

Posibilități de optimizare a tehnologiilor industriale de valorificare a biomasei prin piroliză

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat INGINERIE INDUSTRIALĂ

autor ing. Alexandru FILIPOVICI

conducător științific Prof.univ.dr.ing.&ec. Dumitru ȚUCU

Aprilie 2018

CUPRINS

Notății, Abrevieri, Acronime.....	
Listă de figuri.....	
Listă de tabele.....	
Importanța și necesitatea temei. Obiectivele și structura tezei.....	
1. ANALIZA STADIULUI ACTUAL AL SISTEMELOR DE VALORIFICARE INDUSTRIALĂ A BIOMASEI.....	
1.1. Clasificarea și perspectivele resurselor de biomasă	
1.1.1 Analiza critică a principalelor tipuri de biomasă	
1.1.2 Metode și tehnologii pentru valorificarea energetică a biomasei.....	
1.2 Analiza stadiului actual privind utilizarea și valorificarea biomasei în sistemele industriale de piroliză	
1.2.1 Introducere	
1.2.2 Prezentarea conceptuală a metodei și analiza critică a principalelor procedee, tehnologii și produse de piroliză	
1.2.3 Prezentarea conceptuală a principalelor tipuri de reactoare de piroliză	
1.2.4 Analiza potențialului aplicativ al pirolizei în sistemele industriale	
2. STUDIUL COMPORTAMENTULUI UNOR TIPURI DE BIOMASĂ ÎN PROCESUL DE PIROLIZĂ	
2.1 Obiectivele cercetării.....	
2.2 Materialele studiate.....	
2.3 Echipamentele utilizate.....	
2.4 Influența temperaturii și a vitezei de încălzire asupra procesului de piroliză	
2.4.1 Metodologia experimentală.....	
2.4.2 Rezultate și discuții.....	
2.5 Estimarea producției de cărbune la diferiți parametri de proces, prin modelarea matematică a rezultatelor obținute din procesul de piroliză lentă.....	
2.5.1 Metoda experimentală	
2.5.2 Rezultate și discuții	
2.6 Concluzii parțiale	
3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CINETICA PROCESULUI DE PIROLIZĂ A BIOMASEI.....	
3.1 Introducere.....	
3.2 Metodologia de determinare a parametrilor cinetici	
3.2.1 Determinări experimentale	
3.2.2 Noțiuni teoretice aplicate în determinarea parametrilor cinetici	
3.2.3 Modele de calcul cinetic.....	
3.3 Rezultate și discuții.....	
3.3.1 Rezultatele de analiză termică	
3.3.2 Rezultatele calculului cinetic.....	
3.4 Concluzii parțiale.....	
4. INFLUENȚA COMPOZIȚIEI FIZICO-CHIMICE A BIOMASEI ASUPRA CALITĂȚII CĂRBUNELUI REZULTAT DIN PROCESELE INDUSTRIALE DE PIROLIZĂ	
4.1 Analiza proprietăților fizico-chimice ale probelor de biomasă utilizând termogravimetria („analiza tehnică sau imediată”).....	

4.1.1	Necesitatea și descrierea metodei	
4.1.2	Interpretarea rezultatelor obținute	
4.1.3	Concluzii parțiale	
4.2	Determinarea capacității calorice și a proprietăților fizico-chimice ale cărbonului obținut din procesul de piroliză	
4.2.1	Obținerea cărbunelui prin procesul de piroliză	
4.2.2	Metoda de determinare a conținutului de umiditate	
4.2.3	Metoda de determinare a conținutului de volatili	
4.2.4	Metoda de determinare a conținutului de cenușă și carbon fix.....	
4.2.5	Metoda de determinare a capacității calorice a cărbunelui de piroliză.....	
4.2.6	Rezultate și discuții.....	
4.2.7	Concluzii parțiale.....	
5.	CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE. PERSPECTIVE ALE CERCETĂRII.....	
5.1	Concluzii generale.....	
5.2	Contribuții personale.....	
5.2.1	Contribuții teoretice.....	
5.2.2	Contribuții experimentale.....	
5.2.3	Contribuții aplicative industrial.....	
5.3	Perspective de dezvoltare ulterioară a cercetării.....	
	LISTA PUBLICAȚIILOR REZULTATE ÎN URMA CERCETĂRII DOCTORALE, PUBLIFICATE SAU ACCEPTATE SPRE PUBLICARE, SUB AFILIERE UPT.....	
	BIBLIOGRAFIE.....	

Obiectivele și structura tezei

Obiectivul principal al tezei de doctorat este **optimizarea procesului de piroliză lentă a biomasei pentru obținerea proporției ideale de produși secundari (cu puteri calorifice superioare), cu un consum redus de energie, prin stabilirea parametrilor optimi ai procesului tehnologic pentru aplicații industriale.**

Din obiectivul principal rezultă următoarele obiective secundare:

1. Analiza stadiului actual pentru principalele sisteme și tehnologii de piroliză;
2. Analiza fenomenului de descompunere termo-chimică a biomasei prin procesul de piroliză și identificarea principalelor trepte de conversie;
3. Identificarea unor metode rapide și exacte de determinare a proprietăților fizico-chimice ale materiei prime utilizate (biomasa);
4. Stabilirea unor funcții parțiale de optimizare prin modelarea principalilor factori care influențează proporțiile de bio-combustibili pentru determinarea unor corelații între parametrii de proces și proporțiile de bio-combustibili dorite a fi obținute;
5. Analiza cineticii procesului de piroliză prin aplicarea unor modele de calcul cinetic, compararea acestora și asigurarea relevanței în proiectarea sistemelor;
6. Determinarea influențelor speciei de biomasă și a parametrilor de proces asupra proprietăților fizico-chimice ale cărbunelui de piroliză obținut.

Capitolul 1 realizează o analiză a stadiului actual privind valorificarea energetică a biomasei prin diverse tehnologii (prezentare generalizată), după care se face o analiză critică a principalelor tehnologii de piroliză utilizate în sistemele industriale..

Capitolul 2 reprezintă începutul părții experimentale. Este structurat pe trei părți distincte începând cu prezentarea materiilor prime utilizate în cercetările experimentale din teză și a echipamentelor de prelucrare și piroliză a biomasei. În cea de-a doua parte a capitolului se prezintă o parte din cercetarea experimentală desfășurată pe parcursul studiilor doctorale. Prin această cercetare este studiată influența temperaturii și a vitezei de încălzire asupra procesului de piroliză lentă.

Pe baza rezultatelor obținute, în partea finală a capitolului 2 este realizată o modelare matematică pentru estimarea producției de cărbune obținut din piroliza lentă.

În capitolul 3 sunt prezentate rezultatele unor cercetări experimentale pentru investigarea cineticii procesului de piroliză a biomasei.

Prezentarea cercetărilor experimentale continuă în capitolul 4, structurat în două părți distincte.

În prima parte se prezintă rezultatele unei analize fizico-chimice pentru materia primă utilizând o metodă rapidă de determinare a conținutului de umiditate, volatile, carbon fix și cenușă.

În cea de-a doua parte a capitolului 4 sunt prezentate rezultatele cercetării experimentale pentru analiza cărbunelui de piroliză.

Capitolul 5 este dedicat concluziilor generale și contribuțiilor personale teoretice, experimentale și aplicative, inclusiv prezentarea unor perspective de cercetare și îmbunătățire a tehnologiilor de piroliză în sistemele industriale.

Studiile realizate prin aplicațiile desfășurate pe procesul de piroliză lentă, deschid noi posibilități privind dezvoltarea unor sisteme eficiente pentru piroliza industrială a biomasei, inclusiv pentru posibilități de conversie a deșeurilor de biomasă neexploatate în bio-combustibili.

