. S. Catalao, “A review on torrefied biomass pellets as a sustainable alternative to coal in power generation,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 153–160, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.181.
- [50] M. J. C. van der Stelt, H. Gerhauser, J. H. A. Kiel, and K. J. Ptasinski, “Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 9, pp. 3748–3762, 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.06.023.
- [51] J. Koppejan, S. Sokhansanj, S. Melin, and S. Madrali, “Status overview of torrefaction technologies,” 2012.
- [52] J. Koppejan, S. Sokhansanj, S. Melin, and S. Madrali, “Status overview of torrefaction technologies,” International Energy Agency, ISBN 978-1-910154-23-6, 2015.
- [53] B. Acharya, A. Dutta, and J. Minaret, “Review on comparative study of dry and wet torrefaction,” *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 12, pp. 26–37, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.seta.2015.08.003.
- [54] P. C. a Bergman, a R. Boersma, R. W. R. Zwart, and J. H. a Kiel, “Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations,” *Energy Res. Cent. Netherlands ECN ECNC05013*, no. July, p. 71, 2005, [Online]. Available: <http://www.ecn.nl/publications/PdfFetch.aspx?nr=ECN-C--05-013>.
- [55] J. S. Tumuluru, S. Sokhansanji, R. Hess, C. T. Wright, and R. D. Boardman, “Ehsan,” *Ind. Biotechnol.*, vol. 7, no. October, pp. 384–401, 2011, doi: 10.1089/ind.2011.0014.
- [56] L. Devi, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, S. V. B. Van Paasen, P. C. A. Bergman, and J. H. A. Kiel, “Catalytic decomposition of biomass tars: Use of dolomite and untreated olivine,” *Renew. Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 565–587, 2005, doi:

10.1016/j.renene.2004.07.014.

- [57] Y. Zhang, F. Chen, D. Chen, K. Cen, J. Zhang, and X. Cao, "Upgrading of biomass pellets by torrefaction and its influence on the hydrophobicity, mechanical property, and fuel quality," *Biomass Convers. Biorefinery*, 2020, doi: 10.1007/s13399-020-00666-5.
- [58] W. H. Chen and P. C. Kuo, "Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis," *Energy*, vol. 36, no. 11, pp. 6451–6460, 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.09.022.
- [59] B. Prabir, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. 2013.
- [60] S. Frodeson, G. Henriksson, and J. Berghel, "Pelletizing pure biomass substances to investigate the mechanical properties and bonding mechanisms," *BioResources*, vol. 13, no. 1, pp. 1202–1222, 2018, doi: 10.15376/biores.13.1.1202-1222.
- [61] A. I. Anukam, J. Berghel, E. B. Famewo, and S. Frodeson, "Improving the Understanding of the Bonding Mechanism of Primary Components of Biomass Pellets Through the Use of Advanced Analytical Instruments," *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–18, 2019, doi: 10.1080/02773813.2019.1652324.
- [62] A. Gani and I. Naruse, "Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass," *Renew. Energy*, vol. 32, no. 4, pp. 649–661, 2007, doi: 10.1016/j.renene.2006.02.017.
- [63] K. B. Ansari, J. S. Arora, J. W. Chew, P. J. Dauenhauer, and S. H. Mushrif, "Fast Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin: Effect of Operating Temperature on Bio-oil Yield and Composition and Insights into the Intrinsic Pyrolysis Chemistry," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 35, pp. 15838–15852, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b00920.
- [64] G. Xue, M. Kwapinska, W. Kwapinski, K. M. Czajka, J. Kennedy, and J. J. Leahy, "Impact of torrefaction on properties of *Miscanthus × giganteus* relevant to gasification," *Fuel*, vol. 121, pp. 189–197, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.12.022.
- [65] D. Lv, M. Xu, X. Liu, Z. Zhan, Z. Li, and H. Yao, "Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 8, pp. 903–909, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.09.014.
- [66] C. Moliner, B. Bosio, E. Arato, and A. Ribes, "Thermal and thermo-oxidative characterisation of rice straw for its use in energy valorisation processes," *Fuel*, vol. 180, pp. 71–79, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.04.021.
- [67] W. Cao, J. Li, T. Martí-Rosselló, and X. Zhang, "Experimental study on the ignition characteristics of cellulose, hemicellulose, lignin and their mixtures," *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 5, pp. 1303–1312, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.joei.2018.10.004.
- [68] A. Trubetskaya *et al.*, "Characterization and reactivity of soot from fast pyrolysis of lignocellulosic compounds and monolignols," *Appl. Energy*, vol. 212, no. September 2017, pp. 1489–1500, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.12.068.
- [69] Q. Ren and C. Zhao, "NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O precursors from biomass pyrolysis: Role of cellulose, hemicellulose and lignin," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 15, pp. 8955–8961, 2013, doi: 10.1021/es4017574.
- [70] W. H. Chen *et al.*, "Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 82, 2021, doi: 10.1016/j.peccs.2020.100887.
- [71] E. Pokorna, N. Postelmans, P. Jenicek, S. Schreurs, R. Carleer, and J. Yperman, "Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges," *Fuel*, vol. 88, no. 8, pp. 1344–1350, 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2009.02.020.
- [72] G. Liu, M. M. Wright, Q. Zhao, R. C. Brown, K. Wang, and Y. Xue, "Catalytic pyrolysis of amino acids: Comparison of aliphatic amino acid and cyclic amino acid," *Energy Convers. Manag.*, vol. 112, pp. 220–225, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.01.024.

- [73] Y. Tian, J. Zhang, W. Zuo, L. Chen, Y. Cui, and T. Tan, "Nitrogen conversion in relation to NH<sub>3</sub> and HCN during microwave pyrolysis of sewage sludge," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 7, pp. 3498–3505, 2013, doi: 10.1021/es304248j.
- [74] V. Parnaudeau and M. F. Dignac, "The organic matter composition of various wastewater sludges and their neutral detergent fractions as revealed by pyrolysis-GC/MS," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, no. 1, pp. 140–152, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.06.002.
- [75] M. Atienza-Martínez, J. F. Mastral, J. Ábrego, J. Ceamanos, and G. Gea, "Sewage sludge torrefaction in an auger reactor," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 1, pp. 160–170, 2015, doi: 10.1021/ef501425h.
- [76] K. H. Lin, H. T. Hsu, Y. W. Ko, Z. X. Shieh, and H. L. Chiang, "Pyrolytic product characteristics of biosludge from the wastewater treatment plant of a petrochemical industry," *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 208–214, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.127.
- [77] V. R. Wiggers *et al.*, "Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality," *Fuel*, vol. 107, pp. 601–608, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.11.011.
- [78] M. Omidghane, M. Bartoli, J. Asomaning, L. Xia, M. Chae, and D. C. Bressler, "Pyrolysis of fatty acids derived from hydrolysis of brown grease with biosolids," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 21, pp. 26395–26405, 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09041-3.
- [79] M. Atienza-Martínez, J. F. Mastral, J. Ábrego, J. Ceamanos, and G. Gea, "Sewage sludge torrefaction in an auger reactor," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 1, pp. 160–170, 2015, doi: 10.1021/ef501425h.
- [80] M. A. Saeed, G. E. Andrews, H. N. Phylaktou, and B. M. Gibbs, "Raw and steam exploded pine wood: Possible enhanced reactivity with gasification hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 37, pp. 16566–16576, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.121.
- [81] M. A. Saeed, N. F. Anez, G. E. Andrews, H. N. Phylaktou, and B. M. Gibbs, "Steam exploded pine wood burning properties with particle size dependence," *Fuel*, vol. 194, pp. 527–532, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.01.028.
- [82] M. Manouchehrinejad, I. van Giesen, and S. Mani, "Grindability of torrefied wood chips and wood pellets," *Fuel Process. Technol.*, vol. 182, no. October, pp. 45–55, 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.10.015.
- [83] L. S. Esteban and J. E. Carrasco, "Evaluation of different strategies for pulverization of forest biomasses," *Powder Technol.*, vol. 166, no. 3, pp. 139–151, 2006, doi: 10.1016/j.powtec.2006.05.018.
- [84] W. H. Chen *et al.*, "Hygroscopic transformation of woody biomass torrefaction for carbon storage," *Appl. Energy*, vol. 231, no. September, pp. 768–776, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.09.135.
- [85] D. Tapasvi, R. Khalil, Ø. Skreiberg, K. Q. Tran, and M. Grønli, "Torrefaction of Norwegian birch and spruce: An experimental study using macro-TGA," *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 8, pp. 5232–5240, 2012, doi: 10.1021/ef300993q.
- [86] M. V. Gil, R. García, C. Pevida, and F. Rubiera, "Grindability and combustion behavior of coal and torrefied biomass blends," *Bioresour. Technol.*, vol. 191, pp. 205–212, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.04.117.
- [87] A. Ohliger, M. Förster, and R. Kneer, "Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability," *Fuel*, vol. 104, pp. 607–613, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.06.112.
- [88] L. Fagnäs, J. Brammer, C. Wilén, M. Lauer, and F. Verhoeff, "Drying of biomass for second generation synfuel production," *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, no. 9, pp. 1267–1277, 2010, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.04.005.