1. ANALIZA STADIULUI ACTUAL AL SISTEMELOR DE VALORIFICARE INDUSTRIALĂ A BIOMASEI

În contextul actual, biomasa se prezintă drept una dintre cele mai interesante și de perspectivă resurse din categoria resurselor regenerabile de energie, cu tehnologii de valorificare energetică intens studiate și, de multe ori, subvenționate [2].

La nivel național, România deține surse importante de biomasă, datorită fondului forestier bogat, al suprafețelor întinse de terenuri agricole, în care sunt exploatate diverse culturi cu bogat conținut energetic și nu în ultimul rând datorită aglomerărilor urbane, care atrag după sine dezvoltarea industriei și consumul alimentar, în urma cărora rezultă cantități importante de deșeuri urbane de biomasă.

Biomasa oferă un potențial energetic, ce poate fi valorificată prin diverse metode de transformare biologică sau termochimică, în bio-combustibili, care în final ajung să genereze energie prin procesul de ardere în prezența oxigenului. Principalele metode de valorificare energetică a biomasei sunt: combustia, conversia biologică (biochimică), Conversia termochimică.

Piroliza este una dintre cele mai importante metode de conversie a biomasei. Prin acest proces industrial, biomasa este supusă unui tratament termic de 300-1000°C, în absența oxigenului, producând trei combustibili cu valoare energetică: cărbune, ulei și gaz sintetic.

Dezvoltarea industriei de piroliză a biomasei este împiedicată la ora actuală de următorii factori:

(1) multe din tehnologiile existente au fost dezvoltate de ingineri sau cercetători având cunoștințe limitate ale condițiilor de proces specifice acestor tehnologii;

(2) tehnologiile aplicate nu au fost alese în corelație cu materiile prime specifice și arealul;

(3) cunoștințele despre tehnologiile de piroliză disponibile la ora actuală în literatura de specialitate sunt insuficiente și/sau superficiale;

(4) lipsa rafinărilor din zonele rurale în care există un potențial ridicat pentru obținerea de ulei de piroliză, care poate fi stabilizat și utilizat apoi în rafinăriile existente de petrol; există puține tehnologii curate, dezvoltate pentru utilizarea uleiului de piroliză la producerea de căldură sau electricitate [3].

Pachetul Principiilor de proiectare sustenabilă Hanover [5], a trasat o serie de idei și îndrumări pentru proiectarea unor reactoare de piroliză fără impact negativ asupra mediului, după cum urmează:

(1) Instalațiile de piroliză trebuie să exporte energie și să funcționeze cu surse de energie regenerabilă, fără dependența de surse convenționale;

(2) Căldura necesară procesului, trebuie integrată eficient în sistemul proiectat și trebuie generată de la surse regenerabile de energie;

(3) Întregul proces trebuie să utilizeze rațional apa;

(4) Beneficiile apei de ploaie trebuie integrate în proiectarea sistemului;

(5) Impactul de mediu pe termen scurt și lung trebuie analizat în timpul procesului de proiectare;

(6) Proiectul trebuie să aibe o flexibilitate și adaptabilitate la diverse necesități ale producției;

(7) În evaluarea proiectului se va lua în considerare disponibilitatea aerului, apei și a solului pentru a elimina reziduurile poluante.

Procesul industrial de piroliză oferă o alternativă competitivă pentru valorificarea a numeroase surse de energie regenerabilă, dar și pentru tratarea și valorificarea energetică a deșeurilor municipale, industriale sau medicale provenite din diverse ramuri industriale poluante, fiind considerat cel mai prietenos proces termochimic pentru mediul înconjurător, în raport cu procesele de combustie și incinerare.

2. STUDIUL COMPORTAMENTULUI UNOR TIPURI DE BIOMASĂ ÎN PROCESUL DE PIROLIZĂ

Materialele analizate în procesul de piroliză lentă în prezentul studiu sunt: sorg, salcie energetică, Pauwlonia, rumegușul de lemn din procesarea industrială și paie (resturi vegetale din agricultură, cultura mare)

Echipamentele utilizate

Cercetarea experimentală a inclus mai multe etape.

În prima etapă, au fost utilizate echipamentele pentru măcinarea biomasei și sortarea materialului granular provenit din aceste probe

Cea de-a doua etapă experimentală, experimentul de piroliză propriu-zisă, a fost realizată utilizând un stand experimental din cadrul institutului de cercetare pentru energii regenerabile al "Wrocław University of Environmental and Life Sciences" pentru studiu procesului de piroliză și analiză termogravimetrică prezentat în figurile 2.14.a (amplasare).



Fig.2.14.a Amplasarea standului experimental pentru procesul de piroliză lentă

Influența temperaturii și a vitezei de încălzire asupra procesului de piroliză

Metodologia experimentală

În cadrul prezentului studiu, s-au efectuat 33 de experimente de analiză termică în condiții de piroliză pentru cele 5 materiale studiate. Pentru materialele sorg (Sorghum), salcie energetică (Salix), paie și rumeguș, s-au realizat câte 7 experimente pentru fiecare material, iar pentru Paulownia s-au efectuat 5 experimente.

Metodologia experimentală, s-a bazat principial pe analiza termică în condiții specifice procesului de piroliză lentă.

Schimbările de natură fizică și chimică ale probei în funcție de temperatura programată și de timpul total al procesului s-au studiat prin intermediul unei analize termice.

Analiza termogravimetrică (TGA), este o variantă metodologică operațională a analizei termice, prin care se reprezintă variația masei din probă în raport cu temperatura sau timpul, în condițiile unui program de temperatură bine stabilit, mediul de reacție fiind o atmosferă controlată.

Sinteza procesului este graficul TGA, care se reprezintă sub forma unei curbe a pierderii de masă (considerată variabilă dependentă, pe ordonată), în funcție de temperatură sau timp, considerate ca variabile independente, reprezentate pe abscisă.

În lucrare se folosește și graficul DTG, interpretat că reprezintă prima derivată a TGA și realizat ca funcție a pierderii de masă în intervalul de timp. Practic, graficul DTG reprezintă viteza de descompunere a materialului pirolizat, exprimată în % față de starea inițială, în unitatea de timp.

Pentru determinarea influenței temperaturii, în fiecare experiment s-a utilizat o probă de 1,2 g biomasă, care a fost introdusă în reactor și a fost supusă unui proces de încălzire la temperaturi finale de: 400°C, 500°C, 600°C, și 800°C, pentru cazul fiecărui experiment.

Pentru determinarea influenței vitezei de încălzire, în fiecare experiment s-a utilizat o proba de 1,2 g biomasă, care a fost introdusă în reactor și a fost supusă unui tratament termic la temperatura finală de 800 °C la viteze de încălzire de 10°C·min⁻¹, 20°C·min⁻¹, 40°C·min⁻¹ și 65°C·min⁻¹, pentru fiecare experiment.

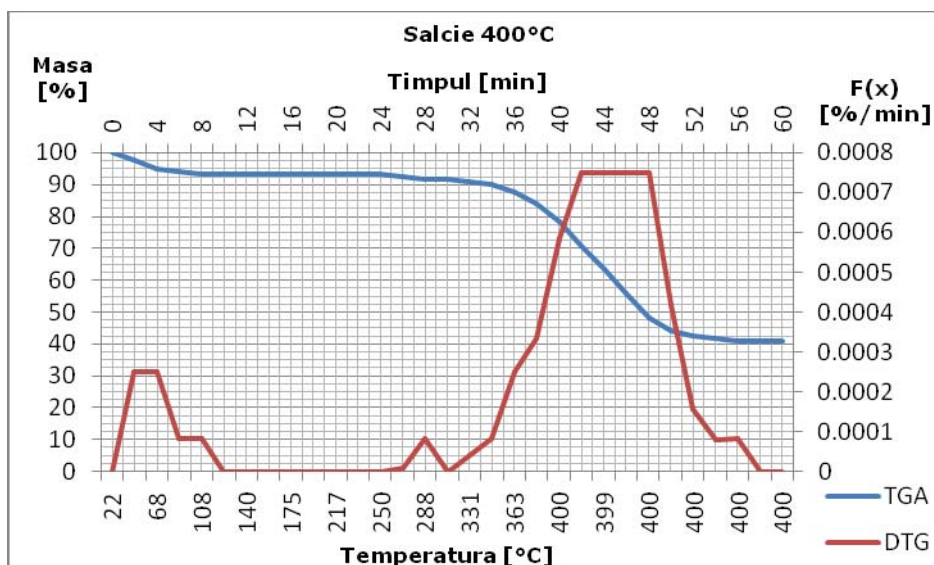


Fig.2.16 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 400°C și viteză de încălzire 10°C·min⁻¹

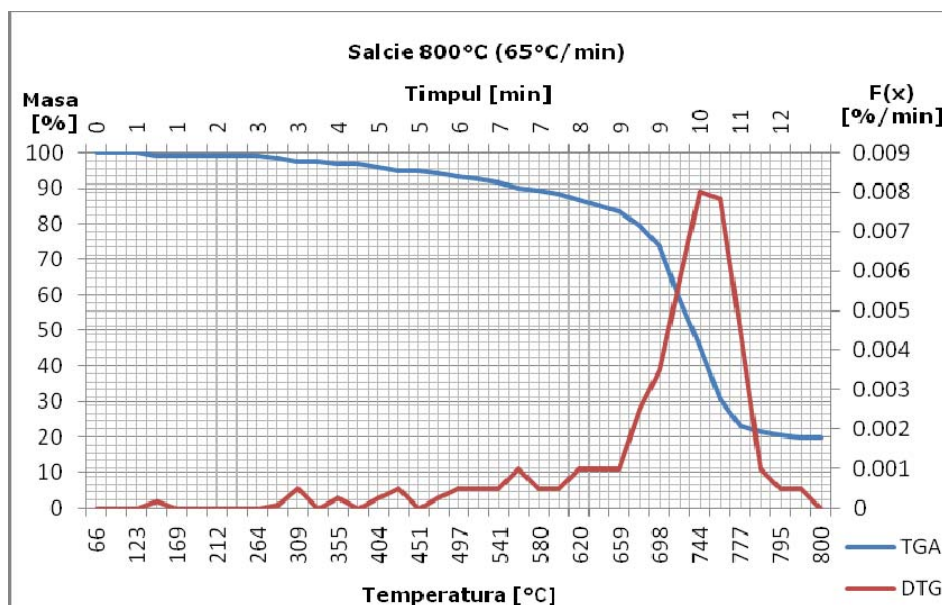


Fig.2.22 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 65°C·min⁻¹

În tabelul 2.1 se prezintă sinteza rezultatelor din procesul de piroliză lentă a salciei energetice. Similar au fost realizate experimentele și s-au interpretat rezultatele pentru celelalte 4 tipuri de biomasă

Tabelul 2.1 Analiza termică a procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică

Exp.	Temperat. finală [°C]	Durață proces [min]	Viteza [°C/min]	Uscare [°C]	Torefiere [°C]	Devolatilizare [°C]	Carbonizare, Gazeificare [°C]	Cărbune [%]
1	400	60	10	0-121	121-306	306-400	Nu apare	40.88
2	500	70	10	0-121	121-306	306-500	Carbonizare	30.00
3	600	80	10	0-121	121-306	306-523	523-600	23.73
4	800	85	10	0-121	121-306	306-523	523-800	22.5
5	800	45	20	0-121	121-375	375-584	584-800	21.66
6	800	24	40	0-201	201-401	401-718	718-800	20.66
7	800	12	65	0-164	264-539	539-800	800	19.84

Estimarea producției de cărbune la diferiți parametri de proces, prin modelarea matematică a rezultatelor obținute din procesul de piroliză lentă

În urma celor 33 de experimente, rezultatele analizei privind procentul de cărbune obținut (prezentate în figurile 2.49 și 2.50), prelucrate utilizând modelul matematic de regresie multiplă, au stat la baza elaborării unui model pentru predicția producției de cărbune obținute prin procesele industriale de piroliză a materiilor prime de tip biomasă.

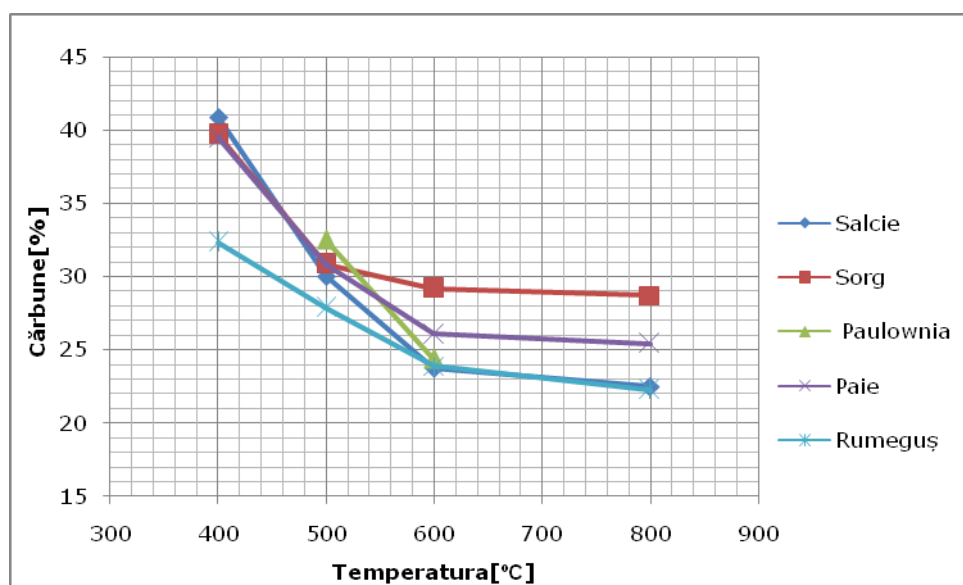


Fig.2.49 Dependența procentului de cărbune de temperatura de piroliză

Regresia multiplă a fost utilizată pentru a determina relațiile de dependență dintre procentul de cărbune (variabilă dependentă) și temperatura finală a procesului, respectiv viteza de încălzire (considerate ca variabile independente), prin determinarea unor coeficienți ai modelului matematic de reprezentare, specifici pentru fiecare tip de materie primă (tip de biomasă) [1].

S-a pornit de la modelul matematic general pentru regresia liniară multiplă de doua variabile:

$$X = p_1 + p_2 \cdot X_t + p_3 \cdot X_r \quad (2)$$

unde:

X – procentul de bio-cărbune, [% masă].

X_t – temperatura finală a procesului, [°C].

X_r – viteza de încălzire, [°C · min⁻¹].

p₁, p₂, p₃ – parametrii estimați ai regresiei.