- [89] M. Andersson and A. -M Tillman, “Acetylation of jute: Effects on strength, rot resistance, and hydrophobicity,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 12, pp. 3437–3447, 1989, doi: 10.1002/app.1989.070371214.
- [90] M. R. Pelaez-Samaniego, V. Yadama, E. Lowell, and R. Espinoza-Herrera, “A review of wood thermal pretreatments to improve wood composite properties,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 47, no. 6, pp. 1285–1319, 2013, doi: 10.1007/s00226-013-0574-3.
- [91] Y. Chen, B. Liu, H. Yang, Q. Yang, and H. Chen, “Evolution of functional groups and pore structure during cotton and corn stalks torrefaction and its correlation with hydrophobicity,” *Fuel*, vol. 137, pp. 41–49, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.07.036.
- [92] J. H. Peng, H. T. Bi, C. J. Lim, and S. Sokhansanj, “Study on density, hardness, and moisture uptake of torrefied wood pellets,” *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 2, pp. 967–974, 2013, doi: 10.1021/ef301928q.
- [93] F. F. Felfli, C. A. Luengo, J. A. Suárez, and P. A. Beatón, “Wood briquette torrefaction,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 9, no. 3, pp. 19–22, 2005, doi: 10.1016/S0973-0826(08)60519-0.
- [94] M. Pétrissans *et al.*, “Wettability of Heat-Treated Wood,” *Holzforschung*, vol. 57, pp. 301–307, 2003.
- [95] K. Candelier, M. F. Thevenon, A. Petrisans, S. Dumarcay, P. Gerardin, and M. Petrisans, “Control of wood thermal treatment and its effects on decay resistance: a review,” *Ann. For. Sci.*, vol. 73, no. 3, pp. 571–583, 2016, doi: 10.1007/s13595-016-0541-x.
- [96] “Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right,” *J. Phys. Chem. Lett.*, pp. 686–688, 2014.
- [97] W. H. Chen, H. C. Hsu, K. M. Lu, W. J. Lee, and T. C. Lin, “Thermal pretreatment of wood (Lauan) block by torrefaction and its influence on the properties of the biomass,” *Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 3012–3021, 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.02.045.
- [98] H. Li, X. Liu, R. Legros, X. T. Bi, C. J. Lim, and S. Sokhansanj, “Torrefaction of sawdust in a fluidized bed reactor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 103, no. 1, pp. 453–458, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.10.009.
- [99] N. Hossain, “Characterization of Novel Moss Biomass, *Bryum dichotomum* Hedw. as Solid Fuel Feedstock,” *Bioenergy Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 50–60, 2020, doi: 10.1007/s12155-019-10086-7.
- [100] T. O. Olugbade and O. T. Ojo, “Biomass Torrefaction for the Production of High-Grade Solid Biofuels: a Review,” *Bioenergy Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 999–1015, 2020, doi: 10.1007/s12155-020-10138-3.
- [101] M. T. Reza, J. G. Lynam, M. H. Uddin, and C. J. Coronella, “Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 49, pp. 86–94, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.12.004.
- [102] D. Klein-Marcuschamer, B. A. Simmons, and H. W. Blanch, “Techno-economic analysis of a lignocellulosic ethanol biorefinery with ionic liquid pre-treatment,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 5, no. 5, pp. 562–569, 2011, doi: 10.1002/bbb.303.
- [103] M. T. Reza *et al.*, “Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production,” *Appl. Bioenergy*, vol. 1, no. 1, pp. 11–29, 2014, doi: 10.2478/apbi-2014-0001.
- [104] H. A. Ruiz, R. M. Rodríguez-Jasso, B. D. Fernandes, A. A. Vicente, and J. A. Teixeira, “Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 21, pp. 35–51, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.11.069.
- [105] A. Funke and F. Ziegler, “Hydrothermal carbonisation of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering,” *Biofuels, Bioprod.*

- Biorefining*, vol. 4, no. 2, pp. 160–177, 2010, doi: 10.1002/bbb.198.
- [106] M.-M. Titirici and M. Antonietti, “Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 103–116, 2010, doi: 10.1039/b819318p.
- [107] M.-M. Titirici, A. Thomas, and M. Antonietti, “Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO<sub>2</sub> problem?,” *New J. Chem.*, vol. 31, p. 787, 2007, doi: 10.1039/b616045j.
- [108] M. H. Uddin, M. T. Reza, J. G. Lynam, and C. J. Coronella, “Effects of Water Recycling in Hydrothermal Carbonization of Loblolly Pine,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 1309–1315, 2014, doi: 10.1002/ep.11899.
- [109] A. Kruse, A. Funke, and M. M. Titirici, “Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials,” *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 17, no. 3, pp. 515–521, 2013, doi: 10.1016/j.cbpa.2013.05.004.
- [110] K. J. Mosciacki, L. Niedzwiecki, P. Owczarek, and M. Wnukowski, “Commoditization of wet and high ash biomass : wet torrefaction — a review,” *J. Power Technol.*, vol. 97, no. 4, pp. 354–369, 2017.
- [111] M. T. Reza *et al.*, “Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine,” *Bioresour. Technol.*, vol. 139, pp. 161–169, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.04.028.
- [112] W. Nan, A. R. Shende, J. Shannon, and R. V. Shende, “Insight into Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Cardboard for Biofuels Production,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 6, pp. 4933–4944, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00479.
- [113] A. Shende, W. Nan, E. Kodzomoyo, J. Shannon, J. Nicpon, and R. Shende, “Evaluation of Aqueous Product from Hydrothermal Liquefaction of Cardboard as Bacterial Growth Medium : Co-Liquefaction of Cardboard and Bacteria for Higher Bio-Oil Production,” *J. Sustain. Bioenergy Syst.*, vol. 7, pp. 51–64, 2017, doi: 10.4236/jsbs.2017.72005.
- [114] R. Tunggal and R. V. Shende, “Hydrothermal liquefaction of pinewood (*Pinus ponderosa*) for H<sub>2</sub>, biocrude and bio-oil generation,” *Appl. Energy*, vol. 134, pp. 401–412, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.07.060.
- [115] A. Funke and F. Ziegler, “Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 16, pp. 7595–7598, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.05.016.
- [116] M. Wilk and A. Magdziarz, “Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus*,” *Energy*, vol. 140, pp. 1292–1304, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.03.031.
- [117] M. Wnukowski, P. Owczarek, and Ł. Niedzwiecki, “Wet Torrefaction of *Miscanthus* – Characterization of Hydrochars in View of Handling, Storage and Combustion Properties,” *J. Ecol. Eng.*, vol. 16, no. 3, pp. 161–167, 2015, doi: 10.12911/22998993/2950.
- [118] L. Gao, M. Volpe, M. Lucian, L. Fiori, and J. L. Goldfarb, “Does Hydrothermal Carbonization as a Biomass Pretreatment Reduce Fuel Segregation of Coal-Biomass Blends During Oxidation?,” *Energy Convers. Manag.*, no. 181, pp. 93–104, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.12.009.
- [119] L. Wang, L. Zhang, and A. Li, “Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: Influence of operating conditions and the process energetics,” *Water Res.*, vol. 65, pp. 85–97, 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.07.020.
- [120] L. Wang, A. Li, and Y. Chang, “Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: Heavy metals, volatile organic compounds and combustion characteristics of hydrochar,” *Chem. Eng. J.*, vol.



- 297, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.03.131.
- [121] N. Gao, Z. Li, C. Quan, N. Miskolczi, and A. Egedy, “A new method combining hydrothermal carbonization and mechanical compression in-situ for sewage sludge dewatering: Bench-scale verification,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 139, no. February, pp. 187–195, 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.02.003.
- [122] K. Svensson, O. Kjølraug, M. J. Higgins, R. Linjordet, and S. J. Horn, “Post-anaerobic digestion thermal hydrolysis of sewage sludge and food waste: Effect on methane yields, dewaterability and solids reduction,” *Water Res.*, vol. 132, pp. 158–166, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.01.008.
- [123] M. A. De la Rubia, J. A. Villamil, J. J. Rodriguez, and A. F. Mohedano, “Effect of inoculum source and initial concentration on the anaerobic digestion of the liquid fraction from hydrothermal carbonisation of sewage sludge,” *Renew. Energy*, vol. 127, pp. 697–704, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.05.002.
- [124] J. A. Villamil, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez, R. Borja, and M. A. De la Rubia, “Anaerobic Co-digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste and the Liquid Fraction From the Hydrothermal Carbonization of Industrial Sewage Sludge Under Thermophilic Conditions,” *Front. Sustain. Food Syst.*, vol. 2, no. May, pp. 1–7, 2018, doi: 10.3389/fsufs.2018.00017.
- [125] K. R. Parmar and A. B. Ross, “Integration of hydrothermal carbonisation with anaerobic digestion; Opportunities for valorisation of digestate,” *Energies*, vol. 12, no. 9, 2019, doi: 10.3390/en12091586.
- [126] M. Usman *et al.*, “Characterization and utilization of aqueous products from hydrothermal conversion of biomass for bio-oil and hydro-char production: a review,” *Green Chem.*, vol. 21, no. 7, pp. 1553–1572, Apr. 2019, doi: 10.1039/C8GC03957G.
- [127] C. Aragón-Briceño, A. B. Ross, and M. A. Camargo-Valero, “Evaluation and comparison of product yields and bio-methane potential in sewage digestate following hydrothermal treatment,” *Appl. Energy*, vol. 208, no. September, pp. 1357–1369, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.09.019.
- [128] B. Wirth and J. Mumme, “Anaerobic Digestion of Waste Water from Hydrothermal Carbonization of Corn Silage,” *Appl. Bioenergy*, vol. 1, no. 1, pp. 1–10, 2014, doi: 10.2478/apbi-2013-0001.
- [129] E. Erdogan *et al.*, “Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 196, pp. 35–42, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.06.115.
- [130] F. C. Luz, S. Cordiner, A. Manni, V. Mulone, and V. Rocco, “Anaerobic digestion of coffee grounds soluble fraction at laboratory scale: Evaluation of the biomethane potential,” *Appl. Energy*, vol. 207, pp. 166–175, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.06.042.
- [131] P. Nargotra, V. Sharma, M. Gupta, S. Kour, and B. K. Bajaj, “Application of ionic liquid and alkali pretreatment for enhancing saccharification of sunflower stalk biomass for potential biofuel-ethanol production,” *Bioresour. Technol.*, vol. 267, pp. 560–568, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.07.070.
- [132] W. Dastyar, A. Raheem, M. Zhao, W. Yuan, H. Li, and Z. J. Ting, “Effects of Ionic Liquid-Assisted Pretreatment of Heavy Metal-Contaminated Biomass on the Yield and Composition of Syngas Production Using Noncatalytic and Catalytic Pyrolysis and Gasification Processes,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 22, pp. 18303–18312, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b03468.
- [133] V. Sharma, P. Nargotra, and B. K. Bajaj, “Ultrasound and surfactant assisted ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse for enhancing saccharification using enzymes from an ionic liquid tolerant *Aspergillus assiutensis* VS34,” *Bioresour. Technol.*, vol. 285, no.

- April, p. 121319, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121319.
- [134] V. Sorn, K. L. Chang, P. Phitsuwan, K. Ratanakhanokchai, and C. Di Dong, “Effect of microwave-assisted ionic liquid/acidic ionic liquid pretreatment on the morphology, structure, and enhanced delignification of rice straw,” *Bioresour. Technol.*, vol. 293, no. June, p. 121929, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121929.
- [135] A. H. A. Rahim *et al.*, “Probe sonication assisted ionic liquid treatment for rapid dissolution of lignocellulosic biomass,” *Cellulose*, vol. 27, no. 4, pp. 2135–2148, 2020, doi: 10.1007/s10570-019-02914-y.
- [136] P. Nargotra, V. Sharma, and B. K. Bajaj, “Consolidated bioprocessing of surfactant-assisted ionic liquid-pretreated *Parthenium hysterophorus* L. biomass for bioethanol production,” *Bioresour. Technol.*, vol. 289, no. April, p. 121611, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121611.
- [137] A. Sarvaramini, O. Gravel, and F. Larachi, “Torrefaction of ionic-liquid impregnated lignocellulosic biomass and its comparison to dry torrefaction,” *Fuel*, vol. 103, pp. 814–826, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.037.
- [138] H. H. Brownell, E. K. C. Yu, and J. N. Saddler, “Steam-explosion pretreatment of wood: Effect of chip size, acid, moisture content and pressure drop,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 28, no. 6, pp. 792–801, 1986, doi: 10.1002/bit.260280604.
- [139] M. Balat, H. Balat, and C. Öz, “Progress in bioethanol processing,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 551–573, 2008, doi: 10.1016/j.pecs.2007.11.001.
- [140] N. G. WARREN E. MABEE, DAVID J. GREGG, CLAUDIO ARATO, ALEX BERLIN, RENATA BURA and A. J. N. S. OLGA MIROCHNIK, XUEJUN PAN, E. KENDALL PYE, “Updates on Softwood-to-Ethanol Process Development,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 129–132, pp. 55–70, 2006.
- [141] P. S. Lam, S. Sokhansanj, X. T. Bi, C. J. Lim, and S. H. Larsson, “Drying characteristics and equilibrium moisture content of steam-treated Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii* L.),” *Bioresour. Technol.*, vol. 116, pp. 396–402, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.03.093.
- [142] P. S. Lam, S. Sokhansanj, X. Bi, C. J. Lim, and S. Melin, “Energy input and quality of pellets made from steam-exploded douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*),” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1521–1528, 2011, doi: 10.1021/ef101683s.
- [143] P. S. Lam, P. Y. Lam, S. Sokhansanj, X. T. Bi, and C. J. Lim, “Mechanical and compositional characteristics of steam-treated Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii* L.) during pelletization,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 56, pp. 116–126, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.05.001.
- [144] L. K. Z. Tooyserkani, S. Sokhansanj, X. Bi, C. J. Lim, J. Saddler, A. Lau, S. Melin, P. S. Lam and ABSTRACT., “EFFECT OF STEAM TREATMENT ON PELLET STRENGTH AND THE ENERGY INPUT IN PELLETING OF SOFTWOOD PARTICLES,” *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.*, vol. 55(6), pp. 2265–2272, 2012.
- [145] L. Kumar, A. A. Koukoulas, S. Mani, and J. Satyavolu, “Integrating torrefaction in the wood pellet industry: A critical review,” *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 1, pp. 37–54, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b02803.
- [146] C. Saffron, *Achieving carbon negative bioenergy systems from plant materials*. Burleigh Dodds Science, 2020.
- [147] M. Naukowa, G. Maj, and A. Kuranc, “Technologie Produkcji Oraz Systemy Certyfikacji Jakości Peletów Z Biomasy,” no. November, pp. 43–56, 2014.
- [148] D. R. Fosnacht, T. Hagen, M. Young, K. Carden, and R. Kiesel, “Final Report: Use of Improved Densification Conditions for Producing High Fuel Content Products from Biomass Processed by Torrefaction , Hydrothermal Carbonization , and Various

- Densification Methodologies,” p. 77, 2018.
- [149] R. C. Christiansen, “The art of biomass pelletizing,” *Biomass Magazine*, 2021.
- [150] N. Kaliyan and R. V. Morey, “Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 3, pp. 1082–1090, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.08.064.
- [151] G. Zhang, Y. Sun, and Y. Xu, “Review of briquette binders and briquetting mechanism,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. January 2017, pp. 477–487, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.072.
- [152] A. Dhungana, P. Basu, and A. Dutta, “Effects of Reactor Design on the Torrefaction of Biomass,” *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 134, no. 4, pp. 1–11, 2012, doi: 10.1115/1.4007484.
- [153] P. Basu, *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. 2006.
- [154] S. K. Hoekman, A. Broch, and C. Robbins, “Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1802–1810, 2011, doi: 10.1021/ef101745n.
- [155] A. R. Von von Hippel, *Dielectrics and Waves*. 1954.
- [156] D. D. C. Oliver Kappe, Alexander Stadler, *Microwaves in organic and medicinal chemistry*. 2012.
- [157] F. Motasemi and M. T. Afzal, “A review on the microwave-assisted pyrolysis technique,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 28, pp. 317–330, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.08.008.
- [158] C. O. Kappe, “Controlled microwave heating in modern organic synthesis,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 46, pp. 6250–6284, 2004, doi: 10.1002/anie.200400655.
- [159] N. Remya and J. G. Lin, “Current status of microwave application in wastewater treatment-A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 3, pp. 797–813, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.11.100.
- [160] E. T. Kostas, D. Beneroso, and J. P. Robinson, “The application of microwave heating in bioenergy: A review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 77, no. February, pp. 12–27, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.135.
- [161] H. Li, Y. Qu, Y. Yang, S. Chang, and J. Xu, “Microwave irradiation - A green and efficient way to pretreat biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 34–41, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.099.
- [162] D. A. Jones, T. P. Lelyveld, S. D. Mavrofidis, S. W. Kingman, and N. J. Miles, “Microwave heating applications in environmental engineering - A review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 34, no. 2, pp. 75–90, 2002, doi: 10.1016/S0921-3449(01)00088-X.
- [163] B. Crnogaca, “Torrefaction as a process for biomass conversion into biocoal,” *Tehnika*, vol. 72, no. 3, pp. 323–327, 2017, doi: 10.5937/tehnika1703323c.
- [164] J. R. Mayor and A. Williams, “Residence time influence on the fast pyrolysis of loblolly pine biomass,” *J. Energy Resour. Technol. Trans. ASME*, vol. 132, no. 4, pp. 1–6, 2010, doi: 10.1115/1.4003004.
- [165] B. Batidzirai, A. P. R. Mignot, W. B. Schakel, H. M. Junginger, and A. P. C. Faaij, “Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects,” *Energy*, vol. 62, pp. 196–214, 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.09.035.
- [166] M. Strandberg, I. Olofsson, L. Pommer, S. Wiklund-Lindström, K. Åberg, and A. Nordin, “Effects of temperature and residence time on continuous torrefaction of spruce wood,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 387–398, 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.02.021.
- [167] W. H. Chen and P. C. Kuo, “A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry,” *Energy*, vol. 35, no.

- 6, pp. 2580–2586, 2010, doi: 10.1016/j.energy.2010.02.054.
- [168] F. Cheng, H. Wang, G. Chatel, G. Gurau, and R. D. Rogers, “Facile pulping of lignocellulosic biomass using choline acetate,” *Bioresour. Technol.*, vol. 164, pp. 394–401, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.05.016.
- [169] W. H. Chen and P. C. Kuo, “Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass,” *Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 803–811, 2011, doi: 10.1016/j.energy.2010.12.036.
- [170] M. J. Prins, K. J. Ptasinski, and F. J. J. G. Janssen, “Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 77, no. 1, pp. 28–34, 2006, doi: 10.1016/j.jaap.2006.01.002.
- [171] O. Das and A. K. Sarmah, “The love-hate relationship of pyrolysis biochar and water: A perspective,” *Sci. Total Environ.*, vol. 512–513, pp. 682–685, 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.01.061.
- [172] M. Gray, M. G. Johnson, M. I. Dragila, and M. Kleber, “Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 61, pp. 196–205, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.12.010.
- [173] S. E. Hale *et al.*, “Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 5, pp. 2830–2838, 2012, doi: 10.1021/es203984k.
- [174] E. Baltrėnaitė *et al.*, “A multicomponent approach to using waste-derived biochar in biofiltration: A case study based on dissimilar types of waste,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 119, pp. 565–576, 2017, doi: 10.1016/j.ibiod.2016.10.056.
- [175] D. C. Cruz Ceballos, K. Hawboldt, and R. Hellleur, “Effect of production conditions on self-heating propensity of torrefied sawmill residues,” *Fuel*, vol. 160, pp. 227–237, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.07.097.
- [176] Q. Gao *et al.*, “Formation of PCDDs and PCDFs in the torrefaction of biomass with different chemical composition,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 123, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2016.12.015.
- [177] M. Edo, N. Skoglund, Q. Gao, P. E. Persson, and S. Jansson, “Fate of metals and emissions of organic pollutants from torrefaction of waste wood, MSW, and RDF,” *Waste Manag.*, vol. 68, pp. 646–652, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.06.017.
- [178] K. Jagodzińska, M. Czerep, E. Kudlek, M. Wnukowski, and W. Yang, “Torrefaction of wheat-barley straw: Composition and toxicity of torrefaction condensates,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 129, no. August, p. 105335, 2019, doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105335.
- [179] T. Keipi, H. Tolvanen, L. Kokko, and R. Raiko, “The effect of torrefaction on the chlorine content and heating value of eight woody biomass samples,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 66, pp. 232–239, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.02.015.
- [180] S. B. Saleh *et al.*, “Release of chlorine and sulfur during biomass torrefaction and pyrolysis,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 6, pp. 3738–3746, 2014, doi: 10.1021/ef4021262.
- [181] Y. Uemura, W. Omar, N. A. Othman, S. Yusup, and T. Tsutsui, “Torrefaction of oil palm EFB in the presence of oxygen,” *Fuel*, vol. 103, pp. 156–160, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.018.
- [182] C. Wang *et al.*, “Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets,” *Bioresour. Technol.*, vol. 127, pp. 318–325, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.09.092.
- [183] M. Pérez-Rangel, J. E. Barboza-Corona, G. Buitrón, and I. Valdez-Vazquez, “Essential Nutrients for Improving the Direct Processing of Raw Lignocellulosic Substrates Through the Dark Fermentation Process,” *Bioenergy Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 349–357, 2020, doi:

10.1007/s12155-019-10083-w.