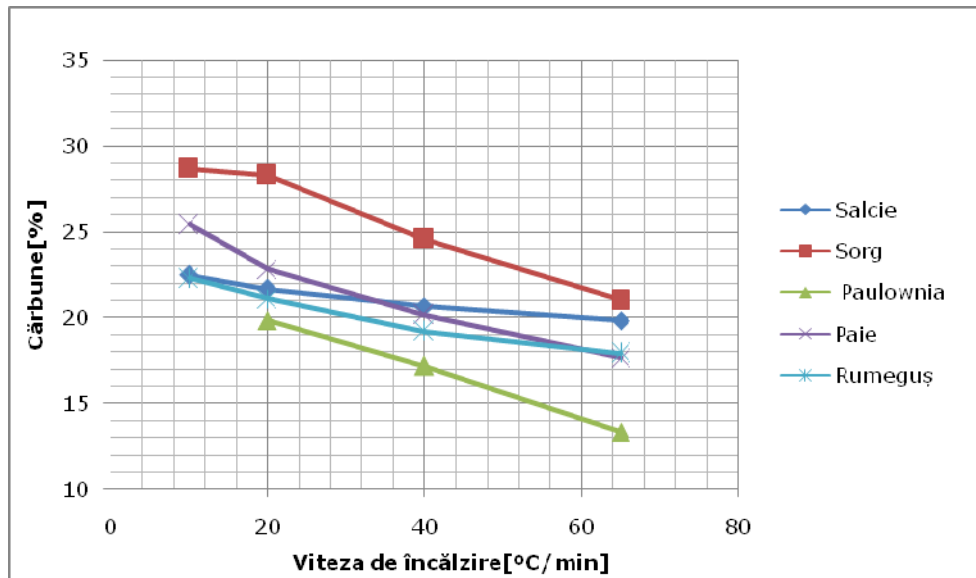


Fig.2.50 Dependenta procentului de carbune de viteza de incalzire

Modelarea s-a realizat pentru fiecare material în parte, rezultând ecuațiile generale de estimare a procentului de carbune rezultat.

Modelul matematic obținut pentru sorg este exprimat de relația:

$$X = 45.1553 + (-0.02001) \cdot X_t + (-0.1183) \cdot X_r$$

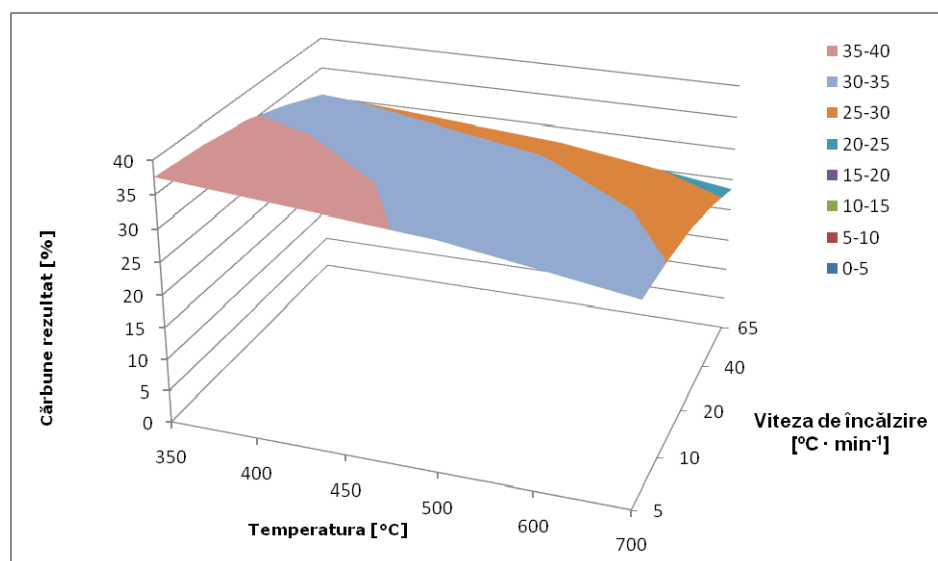


Fig.2.52.a Reprezentarea 3D a modelului matematic pentru estimarea carbonului rezultat din piroliza la sorg [1]

3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CINETICA PROCESULUI DE PIROLIZĂ A BIOMASEI

În cadrul experimentelor s-au utilizat 2 tipuri de probe de biomasă: Sorg (sorg dulce) și Paulownia, descrise la capitolul 2 din prezenta lucrare

Experimentele s-au realizat cu ajutorul unui termoanalizor de înaltă precizie modelul Libra TG 209, prezentat în figura 2.2.1

În fiecare experiment, s-au utilizat 5-10 mg de material, care au fost introduse în creuzetele de aluminiu ale termoanalizorului și au fost supuse unui tratament termic de la 25°C la 800°C, cu înregistrare continuă a temperaturii și a probei de masă din proces.

Cele 4 experimente efectuate pentru fiecare material, s-au realizat la viteze de încălzire de 2,5°C·min⁻¹, 5°C·min⁻¹, 7,5°C·min⁻¹ și 10°C·min⁻¹.

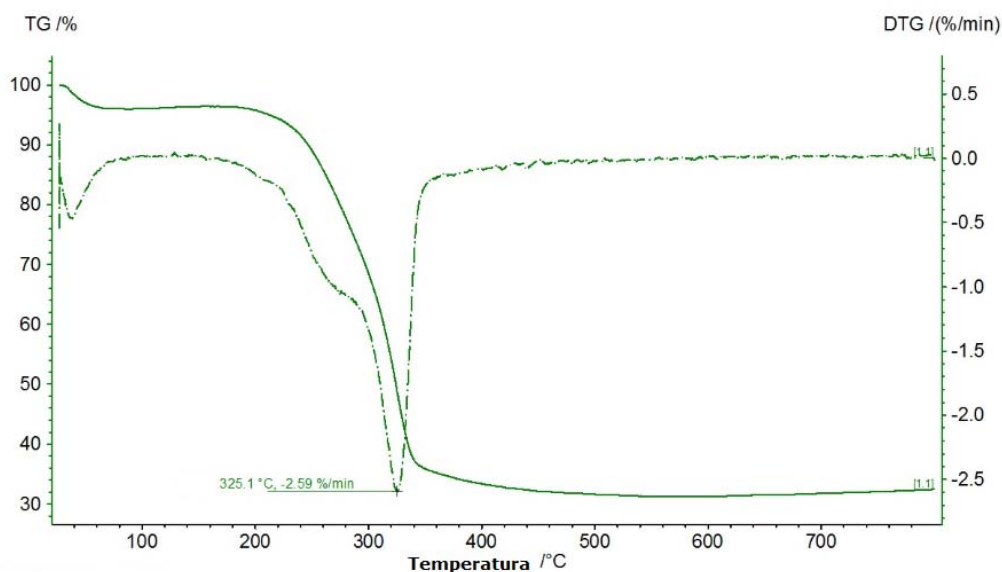


Fig.3.6 Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Paulownia la viteza de 2,5°C·min⁻¹

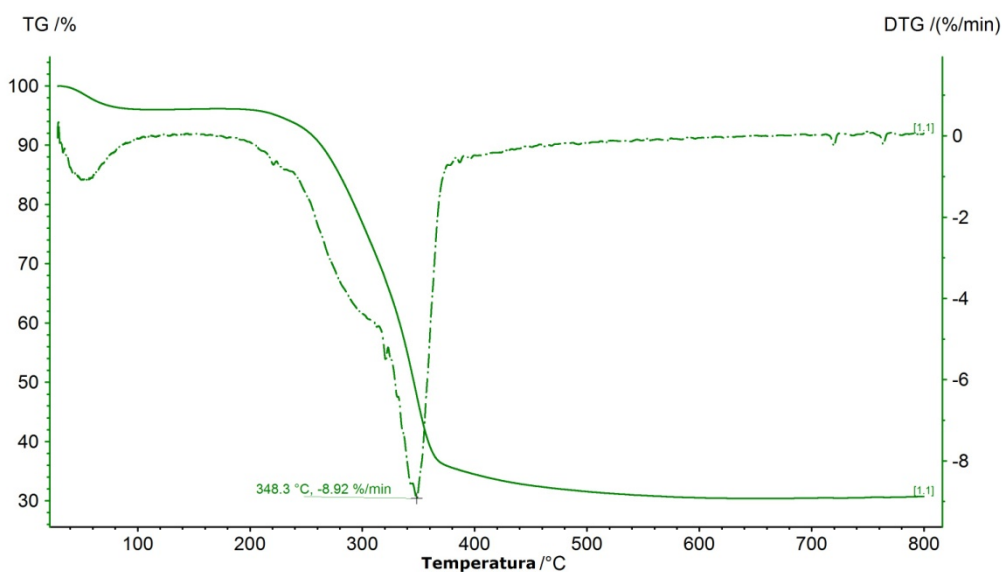


Fig.3.9 Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Paulownia la viteza de 10°C·min⁻¹