- [184] M. Phanphanich and S. Mani, "Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 1246–1253, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.028.
- [185] J. A. Lasek, M. Kopczyński, M. Janusz, A. Iluk, and J. Zuwała, "Combustion properties of torrefied biomass obtained from flue gas-enhanced reactor," *Energy*, vol. 119, pp. 362–368, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2016.12.079.
- [186] Y. Joshi, M. Di Marcello, E. Krishnamurthy, and W. De Jong, "Packed-Bed Torrefaction of Bagasse under Inert and Oxygenated Atmospheres," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 8, pp. 5078–5087, 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00779.
- [187] Y. Uemura, S. Saadon, N. Osman, N. Mansor, and K. I. Tanoue, "Torrefaction of oil palm kernel shell in the presence of oxygen and carbon dioxide," *Fuel*, vol. 144, pp. 171–179, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.12.050.
- [188] W. H. Chen, Y. Q. Zhuang, S. H. Liu, T. T. Juang, and C. M. Tsai, "Product characteristics from the torrefaction of oil palm fiber pellets in inert and oxidative atmospheres," *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 367–374, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.066.
- [189] K. M. Lu, W. J. Lee, W. H. Chen, S. H. Liu, and T. C. Lin, "Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres," *Bioresour. Technol.*, vol. 123, pp. 98–105, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.07.096.
- [190] Y. Y. Gan *et al.*, "Torrefaction of microalgal biochar as potential coal fuel and application as bio-adsorbent," *Energy Convers. Manag.*, vol. 165, no. March, pp. 152–162, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.046.
- [191] W. H. Chen, H. J. Hsu, G. Kumar, W. M. Budzianowski, and H. C. Ong, "Predictions of biochar production and torrefaction performance from sugarcane bagasse using interpolation and regression analysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 246, no. August, pp. 12–19, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.184.
- [192] W. H. Chen, H. J. Hsu, G. Kumar, W. M. Budzianowski, and H. C. Ong, "Predictions of biochar production and torrefaction performance from sugarcane bagasse using interpolation and regression analysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 246, no. August, pp. 12–19, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.184.
- [193] J. H. Peng, X. T. Bi, S. Sokhansanj, and C. J. Lim, "Torrefaction and densification of different species of softwood residues," *Fuel*, vol. 111, pp. 411–421, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.048.
- [194] M. N. Cahyanti, T. R. K. C. Doddapaneni, and T. Kikas, "Biomass torrefaction: An overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements," *Bioresour. Technol.*, vol. 301, p. 122737, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.122737.
- [195] T. R. K. C. Doddapaneni, R. Praveenkumar, H. Tolvanen, J. Rintala, and J. Kontinen, "Techno-economic evaluation of integrating torrefaction with anaerobic digestion," *Appl. Energy*, vol. 213, no. December 2017, pp. 272–284, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.01.045.
- [196] A. Pirraglia, R. Gonzalez, D. Saloni, and J. Denig, "Technical and economic assessment for the production of torrefied ligno-cellulosic biomass pellets in the US," *Energy Convers. Manag.*, vol. 66, pp. 153–164, 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2012.09.024.
- [197] M. Svanberg, I. Olofsson, J. Flodén, and A. Nordin, "Analysing biomass torrefaction supply chain costs," *Bioresour. Technol.*, vol. 142, pp. 287–296, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.048.
- [198] A. Pirraglia, R. Gonzalez, and D. Saloni, "Techno-economical analysis of wood pellets

- production for U.S. manufacturers,” *BioResources*, vol. 5, no. 4, pp. 2374–2390, 2010, doi: 10.15376/biores.5.4.2374-2390.
- [199] M. Pergola *et al.*, “An environmental and economic analysis of the wood-pellet chain: two case studies in Southern Italy,” *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 23, no. 8, pp. 1675–1684, 2018, doi: 10.1007/s11367-017-1374-z.
- [200] V. Nabavi, M. Azizi, and A. Tarmian, “Costs of Wood Pellet Production in Iran,” *iBusiness*, vol. 08, no. 03, pp. 37–47, 2016, doi: 10.4236/ib.2016.83005.
- [201] D. Thrän *et al.*, “Global Wood Pellet Industry and Trade Study 2017,” *IEA Bioenergy Task 40.*, 2017.
- [202] P. C. A. Bergman, “Combined torrefaction and pelletisation: The TOP process,” *Energy Res. Cent. Netherlands*, pp. 1–29, 2005, doi: 10.1093/ehr/LIII.CCIX.88.
- [203] M. W. Rita Ehrig, Helmut Gugler, Christa Kristöfel, Christian Pointner, Irene Schmutzer-Roseneder, Sabine Feldmeier, Matthias Kolck, Peter Rauch, Christoph Strasser, Fabian Schipfer, Lukas Kranzl, “Economic comparison of torrefaction-based and conventional pellet production-to-end-use chains.,” in *21st European Biomass Conference and Exhibition*, 2013, pp. 1–8.
- [204] D. A. Agar, “A comparative economic analysis of torrefied pellet production based on state-of-the-art pellets,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 97, pp. 155–161, 2017, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.12.019.
- [205] L. E. Arteaga-Pérez, M. Vega, L. C. Rodríguez, M. Flores, C. A. Zaror, and Y. Casas Ledón, “Life-Cycle Assessment of coal-biomass based electricity in Chile: Focus on using raw vs torrefied wood,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 29, pp. 81–90, 2015, doi: 10.1016/j.esd.2015.10.004.
- [206] G. A. Tsalidis, Y. Joshi, G. Korevaar, and W. De Jong, “Life cycle assessment of direct co-firing of torrefied and/or pelletised woody biomass with coal in the Netherlands,” *J. Clean. Prod.*, vol. 81, pp. 168–177, 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.06.049.
- [207] G. A. Tsalidis, F. El Discha, G. Korevaar, W. Haije, W. de Jong, and J. Kiel, “An LCA-based evaluation of biomass to transportation fuel production and utilization pathways in a large port’s context,” *Int. J. Energy Environ. Eng.*, vol. 8, no. 3, pp. 175–187, 2017, doi: 10.1007/s40095-017-0242-8.
- [208] A. Kylili, E. Christoforou, and P. A. Fokaides, “Environmental evaluation of biomass pelleting using life cycle assessment,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 84, pp. 107–117, 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.11.018.
- [209] P. W. R. Adams, J. E. J. Shirley, and M. C. McManus, “Comparative cradle-to-gate life cycle assessment of wood pellet production with torrefaction,” *Appl. Energy*, vol. 138, pp. 367–380, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.11.002.
- [210] E. A. Christoforou and P. A. Fokaides, “Life cycle assessment (LCA) of olive husk torrefaction,” *Renew. Energy*, vol. 90, pp. 257–266, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2016.01.022.
- [211] P. McNamee *et al.*, “An assessment of the torrefaction of North American pine and life cycle greenhouse gas emissions,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 113, pp. 177–188, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.01.006.
- [212] M. J. Lázaro, R. Moliner, and I. Suelves, “Non-isothermal versus isothermal technique to evaluate kinetic parameters of coal pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 47, no. 2, pp. 111–125, 1998, doi: 10.1016/S0165-2370(98)00083-7.
- [213] S. Vyazovkin, “Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project - The light at the end of the tunnel?,” *Thermochim. Acta*, vol. 355, no. 1–2, pp. 155–163, 2000, doi: 10.1016/S0040-6031(00)00445-7.
- [214] G. Várhegyi, “Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics,” *J. Anal. Appl.*

- Pyrolysis*, vol. 79, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 278–288, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2007.01.007.
- [215] B. A. Howell, “Utility of kinetic analysis in the determination of reaction mechanism,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 85, no. 1, pp. 165–167, 2006, doi: 10.1007/s10973-005-7484-z.
- [216] H. Pawlak-Kruczek *et al.*, “Torrefaction of Various Types of Biomass in Laboratory Scale, Batch-Wise Isothermal Rotary Reactor and Pilot Scale, Continuous Multi-Stage Tape Reactor,” *Eng. Prot. Environ.*, vol. 20, no. 4, pp. 457–472, 2017, doi: 10.17512/ios.2017.4.3.
- [217] K. Weber, S. Heuer, P. Quicker, T. Li, T. Løvås, and V. Scherer, “An Alternative Approach for the Estimation of Biochar Yields,” *Energy & Fuels*, p. acs.energyfuels.8b01825, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b01825.
- [218] H. Pawlak-Kruczek, K. Krochmalny, M. Wnukowski, and L. Niedzwiecki, “Slow pyrolysis of the sewage sludge with additives: Calcium oxide and lignite,” *J. Energy Resour. Technol. Trans. ASME*, vol. 140, no. 6, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1115/1.4039906.
- [219] S. B. Liaw and H. Wu, “A New Method for Direct Determination of Char Yield during Solid Fuel Pyrolysis in Drop-Tube Furnace at High Temperature and Its Comparison with Ash Tracer Method,” *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 2, pp. 1509–1517, 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b03161.
- [220] J. Poudel, S. Karki, J. H. Gu, Y. Lim, and S. C. Oh, “Effect of Co-Torrefaction on the Properties of Sewage Sludge and Waste Wood to Enhance Solid Fuel Qualities,” *J. Residuals Sci. Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 23–36, 2017, doi: 10.14355/jrst.2017.1403.003.
- [221] J. Pulka, D. Wiśniewski, J. Gołaszewski, and A. Białowiec, “Is the biochar produced from sewage sludge a good quality solid fuel?,” *Arch. Environ. Prot.*, vol. 42, no. 4, pp. 125–134, 2016, doi: 10.1515/aep-2016-0043.
- [222] A. Friedl, E. Padouvas, H. Rotter, and K. Varmuza, “Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 544, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 191–198, 2005, doi: 10.1016/j.aca.2005.01.041.
- [223] R. Tadeusiewicz, *Sieci neuronowe*. Kraków, 1994.
- [224] M. Eldracher, “Classification of non-linear-separable real-world-problems using  $\Delta$ -rule, perceptions, and topologically distributed encoding,” *Appl. Comput. Technol. Challenges 1990’s*, pp. 1098–1104, 1992, doi: 10.1145/130069.130136.
- [225] E. Cantú-Paz, “Pruning neural networks with distribution estimation algorithms,” *Lect. Notes Comput. Sci. (including Subser. Lect. Notes Artif. Intell. Lect. Notes Bioinformatics)*, vol. 2723, pp. 790–800, 2003, doi: 10.1007/3-540-45105-6\_93.
- [226] B. Aydinli, A. Caglar, S. Pekol, and A. Karaci, “The prediction of potential energy and matter production from biomass pyrolysis with artificial neural network,” *Energy Explor. Exploit.*, vol. 35, no. 6, pp. 698–712, 2017, doi: 10.1177/0144598717716282.
- [227] P. Murray and J. White, “Kinetics of the thermal dehydration of clay. Part IV. Interpretation of the differential thermal analysis of the clay minerals.,” *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 1955.
- [228] A. Saddawi, J. M. Jones, A. Williams, and M. A. Wójtowicz, “Kinetics of the thermal decomposition of biomass,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 2, pp. 1274–1282, 2010, doi: 10.1021/ef900933k.
- [229] W. H. Chen, Z. Y. Wu, and J. S. Chang, “Isothermal and non-isothermal torrefaction characteristics and kinetics of microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N,” *Bioresour. Technol.*, vol. 155, pp. 245–251, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.116.
- [230] CEN (European Committee for Standardisation), “EN ISO 18134-2:2015 Solid biofuels — Determination of moisture content — Oven dry method Part 2: Total moisture —