Pentru aplicarea metodei izoconversionale de calcul cinetic în cazul biomasei solide, sunt necesare curbe și rezultate ale proceselor de piroliză efectuate la diferite viteze de încălzire, în cadrul cărora să fie identificate aceleași valori ale conversiei.

Prin metoda Kissinger s-au determinat valori unitare pentru energia de activare și factorul pre-exponențial (A) pentru întreg procesul

Modelul lui Kissinger a fost reprezentat grafic în figura 3.14, ca funcție a $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_m^2}\right)$ în raport cu $\frac{1000}{T_m \cdot K^{-1}}$. S-a realizat o regresie liniară și s-a obținut coeficientul R^2 , respectiv ecuația de regresie.

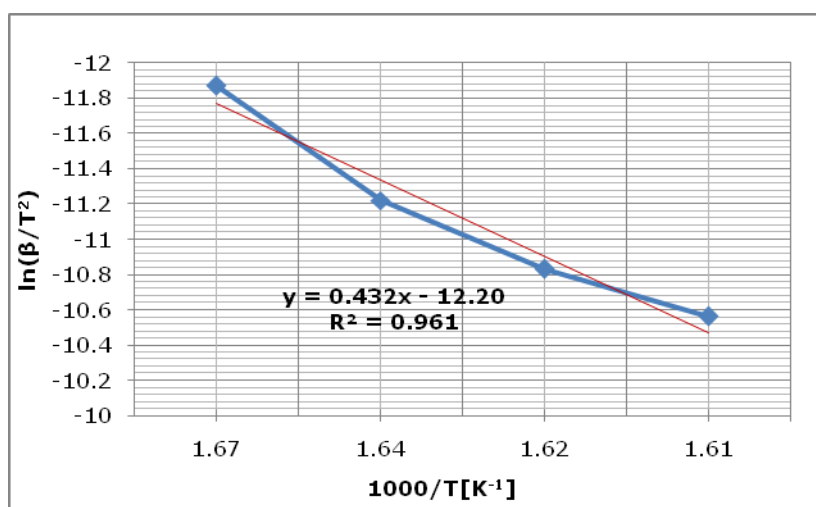


Fig.3.14 Reprezentarea grafică a modelului matematic Kissinger pentru Paulownia

Utilizând metoda de calcul a lui Kissinger, pentru Paulownia s-a obținut valoarea de $177,43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ la energia de activare și valoarea de $9,3\cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$ pentru factorul pre-exponențial,

Pentru Sorg, a rezultat valoarea de $198,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ la energia de activare, și valoarea de $3,35 \times 10^{11} \text{ kJ}\cdot\text{min}^{-1}$ la factorul pre-exponențial.

În cea de-a doua metodă de calcul KAS (Kissinger-Akahira-Sunose), au fost determinate mai multe valori ale parametrilor de cinetică, apărute ca urmare a unor reacții multiple ce au loc în timpul procesul de piroliză.

Utilizând rezultatele din graficele de termo-analiză, s-au ales mai multe puncte de conversie α , cuprinse în intervalul 0,1 și 0,9 pentru care s-au extras temperaturile T_m corespunzătoare, în cazul celor patru experimente realizate la viteze diferite de încălzire

În fiecare punct de conversie α au fost determinate energia de activare și factorul pre-exponențial prin intermediul ecuațiilor obținute prin identificarea pentru același α , a temperaturilor din experimentele realizate la viteze diferite.

Valorile energiei de activare în punctele de conversie sunt cuprinse în intervalul $156,93 - 188,12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pentru Paulownia și între $65,14 - 308,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pentru sorg.

Valorile energiei de activare determinate pentru punctele de conversie diferă, lucru ce indică existența unui mecanism de descompunere în mai multe etape, în care energia de activare este exprimată ca funcție a conversiei după cum se poate observa în figura 3.18 și 3.19.

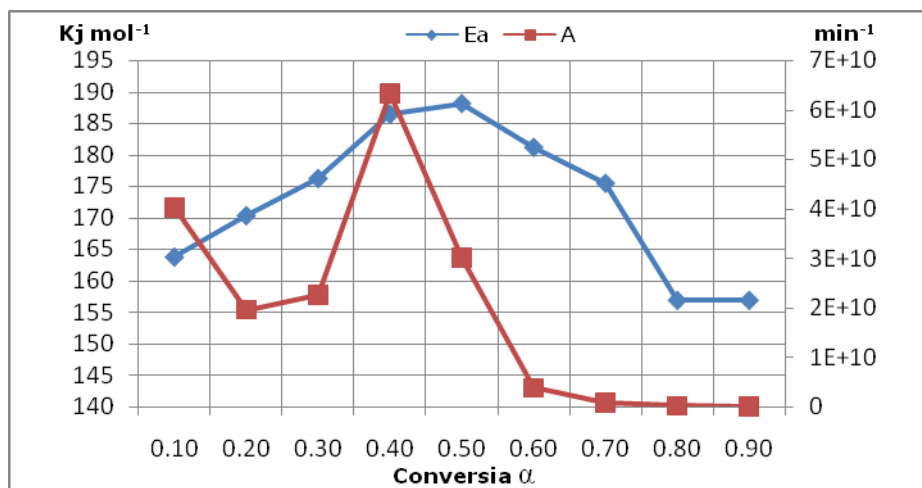


Fig.3.18 Reprezentarea parametrilor cinetici ca funcție a conversiei pentru Paulownia

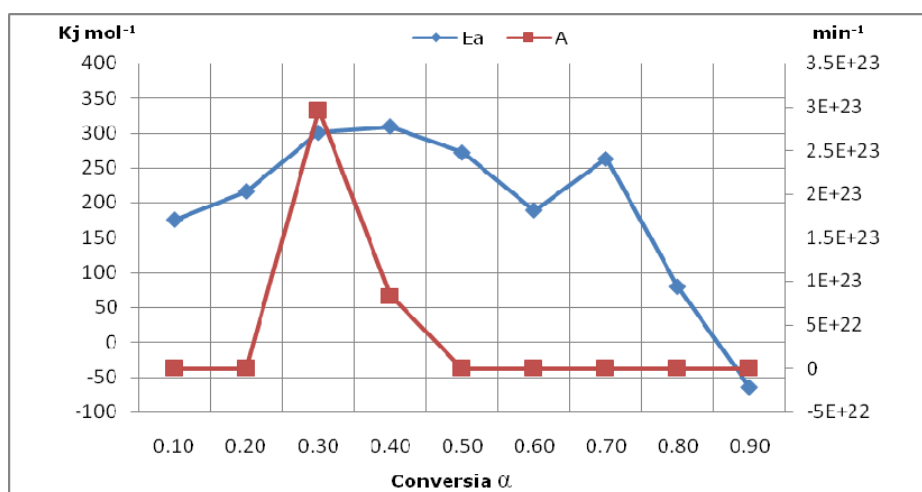


Fig.3.19 Reprezentarea parametrilor cinetici ca funcție a conversiei pentru sorg

Din rezultatele obținute se observă că, parametrii cinetici calculați pentru cele două tipuri de biomasă, au valori cu diferențe sesizabile. De aici rezultă că structură compozițională (celuloză, hemiceluloză și lignină) a celor două materiale (sorgh și Paulownia) este diferită, iar introducerea lor în procesul de piroliză la aceiași parametrii de temperatură și viteză de încălzire, determină reacții diferite.