Simplified method.” BSI, 2015.

- [231] CEN (European Committee for Standardisation), “EN 15148:2009 Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter.” BSI, 2009.
- [232] CEN (European Committee for Standardisation), “EN ISO 18122:2015 Solid biofuels — Determination of ash content.” BSI, 2015.
- [233] Sweden Linnæus University (project leader), Estonia Tallinn University of Technology, Greece CERTH, and Italy IVALSA - Ireland Tipperary Energy Agency, “The Bioenergy System Planners Handbook - BISYPLAN.” .
- [234] H. S. Kambo and A. Dutta, “Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 105, pp. 746–755, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.08.031.
- [235] T. Khazraie Shoulaifar, N. Demartini, M. Zevenhoven, F. Verhoeff, J. Kiel, and M. Hupa, “Ash-forming matter in torrefied birch wood: Changes in chemical association,” *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 10, pp. 5684–5690, 2013, doi: 10.1021/ef4005175.
- [236] K. M. Czajka, “Proximate analysis of coal by micro-TG method,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 133, no. April, pp. 82–90, 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.04.017.
- [237] J. Zhang, T. Chen, J. Wu, and J. Wu, “A novel Gaussian-DAEM-reaction model for the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 34, pp. 17513–17520, 2014, doi: 10.1039/c4ra01445f.
- [238] R. Narayan and M. J. Antal, “Thermal lag, fusion, and the compensation effect during biomass pyrolysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 5, pp. 1711–1721, 1996, doi: 10.1021/ie950368i.
- [239] F. Zikeli, V. Vinciguerra, A. R. Taddei, A. D’Annibale, M. Romagnoli, and G. S. Mugnozza, “Isolation and characterization of lignin from beech wood and chestnut sawdust for the preparation of lignin nanoparticles (LNPs) from wood industry side-streams,” *Holzforschung*, vol. 72, no. 11, pp. 961–972, 2018, doi: 10.1515/hf-2017-0208.
- [240] D. Díez, A. Urueña, R. Piñero, A. Barrio, and T. Tamminen, “and Lignin Content in Different Types of Biomasses by Thermogravimetric Analysis and Pseudocomponent Kinetic Model,” *Processes*, vol. 8, no. 1048, pp. 1–21, 2020.
- [241] T. R. K. C. Doddapaneni, R. Jain, R. Praveenkumar, J. Rintala, H. Romar, and J. Kontinen, “Adsorption of furfural from torrefaction condensate using torrefied biomass,” *Chem. Eng. J.*, vol. 334, pp. 558–568, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2017.10.053.
- [242] C. Huéscar Medina *et al.*, “Comparison of the explosion characteristics and flame speeds of pulverised coals and biomass in the ISO standard 1 m<sup>3</sup> dust explosion equipment,” *Fuel*, vol. 151, no. June, pp. 91–101, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.01.009.
- [243] H. Li, X. Liu, R. Legros, X. T. Bi, C. Jim Lim, and S. Sokhansanj, “Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets,” *Appl. Energy*, vol. 93, pp. 680–685, 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.01.002.
- [244] W. Yan, T. C. Acharjee, C. J. Coronella, and V. R. Vasquez, “Thermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 28, no. 3, pp. 435–440, 2009, doi: 10.1002/ep.
- [245] W. Stelte *et al.*, “Pelletizing properties of torrefied spruce,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 11, pp. 4690–4698, 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.09.025.
- [246] T. G. Bridgeman, J. M. Jones, I. Shield, and P. T. Williams, “Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties,” *Fuel*, vol. 87, no. 6, pp. 844–856, 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.05.041.
- [247] A. Howell, E. Beagle, and E. Belmont, “Torrefaction of Healthy and Beetle Kill Pine and Co-Combustion With Sub-Bituminous Coal,” *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 140, 2017,



doi: 10.1115/1.4038406.

- [248] E. M. Gucho, K. Shahzad, E. A. Bramer, N. A. Akhtar, and G. Brem, “Experimental study on dry torrefaction of beech wood and miscanthus,” *Energies*, vol. 8, no. 5, pp. 3903–3923, 2015, doi: 10.3390/en8053903.
- [249] W. C. Park, A. Atreya, and H. R. Baum, “Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis,” *Combust. Flame*, vol. 157, no. 3, pp. 481–494, 2010, doi: 10.1016/j.combustflame.2009.10.006.
- [250] W. C. Park, A. Atreya, and H. R. Baum, “Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis,” *Combust. Flame*, vol. 157, no. 3, pp. 481–494, 2010, doi: 10.1016/j.combustflame.2009.10.006.
- [251] R. B. Bates and A. F. Ghoniem, “Modeling kinetics-transport interactions during biomass torrefaction: The effects of temperature, particle size, and moisture content,” *Fuel*, vol. 137, pp. 216–229, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.07.047.
- [252] M. J. C. van der Stelt, *Chemistry and reaction kinetics of biowaste torrefaction Chemistry and Reaction Kinetics of*. Technische Universiteit Eindhoven, 2011.
- [253] K. Werner, L. Pommer, and M. Broström, “Thermal decomposition of hemicelluloses,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.08.013.
- [254] E. Kuoppala and V. Arpiainen, “Composition, Utilization and Economic Assessment of Torrefaction Condensates,” 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00004.
- [255] P. Perré, R. Rémond, and I. Turner, “International Journal of Heat and Mass Transfer A comprehensive dual-scale wood torrefaction model : Application to the analysis of thermal run-away in industrial heat treatment processes,” vol. 64, pp. 838–849, 2013, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.03.066.
- [256] T. Nocquet, C. Dupont, J. Commandre, M. Grateau, S. Thiery, and S. Salvador, “Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents : Part 1 e Experimental study,” *Energy*, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1016/j.energy.2014.02.061.
- [257] P. Chung, C. Tzeng, M. Ke, C. Lee, and R. A. Engineering, “Formaldehyde Gas Sensors: A Review,” pp. 4468–4484, 2013, doi: 10.3390/s130404468.
- [258] C. J. M. Fletcher and P. R. S. L. A., “The Thermal Decomposition of Formaldehyde,” pp. 357–362, 1934, doi: 10.1098/rspa.1934.0160.
- [259] J. Kua, A. A. Rodriguez, L. A. Marucci, M. M. Galloway, and D. O. De Haan, “Free Energy Map for the Co-oligomerization of Formaldehyde and Ammonia Free Energy Map for the Co-oligomerization of Formaldehyde and Ammonia,” 2015, doi: 10.1021/jp512396d.
- [260] H. Pawlak-Kruczek *et al.*, “The staged thermal conversion of sewage sludge in the presence of oxygen,” *J. Energy Resour. Technol. Trans. ASME*, vol. 141, no. 7, 2019, doi: 10.1115/1.4042822.
- [261] P. O. Okekunle, “Modelling and simulation of intra-particle heat transfer during biomass torrefaction in a fixed-bed reactor,” *Biofuels*, vol. 0, no. 0, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1080/17597269.2019.1637071.
- [262] W. Chan, A. Atreya, and H. R. Baum, “Determination of pyrolysis temperature for charring materials,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, no. 2, pp. 2471–2479, 2009, doi: 10.1016/j.proci.2008.06.060.
- [263] D. Chen, J. Zhou, Q. Zhang, X. Zhu, and Q. Lu, “com Upgrading of Rice Husk by Torrefaction and its Influence on the Fuel Properties,” vol. 9, no. 4, pp. 5893–5905, 2014.
- [264] Z. Wang, C. J. Lim, J. R. Grace, H. Li, and M. Regina, “Bioresource Technology Effects of temperature and particle size on biomass torrefaction in a slot- rectangular spouted bed reactor G R A P H I C A L A B S T R A C T,” *Bioresour. Technol.*, vol. 244, no. June, pp.