Realizând o comparație între cele două modele de calcul cinetic, se poate observa că prin modelul KAS este posibilă determinarea parametrilor cinetici în mai multe etape ale procesului, dezvăluind mecanismul complex de descompunere din piroliză, spre deosebire de metoda lui Kissinger, care estimează o valoare globală a energiei de activare și a constantei de viteză pentru întreg procesul.

Comparând valorile energiei de activare obținute prin metoda Kissinger (177,43 kJ·mol⁻¹ pentru Paulownia și 198,87 kJ·mol⁻¹ pentru Sorg), cu media valorilor obținute prin metoda KAS (172,83 kJ mol⁻¹ pentru Paulownia și 193,10 kJ ·mol⁻¹ pentru Sorg) se observă că au valori apropiate, ceea ce validează metoda Kissinger pentru o estimare globală a energiei de activare în procesul de piroliză.

4. INFLUENȚA COMPOZIȚIEI FIZICO-CHIMICE A BIOMASEI ASUPRA CALITĂȚII CĂRBUNELUI REZULTAT DIN PROCESELE INDUSTRIALE DE PIROLIZĂ

Analiza proprietăților fizico-chimice ale probelor de biomasă utilizând termogravimetria (“analiza tehnică sau imediată”)

Analiza tehnică a fost destinată determinării proprietăților fizico-chimice la patru tipuri de materii prime: salcie energetică, sorg, paie și rumeguș.

Experimentele s-au realizat pentru fiecare material în parte, programând sistemul pe baza parametrilor sintetizați în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1 Parametrii de proces pentru determinarea setărilor la analiza tehnică

Proprietăți	Temperatura inițială, [°C]	Viteza de încălzire, [°C·min ⁻¹]	Temperatura finală, [°C]	Timpul de menținere, [min]	Mediul	Timpul cumulat [min]
Umiditate	30	50	110	15	CO ₂	17
Volatile	110	50	600	30	CO ₂	41
Carbon Fix	600		600	60	Oxigen	60
Cenușă						118

Măsurătorile au fost înregistrate prin intermediul unui echipament specializat în analiză termică, echipament ce oferă posibilitatea de setare a temperaturii, duratei și vitezei de încălzire (variabile independente), măsurând simultan valorile masei probelor de biomasă, prin intermediul unei balanțe analitice, echipamentul fiind prezentat în capitolul 2

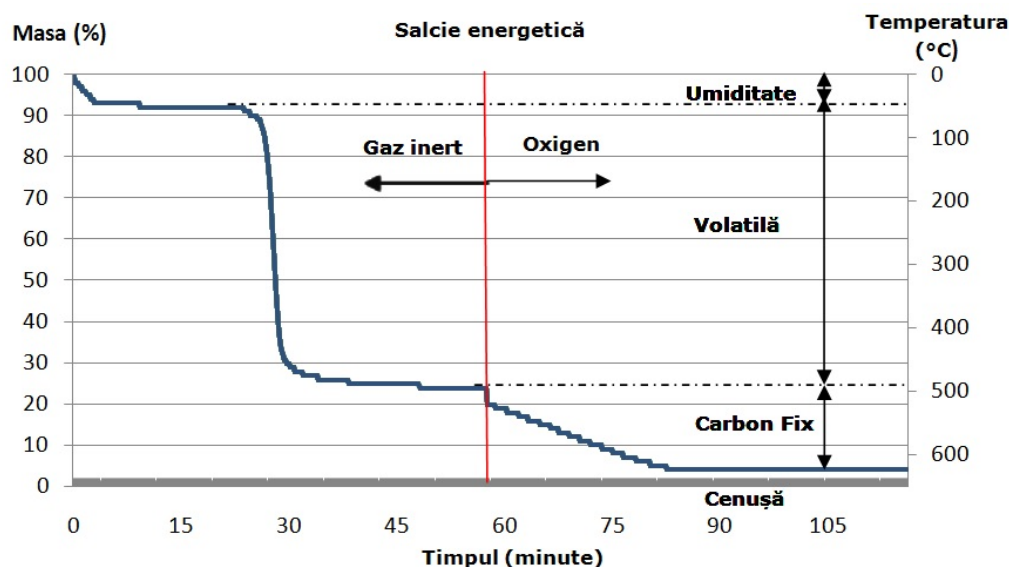


Fig.4.2.a Diagrama experimentului de analiză imediată pentru salcia energetică

Deși majoritatea cercetărilor efectuate în sfera analizei imediate pentru biomasă s-au realizat utilizând gaz inert de tipul azotului, argonului sau heliului [52, 21, 76] , *modelul experimental propus de autor, aduce ca o contribuție originală faptul că utilizează CO₂, ca și gaz pentru menținerea mediului inert.*

Un argument în sprijinul utilității acestei contribuții este faptul că în studiul efectuat de Lilian D.M. [4], autorul susține și argumentează faptul că volatilele nu pot fi clar determinate în cazul utilizării azotului ca gaz inert, întrucât cea mai mare parte dintre componentele organice vor genera bio-combustibili ca urmare a procesului de piroliză care apare la temperaturi mai mari de 500 °C.

În metoda experimentală propusă, temperatura maximă pentru determinarea volatilelor se recomandă a fi 600 °C, pentru a împiedica amorsarea reacției lui Boudouard, ca urmare a contactului cu CO₂. Temperatura de 600°C, a fost aleasă și pentru a se evita inițierea și amplificarea procesului de gazeificare, care apare la trecerea de la mediu inert la mediu cu oxigen.

Analizând rezultatele pentru cele 4 probe de material, se pot observa procente apropiate în ceea ce privește conținutul de umiditate, volatile, carbon fix și cenușă (figura 4.3).

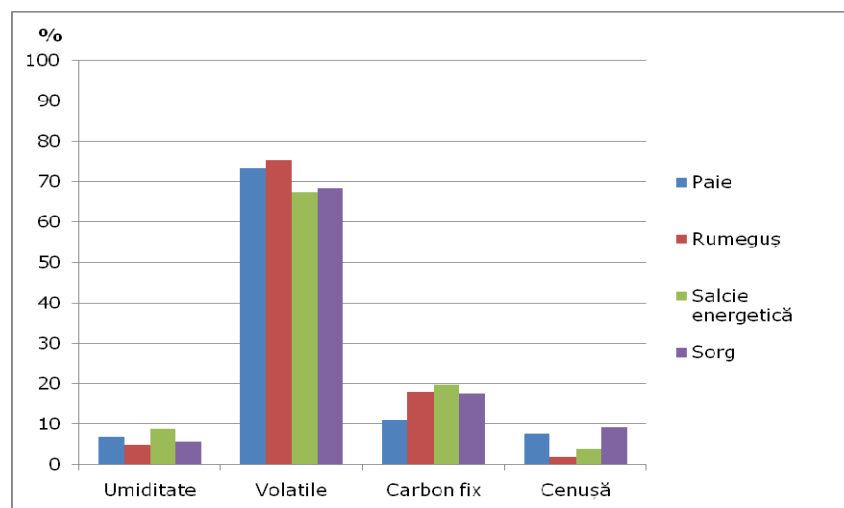


Fig.4.3 Rezultatele centralizate ale aplicării analizei tehnice imediate la determinarea conținutului de umiditate, volatile, carbon fix și cenușă

Determinarea capacității calorice și a proprietăților fizico-chimice ale cărbunelui obținut din procesul de piroliză

Urmând concluziile cercetărilor efectuate în capitolul 2, cărbunele de piroliză a fost obținut aplicând un tratament termic prin încălzire până la o temperatură de 400°C, cu o viteză de încălzire de 10°C·min⁻¹. După ce temperatura setată a fost atinsă în reactor, proba de material a fost menținută în aceleași condiții 10 minute, până când nu s-au mai observat scăderi vizibile (sesizabile) ale masei.

Pe toată durata procesului, în interiorul reactorului, a fost asigurat un mediu inert cu ajutorul CO₂, introdus în condiții de presiune atmosferică.

Cărbunele obținut a fost analizat din punct de vedere al al puterii calorice și proprietăților fizico-chimice.

Urmând procedurile standardelor adecvate, au fost determinate:

- conținutul de umiditate,
- conținutul de volatile,
- conținutul de carbon fix și cenușă
- capacitatea calorică pentru cele patru probe de cărbune.

Interpretarea grafică a rezultatelor analizei fizico-chimice este redată în histogramele din figura 4.11.

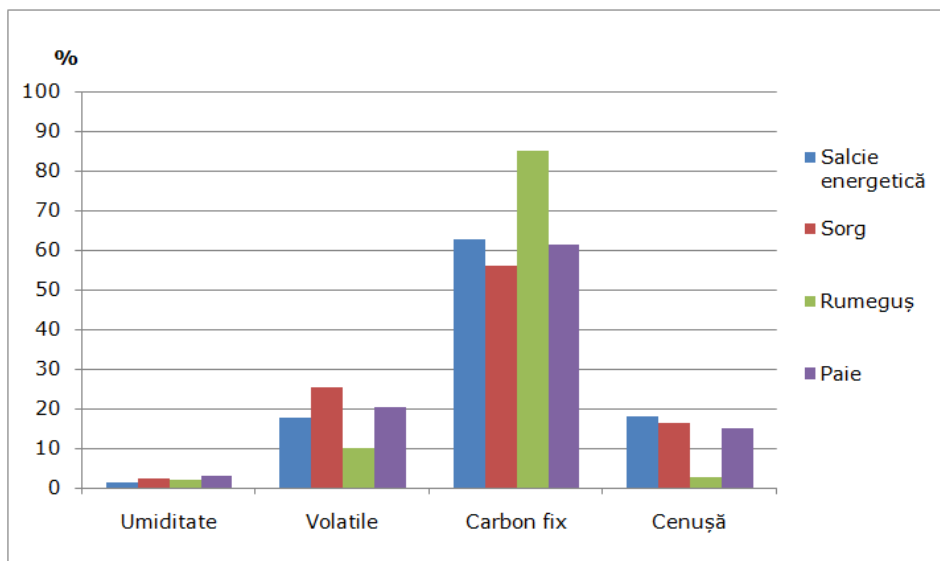


Fig.4.11 Rezultatele experimentale pentru cele patru tipuri de resurse de biomasă

Din rezultatele obținute (histogramele din fig. 4.12), putem observa că valorile de putere calorică a celor patru probe de cărbune este ridicată, fiind comparabilă cu puterea calorică a cărbunilor cunoscuți ca și combustibili convenționali

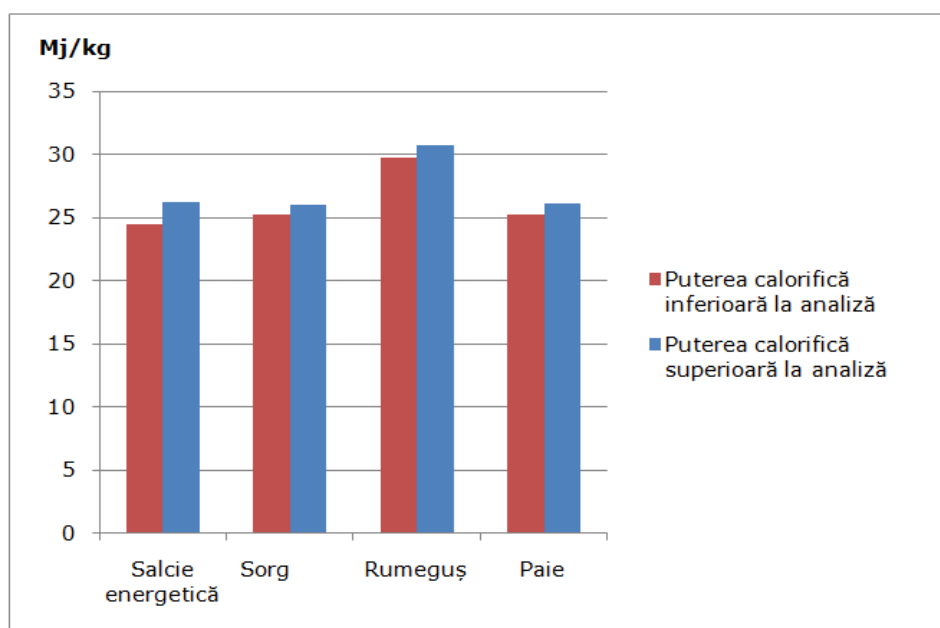


Fig.4.12 Valori comparative ale puterii calorifice pentru cele patru tipuri de resurse de biomasă

5. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE. PERSPECTIVE ALE CERCETĂRII

Concluzii generale

Cercetarea efectuată, a presupus realizarea experimentelor de analiză termică, analiză fizico-chimică, interpretări și modelări matematice care permit formularea concluziilor desprinse din rezultatele obținute.

Astfel:

- Prin studiul transformărilor din piroliza materialelor vegetale s-au identificat principalele etape (corespunzător diferitelor condiții de proces), prin care biomasa este convertită în produși secundari de tipul biocombustibililor: uscarea, tofeierea, devolatilizarea, carbonizarea și gazeificarea;
- Prin cercetare s-a demonstrat că utilizarea CO₂ ca gaz inert în procesul de piroliză poate deveni o alternativă serioasă la cel mai utilizat gaz inert din sistemele de piroliză- azotul; rezultă astfel, pentru rezultate quasiidentice, costuri de operare reduse determinate de prețul mai mic al CO₂ în comparație cu toate celelalte gaze inerte;
- Pentru a se obține randamente mari de cărbune în procesul industrial de piroliză, se recomandă o temperatură maximă de 500°C, la o viteză de încălzire de cel mult 10°C·min⁻¹;
- Pentru obținerea unui conținut ridicat de bio-oil se recomandă ca procesul industrial de piroliză să funcționeze la temperaturi de peste 500°C cu viteze mari de încălzire;
- Creșterea procentului de singaz obținut din piroliză este posibilă, în condițiile desfășurării procesului la temperaturi de peste 800°C și viteză mică de încălzire;
- Comparând valorile obținute din experimente, s-au observat influențe similare ale prametrilor (factorilor) procesului de piroliză asupra producției de cărbune, pentru toate tipurile de biomasă testate;
- De fiecare dată, s-a observat o influență mai mare a temperaturii decât a vitezei de încălzire asupra randamentului în cărbune obținut (în plaja de valori setate, cu exprimarea normalizată);
- Randamentele maxime pentru cărbunele de piroliză din experimentele realizate, au fost: 40,88% pentru salcie, 39,67% pentru sorg, 32,5% pentru Paulownia, 39,45% pentru paie și 32,43% pentru rumeguș (asemănătoare cu cele obținute în literatura de specialitate pentru alte specii de biomasă);
- Rezultatele de calcul cinetic pentru cele două tipuri de biomasă, au valori cu diferențe sesizabile, ceea ce conduce la concluzia că structura compozițională (celuloză, hemiceluloză și lignină) a celor doua materiale (Sorg și Paulownia) este diferită. Piroliza efectuată în aceleași condiții de temperatură și viteză de încălzire, pentru materiale diferite, va determina reacții diferite;
- Prin interpretarea rezultatelor experimentale pentru analiza termogravimetrică la vitezele de încălzire de 2,5, 5, 7,5 și 10°C min⁻¹, s-a evidențiat existența celor trei regiuni, prezentate în literatura de specialitate: deshidratarea, piroliza activă și piroliza pasivă;
- Sub aspect metodologic comparativ, se poate afirma că modelul de calcul cinetic KAS este mai relevant pentru explicarea fenomenelor din procesul de piroliză prin determinarea parametrilor cinetici în mai multe etape ale procesului, în comparație cu metoda lui Kissinger;