- 281–288, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.097.
- [265] P. Basu, S. Rao, and A. Dhungana, “An Investigation into the Effect of Biomass Particle Size on its Torrefaction,” vol. 91, no. March, pp. 466–474, 2013, doi: 10.1002/cjce.21710.
- [266] K. M. Sabil, M. A. Aziz, B. Lal, and Y. Uemura, “Effects of torrefaction on the physiochemical properties of oil palm empty fruit bunches, mesocarp fiber and kernel shell,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 56, pp. 351–360, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.05.015.
- [267] V. Benavente and A. Fullana, “Torrefaction of olive mill waste,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 73, pp. 186–194, 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.12.020.
- [268] W. H. Chen, J. Peng, and X. T. Bi, “A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 44, pp. 847–866, 2015.
- [269] A. E. Esseyin, P. H. Steele, and C. U. P. Jr., “Current trends in the production and applications Torrefied Wood/Biomass - a review,” *Bioresources*, vol. 10, no. 4, pp. 8812–8858, 2015.
- [270] DTI, “Torrefaction of Biomass - Report,” 2013.
- [271] J. S. Tumuluru, S. Sokhansanj, J. R. Hess, C. T. Wright, and R. D. Boardman, “A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications,” *Ind. Biotechnol.*, vol. 7, no. 5, pp. 384–401, 2011, doi: 10.1089/ind.2011.0014.
- [272] G. Ratel and T. Melkior, “Torrefaction of Woody and Agricultural Biomass : Influence of the Presence of Water Vapor in the Gaseous Atmosphere,” 2021.
- [273] T. Rashid, N. Gnanasundaram, A. Appusamy, C. F. Kait, and M. Thanabalan, “Enhanced lignin extraction from different species of oil palm biomass: Kinetics and optimization of extraction conditions,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 116, no. January, pp. 122–136, 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.02.056.
- [274] M. Parot, D. Rodrigue, and T. Stevanovic, “High purity softwood lignin obtained by an eco-friendly organosolv process,” *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 17, p. 100880, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100880>.
- [275] T. P. Popova and B. D. Baykov, “Original Research Article Decontamination of sewage sludge by treatment with formaldehyde in vitro,” vol. 3, no. 10, pp. 982–989, 2014.
- [276] A. Andersen, “Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge: Part 3–Scientific and Technical Report,” 2001.
- [277] S. Vichaphund, V. Sricharoenchaikul, and D. Atong, “Industrial waste derived CaO-based catalysts for upgrading volatiles during pyrolysis of *Jatropha* residues,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 568–575, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.01.017.
- [278] P. Roy, A. Dutta, B. Acharya, and B. Deen, “An investigation of raw and torrefied lignocellulosic biomasses with CaO during combustion,” *J. Energy Inst.*, vol. In press, 2017, doi: 10.1016/j.joei.2017.03.002.
- [279] L. Sun *et al.*, “Effect of preparation method on structure characteristics and fast pyrolysis of biomass with Fe/CaO catalysts,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 116, pp. 183–189, 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2015.09.011.
- [280] N. Gao, K. Kamran, C. Quan, and P. T. Williams, “Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 79, p. 100843, 2020, doi: 10.1016/j.peccs.2020.100843.
- [281] A. Garcia-Maraver, J. Mata-Sanchez, M. Carpio, and J. A. Perez-Jimenez, “Critical review of predictive coefficients for biomass ash deposition tendency,” *J. Energy Inst.*, vol. 90, no. 2, pp. 214–228, 2017, doi: 10.1016/j.joei.2016.02.002.
- [282] A. A. Tortosa Masiá, B. J. P. Buhre, R. P. Gupta, and T. F. Wall, “Characterising ash of biomass and waste,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, no. 11–12, pp. 1071–1081, 2007,

doi: 10.1016/j.fuproc.2007.06.011.

- [283] T. Kupka, M. Mancini, M. Irmer, and R. Weber, “Investigation of ash deposit formation during co-firing of coal with sewage sludge, saw-dust and refuse derived fuel,” *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2824–2837, 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2008.01.024.
- [284] D. Vamvuka, D. Zografos, and G. Alevizos, “Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 9, pp. 3534–3544, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.07.049.
- [285] S. Kızgut, M. Bilen, İ. Toroğlu, and K. Barış, “Size-Related Evaluation of Unburned Carbon,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 188, no. 3, pp. 439–450, Mar. 2016, doi: 10.1080/00102202.2015.1125345.
- [286] J. Wang, W. Fan, Y. Li, M. Xiao, K. Wang, and P. Ren, “The effect of air staged combustion on NO<sub>x</sub> emissions in dried lignite combustion,” *Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 725–736, 2012, doi: 10.1016/j.energy.2011.10.007.
- [287] C. Ndibe, J. Maier, and G. Scheffknecht, “Combustion, cofiring and emissions characteristics of torrefied biomass in a drop tube reactor,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 79, pp. 105–115, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.05.010.
- [288] E. K. Vakkilainen, *Solid Biofuels and Combustion*. 2017.
- [289] C. Sheng, M. Xu, J. Zhang, and Y. Xu, “Comparison of sulphur retention by coal ash in different types of combustors,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 1–11, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00126-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00126-5).

## LISTA SKRÓTÓW

ANN = sztuczne sieci neuronowe  
Ash = popiół  
CCS = sekwestracja dwutlenku węgla  
CFD = numeryczne obliczenia z mechaniki płynów  
DTG = różniczkowa analiza termograwimetryczna  
ECD = detektor elektrochemiczny  
ED = zagęszczenie energetyczne  
EMC = wilgotność równowagowa  
EY = wydajność energetyczna  
FC = pozostałość koksowa  
FTIR = spektroskopia fourierowska w podczerwieni  
GHG = gazy cieplarniane  
GWP = potencjał tworzenia efektu cieplarnianego  
HGI = wskaźnik podatności na rozdrobnienie Hardgrove'a  
HHV = ciepło spalania  
HTC = hydrotermalna karbonizacja  
IFR = izotermiczny reaktor przepływowy  
IPCC = Międzypaństwowy Zespół ds. Zmian Klimatu  
IRR = wewnętrzna stopa zwrotu  
LCA = analiza cyklu życia  
LHV = wartość opałowa  
MY = wydajność masowa  
NDIR = niedyspersyjny czujnik podczerwieni  
NPV = wartości bieżąca netto  
OECD = Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju  
OPF = włókna palmy olejowej  
OPFP = pelety z włókien palmy olejowej  
ORS = obrotowy reaktor skośny  
OW = pozostałości po produkcji oliwek  
OZE = odnawialne źródła energii  
PCB = polichlorowane bifenyle  
PCDD = polichlorowane dibenzo-p-dioksyny  
PCDF = dibenzofurany  
PKS = skorupy z ziaren palmowych  
PP = palnik cyklonowy  
PTFE = politetrafluoroetylen  
Raw = paliwo w stanie nieprzetworzonym  
RS = słoma rzepakowa  
SC = podajnik celkowy  
SRP = stacjonarny reaktor poziomy  
SS = osad ściekowy  
TCD = detektor konduktometryczny  
TG = termograwimetr  
TGA = analiza termograwimetryczna  
TOP = toryfikowany pelet  
TOR = toryfikat  
VM = części lotne  
W = wilgotność  
WB = węgiel brunatny  
WCh = zrębka drewniana  
WK = węgiel kamienny  
WWA = wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne  
WRT = wielostopniowy reaktor taśmowy

## SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1 Światowe zużycie energii brutto w roku 2017 – $370 \cdot 10^{18}$ J [16].....	18
Rys. 2 Ściana komórkowa i skład biomasy lignocelulozowej [30].....	20
Rys. 3 Porównanie rozkładu hemicelulozy, celulozy i ligniny w atmosferze obojętnej oraz wykres ubytku masy polimerów topoli żółtej podczas toryfikacji [59].....	24
Rys. 4 Mechanizmy reakcji jakie zachodzą podczas toryfikacji biomasy w zależności od temperatury [70].....	24
Rys. 5 Wykres Van Krevelena [50]. .....	26
Rys. 6 Mechanizmy odpowiedzialne za higroskopijną transformację biomasy podczas toryfikacji [70]. .....	28
Rys. 7 Zachowanie się kropli wody oddzielanej od powierzchni hydrofilowej (góra) i hydrofobowej (dół) [96].....	29
Rys. 8 Możliwe ścieżki produkcji toryfikowanego granulatu (czarnego peletu) [145]. .....	33
Rys. 9 Różnice w rozkładzie temperatur i kierunkach wymiany ciepła między ogrzewaniem konwencjonalnym (strona lewa) i mikrofalowym (strona prawa) [160].....	38
Rys. 10 Wpływ toryfikacji na biomasę lignocelulozową [30]. .....	42
Rys. 11 Schemat stanowiska pomiarowego do badań na SRP.....	53
Rys. 12 Stacjonarny reaktor poziomy do badań nad toryfikacją pojedynczych cząstek paliwa oraz schemat umiejscowienia termopar w kulistej próbce drewna .....	54
Rys. 13 Schemat stanowiska do badań przy pomocy obrotowego reaktora skośnego.....	54
Rys. 14 Wielostopniowy toryfikator taśmowy opracowany przez Politechnikę Wrocławską....	56
Rys. 15 Porównanie stopnia konwersji uzyskanego w wyniku eksperymentu na reaktorze SRP i termograwimetrze oraz modele stworzone na podstawie eksperymentów. ....	66
Rys. 16 Reaktywność toryfikowanej biomasy w zależności od temperatury procesu. ....	67
Rys. 17 Opis procesu toryfikacji za pomocą dekonwolucji krzywej DTG do rozkładu pseudo-komponentów drewna (góra). Poniżej reszta z odwzorowania funkcji modelowej i DTG. Krzywą DTG zmierzono dla liniowego przyrostu temperatury ( $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). .....	68
Rys. 18 Wydajność masowa (MY) i energetyczna (EY) oraz ciepło spalania (HHV) toryfikatów w zależności od średniej temperatury ścianki kuli.....	70
Rys. 19 Rozkład udziału produktów w zależności od średniej temperatury ścianki kuli. ....	71
Rys. 20 Stosunki udziałów toryfikatu do kondensatu (strona lewa) oraz toryfikatu do składników gazowych (strona prawa) dla różnych średnich temperatur ścianki kuli i czasów przebywania. ....	72
Rys. 21 Wykres Van Krevelena dla surowej (Raw) i toryfikowanej biomasy.....	72
Rys. 22 Średnie stężenia związków gazowych wydzielanych podczas testów toryfikacji w zależności od średniej temperatury ścianki kuli.....	73
Rys. 23 Wartości średnich stężeń formaldehydu w zależności od średniej temperatury ścianki kuli. ....	74
Rys. 24 Rozkład temperatur wewnątrz kuli oraz temperatura z TG; temp. TG – profil temperaturowy z TG, $t_w$ – temperatura ścianki, $t_0$ – temperatura środka, $\text{grad. } t$ – różnica pomiędzy temperaturą ścianki i temperaturą środka.....	75

Rys. 25 Porównanie ubytków masy podczas torfikacji 12 mm kul w SPR z ubytkami otrzymanymi z TG dla tych samych warunków temperaturowych (Rys. 24).	76
Rys. 26 Wartości ciepła spalania surowej biomasy (Raw) oraz torfikatów w zależności od temperatury torfikacji.	77
Rys. 27 Wykres Van Krevelena dla biomasy surowej (Raw) i torfikowanej.	78
Rys. 28 Rozkład udziału produktów w zależności od temperatury torfikacji.	78
Rys. 29 Wydajność masowa (MY) i energetyczna (EY) oraz różnica w kątach nachylenia odcinków łączących odpowiednie punkty temperaturowe $\{a(EY-MY)\}$ .	79
Rys. 30 Rozkład rzeczywistych temperatur wewnątrz drewnianej kuli. Temperatury mierzono w różnych odległościach od środka próbki: $t_{r0}$ - temperatura środka, $t_{r5}$ - temperatura 5 mm od środka, $t_{r10}$ - temperatura 10 mm od środka, $t_w$ - temperatura na ściance kuli.	80
Rys. 31 Gradienty temperatury występujący pomiędzy ścianką a środkiem kuli w zależności od temperatury torfikacji.	81
Rys. 32 Wartość całki gradientu temperatury $(T_w-T_0)$ po czasie w zależności od temperatury torfikacji ( $^{\circ}C \cdot s$ ).	81
Rys. 33 Średnie stężenia mniejszościowych związków gazowych wydzielanych podczas testów torfikacji przeprowadzonych w różnych temperaturach.	83
Rys. 34 Średnie stężenia większościowych związków wydzielanych podczas testów torfikacji przeprowadzonych dla w różnych temperaturach.	83
Rys. 35 Przebiegi stężeń formaldehydu podczas eksperymentów w różnych temperaturach torfikacji.	84
Rys. 36 Wartości średnich stężeń formaldehydu dla różnych temperatur torfikacji.	84
Rys. 37 Obliczeniowe ciepło spalania niekondensujących składników torfgazu.	86
Rys. 38 Obliczeniowe ciepło spalania niekondensujących składników torfgazu w zależności od stężeń formaldehydu.	86
Rys. 39 Wykorzystanie sztucznych sieci neuronowych do określenia zależności pomiędzy objętościowym stężeniem formaldehydu a ciepłem spalania torfgazu wydzielanym w różnych temperaturach reaktora.	87
Rys. 40 Zmiana koloru oraz kształtu kulistej próbki drewna (12mm) w zależności od temperatury oraz czasu przebywania w komorze reaktora SRP.	90
Rys. 41 Względny spadek objętości cząsteczek paliwa (%) w zależności od średnicy, czasu i temperatury reaktora (S – kula o średnicy 12 mm, B – kula o średnicy 30 mm).	91
Rys. 42 Względny spadek gęstości cząsteczek paliwa (%) w zależności od średnicy, czasu i temperatury reaktora (S – kula o średnicy 12 mm, B – kula o średnicy 30 mm).	92
Rys. 43 Porównanie zmian wydajności masowej (MY) oraz ciepła spalania (HHV) w zależności od temperatury reaktora i wielkości cząsteczki paliwa.	93
Rys. 44 Wydajność masowa (MY), wydajność energetyczna (EY) oraz zagęszczenie energetyczne (ED) paliw osiągnięte dzięki procesowi torfikacji w zależności od temperatury procesu.	97
Rys. 45 Analiza parametrów technicznych paliw oraz torfikatów w zależności od temperatury procesu (stan suchy).	97
Rys. 46 Główne związki gazowe torfgazu podczas przeprowadzonych testów torfikacji z wykorzystaniem reaktora obrotowego (wartości średnie).	98

Rys. 47 Analiza elementarna paliw oraz toryfikatów w zależności od temperatury procesu (stan suchy).....	99
Rys. 48 Wilgotność równowagowa PKS-u w zależności od czasu i temperatury toryfikacji..	100
Rys. 49 Wilgotność równowagowa zrębki drzewnej w zależności od czasu i temperatury toryfikacji.....	100
Rys. 50 Wilgotność równowagowa odpadów z oliwek w zależności od czasu i temperatury toryfikacji.....	100
Rys. 51 Wilgotność równowagowa słomy rzepakowej w zależności od czasu i temperatury toryfikacji.....	100
Rys. 52 Wpływ parametrów toryfikacji na zapotrzebowanie energii do mielenia.....	101
Rys. 53 Rozkład granulometryczny surowców poddawanych toryfikacji: zrębka drewniana (po lewej) i PKS (po prawej).....	103
Rys. 54 Zmiany wydajności masowej oraz ubytek części lotnych podczas toryfikacji zrębki w 300°C, dla różnych czasów przebywania.....	104
Rys. 55 Zmiany w wilgotności oraz wartości opałowej podczas toryfikacji zrębki w 300°C, dla różnych czasów przebywania. LHV <sub>d</sub> – kaloryczność w stanie suchym, LHV <sub>w</sub> – kaloryczność w stanie mokrym.....	104
Rys. 56 Względne ubytki poszczególnych pierwiastków w stosunku do ich zawartości w surowej biomase (%), w zależności od czasu toryfikacji.....	105
Rys. 57 Wpływ wilgotności początkowej zrębki na niejednorodność toryfikatu.....	106
Rys. 58 Względne ubytki poszczególnych pierwiastków w stosunku do ich zawartości w surowej biomase (%), w zależności od wilgotności początkowej paliwa.....	107
Rys. 59 Wpływ wilgotności paliwa na ilość uwolnionych części lotny i kaloryczność toryfikatów.....	107
Rys. 60 Najważniejsze parametry paliwowe PKS oraz ich zmiany w wyniku toryfikacji.....	109
Rys. 61 Zmierzone stężenia amoniaku wydzielającego się podczas mieszania z CaO.....	111
Rys. 62 Wydajność masowa (MY), energetyczna (EY) i zagęszczenie energetyczne (ED), po procesie toryfikacji osadów ściekowych (SS) oraz osadów z 10 % dodatkiem węgla brunatnego (WB) i czystego węgla brunatnego (WB).....	113
Rys. 63 Kaloryczność (HHV) oraz zawartość wilgoci w osadach ściekowych i dodatkach. ...	113
Rys. 64 Wyniki analizy technicznej z toryfikacji osadów ściekowych i dodatków, stan suchy (d).....	114
Rys. 65 Wyniki analizy elementarnej z toryfikacji osadów ściekowych i dodatków, stan suchy bezpopiołowy (daf).....	115
Rys. 66 Niekondensujące składniki torgazu wydzielające się w śladowych ilościach podczas toryfikacji w 300°C.....	116
Rys. 67 Związki kondensujące obecne w torgazie - porównanie analizy GC-MS dla toryfikacji osadów ściekowych w temperaturze 275°C (linia czarna) i 300°C (linia czerwona).....	117
Rys. 68 Związki kondensujące obecne w torgazie - porównanie analizy GC-MS dla toryfikacji osadów ściekowych w temperaturze 300°C; bez dodatku (linia czarna), z dodatkiem 10% CaO (linia niebieska), z dodatkiem 20% CaO (linia czerwona).....	117
Rys. 69 Krzywe DTG dla surowych i toryfikowanych osadów ściekowych, rozkład w azocie.....	118

Rys. 70 Krzywe DTG dla osadu ściekowego surowego i z dodatkiem CaO, rozkład w azocie. .....	119
Rys. 71 Krzywe DTG dla toryfikatów (300°C) z osadu ściekowego surowego i z dodatkiem CaO, rozkład w azocie.....	120
Rys. 72 Skłonność do wchłaniania wilgoci przez osady ściekowe poddane toryfikacji w różnych temperaturach. ....	121
Rys. 73 Schemat stanowiska IFR, 1-komora spalania, 2- podajnik paliwa, 3-ogrzewacz powietrza, 4- kontrola strumieni powietrza pierwotnego i wtórnego, 5- analizator gazu, 6- jednostka akwizycji danych.....	123
Rys. 74 Geometria palnika i kanały wlotowe (1 – powietrze pierwotne, 2 – powietrze wtórne). .....	123
Rys. 75 Skład granulometryczny badanych paliw otrzymanych po zmieleniu. ....	124
Rys. 76 Zmiany wskaźnika żużlowania, wartości $S_R > 72$ oznaczają małe ryzyko. ....	126
Rys. 77 Wskaźnik skłonności do zanieczyszczania powierzchni grzewczych, $F_u \leq 0,6$ oznacza niskie, $F_u > 0,6$ oznacza w tym przypadku średnie ryzyko.....	126
Rys. 78 Wskaźnik aglomeracji złoża BAI, wartość $BAI > 0,15$ oznacza niskie ryzyko. ....	127
Rys. 79 Udział niedopalonych cząstek węgla (UBC) występujących w popiele ze spalania różnych mieszanek paliwowych.....	128
Rys. 80 Emisje $SO_2$ ze współspalania toryfikatu w udziałach masowych 10, 30 i 50% z węglem brunatnym (z lewej) i kamiennym (z prawej), dla różnych współczynników nadmiaru powietrza. .....	130
Rys. 81 Emisje CO ze współspalania toryfikatu w udziałach masowych 10, 30 i 50% z węglem brunatnym (z lewej) i kamiennym (z prawej), dla różnych współczynników nadmiaru powietrza. .....	131
Rys. 82 Emisje $NO_x$ ze współspalania toryfikatu w udziałach masowych 10, 30 i 50% z węglem brunatnym (z lewej) i kamiennym (z prawej), dla różnych współczynników nadmiaru powietrza. .....	132