- Valorile energiei de activare obținute prin metoda Kissinger, sunt apropiate cu media valorilor obținute prin metoda KAS, de unde rezultă că metoda Kissinger poate fi utilizată pentru o estimare generală a energiei de activare în procesul de piroliză;
- Valorile factorului preexponențial (constanta de viteză) obținute prin metoda Kissinger, diferă substanțial în raport cu media valorilor factorului preexponențial obținute prin metoda KAS, justificarea poate veni din teoria complexului activat (metoda Kissinger pleacă de la premisele unei singure reacții cu un anumit număr de ciocniri între particule, pe când metoda KAS consideră că au loc mai multe reacții, din care numărul de ciocnirilor eficiente diferă, nu toate particulele cu energie de activare au o orientare favorabilă și formează noi legături);
- Rezultatele experimentelor de analiză fizico-chimică pentru probele de biomasă testate (umiditate, volatile, carbon fix și cenușă), au valorile comparabile cu rezultatele unor încercări similare pentru alte tipuri de biomasă studiate în literatura de specialitate;
- Materialele testate prezintă o compoziție quasisimilară, de unde rezultă că pot fi utilizate în aceeași instalație de piroliză.
- Din rezultatele analizei tehnice a cărbunelui de piroliză se observă că probele cu un conținut ridicat de carbon au un conținut redus de cenușă;
- Valorile pentru conținutul de volatile, au înregistrat o variabilitate maximă în cazul celor patru probe de cărbune analizate, procentul minim de volatile, a fost înregistrat pentru cărbunele din rumeguș, iar procentul maxim a fost înregistrat pentru cărbunele din sorg;
- Procentul ridicat de volatile din cărbunele probelor de sorg, salcie energetică și paie, se datorează conversiei incomplete a biomasei, care poate fi generată de factori de natură fizico-chimică (structura diferită de lignoceluloză la probele de biomasă, umiditatea materiei prime sau diametrul particulelor etc.);
- Rezultatele determinărilor puterii calorifice a cărbunelui de piroliză, diferă în funcție de tipul de biomasă, în principal, datorită compoziției chimice elementare;
- Dacă, inițial, puterea termică a speciilor de biomasă este de $18,51 \text{ Mj} \cdot \text{kg}^{-1}$ pentru rumeguș și $19,7 \text{ Mj} \cdot \text{kg}^{-1}$ pentru salcie, puterea termică a cărbunelui rezultat în cadrul cercetărilor efectuate a fost de $30,68 \text{ Mj} \cdot \text{kg}^{-1}$, pentru rumeguș și de $26,26 \text{ Mj} \cdot \text{kg}^{-1}$, pentru salcie (rezultă pentru cărbune o capacitate calorică cu 30% - 50% mai mare față de capacitatea calorică pentru materia primă corespunzătoare);
- Stabilirea condițiilor ideale de proces pentru o rentabilitate financiară, presupune în preambul o analiză pentru: costurile de operare a procesului de piroliză, determinarea capacității calorifice a cărbunelui obținut și a prețului posibil de valorificare energetică.

Contribuții aplicative industrial

- se aduce în prim plan obținerea de biocombustibili (cărbune de piroliză) din noi tipuri de biomasă (Sorg, Paulownia sau salcia energetică), cu puteri calorice mărite, care pot fi utilizați ca sursă alternativă de energie la combustibilii neconvenționali;
- utilizarea CO₂ pentru menținerea mediului inert din procesul de piroliză, ca alternativă la cele mai utilizate gazele inerte din sistemele de piroliză (azot, argon), cu avantaje economice substanțiale;

- stabilirea valorilor optime ale parametrilor de proces de piroliză lentă pentru cinci tipuri de biomasă (sorg, salicie, Paulownia, rumeguș și paie), prin analiza termogravimetrică, pentru a asigura o conversie rațională în biocombustibili;
- optimizarea procesului industrial de piroliză lentă prin determinarea, pe cale experimentală a unor funcții de predicție a conținutului de cărbune obținut prin procesul de piroliză lentă pentru cinci tipuri de biomasă (sorg, salicie, Paulownia, rumeguș și paie), având ca variabile independente temperatura de piroliză și viteza de încălzire din sistem.

Perspective de dezvoltare ulterioară a cercetării

Principalele direcții de studiu identificate ca urmare a experienței acumulate prin prezenta cercetare sunt:

- extinderea cercetărilor experimentale pentru alte materii prime din categoria biomasei, dar și a altor produse biologice cu potențial energetic nevalorificat;
- extinderea cercetărilor experimentale privind analiza caracteristicilor celorlalte produse valoroase rezultate din piroliza biomasei (uleiul de piroliză și singazul);
- deschiderea unei noi direcții de cercetare, legată de studiul influenței proprietăților fizice ale materiei prime (biomasa), a duratei procesului și a debitului de gaz inert din sistem, asupra pirolizei lente;
- realizarea unui prototip industrial pentru piroliza lentă a unei game diverse de materii prime de tip biomasă, care permit o valorificare mai bună.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Filipovici A., Țucu D., Bialowiec A., Bukowski P., Crișan C.C., Lica S., Dyjakon A., Debowski M.: “Effect of Temperature and Heating Rate on the Char Yield in Sorghum and Straw Slow Pyrolysis”, *Revista de chimie*, Vol. 68(3), pp. 576-580, 2017
- [2] Filipovici A., Mnerie A. V., Badescu D., Bota M., Maris S., Baesu V., Slavici T., Ungureanu D.: “Agribusiness projects assessment using cost-benefit analyses”, *Proceedings of the 42nd International Symposium on Agricultural Engineering, Actual Tasks on Agricultural Engineering*, Opatija, Croatia, pp 439-446, 2014
- [3] Garcia-Perez M., Lewis T., Kruger C.E.: “Methods for Producing Biochar and Advanced Biofuels in Washington State. Part 1: Literature Review of Pyrolysis Reactors. First Project Report”, Department of Biological Systems Engineering and the Center for Sustaining Agriculture and Natural Resourcec, Washington State University, Pullman, 2011
- [4] Lilian D.M., Crnkovic P. M., Ribeiro C.A., Crespi M.S.: „ New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 128, pp.1-14, 2017
- [5] McDonought W.: “The Hannover Principles. Design for Sustainability. Prepared for EXPO 2000, the World’s Fair”, Hannover Germany, 2000