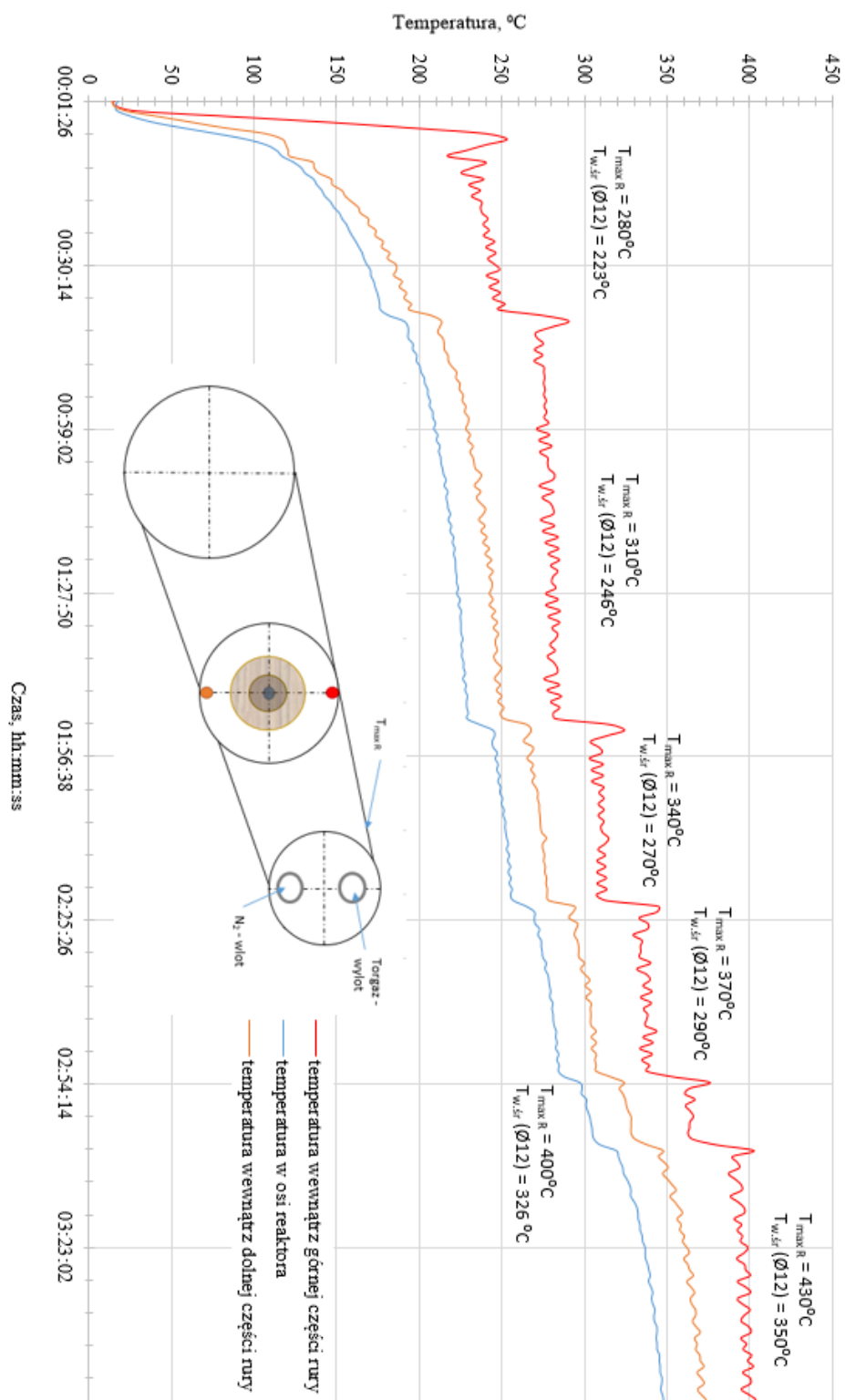


## SPIS TABEL

Tabela 1 Przemiany fizykochemiczne i następujące po nich zmiany właściwości biomasy przed i po toryfikacji [70].	25
Tabela 2 Porównanie właściwości i parametrów procesu toryfikacji mokrej i suchej [100]	30
Tabela 3 Porównanie toryfikacji na sucho, mokro i przy pomocy pary [70].	33
Tabela 4 Wymagania procesowe i energetyczne na potrzeby produkcji peletów białego i czarnego [146].	34
Tabela 5 Porównanie typów reaktorów, ich zalety oraz wady [146].	40
Tabela 6 Przegląd wybranych badań dotyczących toryfikacji różnych typów biomas w warunkach utleniających.	44
Tabela 7 Porównanie kosztów produkcji peletów drzewnych i peletów toryfikowanych.	46
Tabela 8 Parametry pracy analizatora Gasmeter CX4000	63
Tabela 9 Parametry pracy analizatora Atut 3100R	63
Tabela 10 Analiza elementarna oraz zawartość popiołu (Ash) zawartego w paliwie surowym (Raw) oraz toryfikatach w zależności od średniej temperatury ścianki kuli.	70
Tabela 11 Analiza techniczna i elementarna paliwa surowego (Raw) oraz toryfikatów w zależności od temperatury toryfikacji.	76
Tabela 12 Analiza techniczna i elementarna surowych paliw biomasowych.	95
Tabela 13 Analiza techniczna i elementarna paliw biomasowych poddanych procesowi toryfikacji w różnych temperaturach.	96
Tabela 14 Analiza techniczna i elementarna zrębki oraz toryfikatów dla różnych czasów przebywania.	103
Tabela 15 Analiza techniczna i elementarna PKS-u oraz jego toryfikatów.	108
Tabela 16 Analiza techniczna i elementarna osadów ściekowych z dodatkami przed i po toryfikacji.	112
Tabela 17 Średnie stężenia CO <sub>2</sub> zmierzone podczas toryfikacji osadów ściekowych surowych i z dodatkami dla temperatury 300°C.	115
Tabela 18 Szczytowe wartości szybkości utraty masy i odpowiadające im temperatury z krzywych DTG, dla pirolizy toryfikatów osadu ściekowego z dodatkami.	118
Tabela 19 Analiza techniczna i elementarna paliw surowców, z których przygotowano mieszanki	123
Tabela 20 Wskaźniki opisujące ryzyko wystąpienia danego zanieczyszczenia.	125
Tabela 21 Wyniki analizy tlenkowej popiołów ze spalania różnych mieszanek paliwowych.	125
Tabela 22 Mapa ryzyka związanego z wystąpieniem żużlowania i osadzania zanieczyszczeń na powierzchniach grzewczych kotłów	127
Tabela 23 Wykaz substancji smolistych pochodzących z toryfikacji kul o średnicy 30mm w SRP.	162

## ZALĄCZNIKI

**Załącznik A** – Rozkład temperatur w reaktorze SRP, z uwzględnieniem miejsca w którym występowała temperatura maksymalna ( $T_{\max R}$ ) oraz średniej temperatury na ścianie kuli 12mm ( $T_{w,śr}(\varnothing 12\text{mm})$ )



## Załącznik B – Zidentyfikowane substancje smoliste z torfikacji drewnianych kul.

Tabela 23 Wykaz substancji smolistych pochodzących z torfikacji kul o średnicy 30mm w SRP.

Związek (nazwa angielska)	Czas retencji, min	N 310°C	N 340°C	N 370°C	N 400°C	N 430°C
		Powierzchnia pod pikiem				
Acetone	1,47	691185	b.d.	b.d.	259187 3	186309 8
Formic acid, 1-methylethyl ester	1,58	b.d.	b.d.	b.d.	109774 8	598030
Methyl Alcohol	1,79	b.d.	b.d.	b.d.	12944	44957
2-Propanone, 1-hydroxy-	9,15	b.d.	b.d.	435503	522833 7	197744 8
Acetaldehyde, hydroxy-	9,44	b.d.	b.d.	153901 7	953731	131894 8
Acetaldehyde, hydroxy-	9,5	b.d.	67701	b.d.	393442 6	426449 0
1-Hydroxy-2-butanone	10,43	b.d.	b.d.	b.d.	231603	29784
Acetic acid, (acetyloxy)-	10,6	22371	51323	130792 8	254651 4	263165 7
Acetic acid	11,7	11860	22315	143921 8	813051 9	198089 4
2,5-Hexanedione	12,40	b.d.	b.d.	b.d.	86399	15353
2-Butanone, 1-(acetyloxy)-	12,80	b.d.	b.d.	b.d.	213244	28485
Propanoic acid	12,85	b.d.	b.d.	b.d.	101366	38171
Vinyl crotonate	13,20	b.d.	b.d.	b.d.	35057	8382
(S)-(+)-1,2-Propanediol	13,5	37165	725983 6	367384 5	111142	208103
<u>Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-</u>	14,1	b.d.	43060	b.d.	b.d.	b.d.
2-Furanmethanol	14,37	b.d.	b.d.	b.d.	631309	508813
2(5H)-Furanone	15,57	b.d.	b.d.	b.d.	504855	315090
1,2-Cyclopentanedione	15,68	b.d.	b.d.	b.d.	101729 7	745695
<u>Cyclononasiloxane, octadecamethyl-</u>	15,9	278027	948591	590668	516331	530786
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	16,33	b.d.	b.d.	b.d.	529356	358187
Phenol, 2-methoxy-	16,70	b.d.	b.d.	b.d.	254516	289232
2-Methyliminoperhydro-1,3-oxazine	16,80	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
4-Methyl-5H-furan-2-one	17,07	b.d.	b.d.	b.d.	45377	21873
Creosol	17,72	b.d.	b.d.	b.d.	227995	287059
Maltol	17,80	b.d.	b.d.	b.d.	77107	122153
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	18,47	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
2(3H)-Furanone, 5-acetyldihydro-	18,83	b.d.	b.d.	b.d.	12817	10348
2-Hydroxy-gamma-butyrolactone	19,84	b.d.	b.d.	b.d.	267009	229263
5-Acetoxyethyl-2-furaldehyde	20,06	b.d.	b.d.	b.d.	18086	30402
<u>Cyclononasiloxane, octadecamethyl-</u>	20,3	388337	135774 4	909443	775932	799510
4-Methyl-2-oxopentanenitrile	20,57	b.d.	b.d.	b.d.	234996	216782
Phenol, 2,6-dimethoxy-	20,7	19613	b.d.	b.d.	433254	755011
Glycerin	21,0	b.d.	148624 8	654281	b.d.	b.d.
1,2,4-Trimethoxybenzene	21,46	b.d.	b.d.	b.d.	209331	418295
1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	21,83	b.d.	b.d.	b.d.	170045	198800

Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	21,95	b.d.	b.d.	b.d.	47452	112194
5-Hydroxymethylfurfural	22,77	b.d.	b.d.	b.d.	373477	487655
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	23,2	286691	451001	364840	224954	226764
Dibutyl phthalate	25,2	301404 3	520279 9	373874 5	b.d.	b.d.

---

b.d.- brak detekcji