



LATVIJAS VALSTS KOKSNES ĶĪMIJAS INSTITŪTS
LATVIAN STATE INSTITUTE OF WOOD CHEMISTRY

Nodokļu maksātāja reģ. Nr. 90002128378,

Dzērbenes iela 27, Rīga, LV-1006, tālr: 67553063, fakss: 67550635, e-pasts: koks@edi.lv

27 Dzerbenes Str., LV-1006 Riga, Latvia, Tel.: +371 67553063, Fax: 37167550635, E-mail:koks@edi.lv



Pēc projekta **LIFE16 CCM/LV/000083**
LIFE CRAFT pasūtījuma veiktā



Latvijas vides
aizsardzības fonda
administrācija

Biomasa karbonizācijas eksperimenta

Testēšanas pārskats un rekomendācija turpmākai darbībai

“APSTIPRINU”

/Dr.sc.ing. Jānis Rižikovs/

Biorafinēšanas laboratorijas vadītājs

2018.g. 4.novembris

Summary

Biochar (charcoal) is produced by means of slow pyrolysis - the thermal decomposition of bio-materials at elevated temperatures in an inert (anoxic) atmosphere. To analyse biochar properties, carbonisation of biomass was made at temperatures 400, 500 and 600°C. As during the tests biochar made out of wood was already available, only the grass pellets were carbonised to have samples for comparison with wood biochar. All steps of pyrolysis – drying, initial decomposition, pyrolysis and charcoal glowing was described in details. These processes are identical for both grass and wood biomass. Obtained test results shown that there were no significant differences in percentage of volatile, non-volatile and ash compounds in both grass and wood charcoal, as well as no significant differences in biochar density (see Table 2). It can be concluded that as the carbonation temperature increases, the volatile matter content decreases, the ash content and the non-volatile matter content increase. The decrease in volatiles and the increase in volatile carbon can be explained by the removal of more volatile compounds from the feedstock, resulting in an increase in the carbon content of the bio-char. As a result, the bulk density also increases, because when the volatile compounds are removed, the bio-char compacts.

A general description of carbonisation is provided by schematic showing working principles of retorts usually used for wood-based charcoal production in Latvia. Recommendations for biochar production were provided, these are common for both grass and wood biomass.

1. Ievads – koksnes karbonizācijas process

Karbonizācija (lēnā pirolīze, pārogļošana) ir biomasas sadalīšanās, karsējot bez gaisa klātbūtnes. Koksne pie 200-260°C notiek hemiceluložu, pie 240-350°C celulozes un pie 250-400°C lignīna noārdīšanās. Vienlaicīgi ar zem molekulāru savienojumu veidošanos noris arī paralēlas sekundāras reakcijas: kondensācijas un rekombinācijas, kuru rezultātā rodas sarežģītākas gaistošas, bet kondensējamas vielas un negaistošs cietais atlikums – ogles (bio-ogles). Bio-ogles var tikt izmantotas kā efektīvs līdzeklis, lai uzlabotu degradētas vai neauglīgas augsnes ražību, kā arī veicina kopējo apkārtējās vides uzlabošanos, jo pie reizes tiek sekvestrēts ogleklis augsnē, kas, savukārt, samazina potenciālo CO₂ daudzumu atmosfērā.

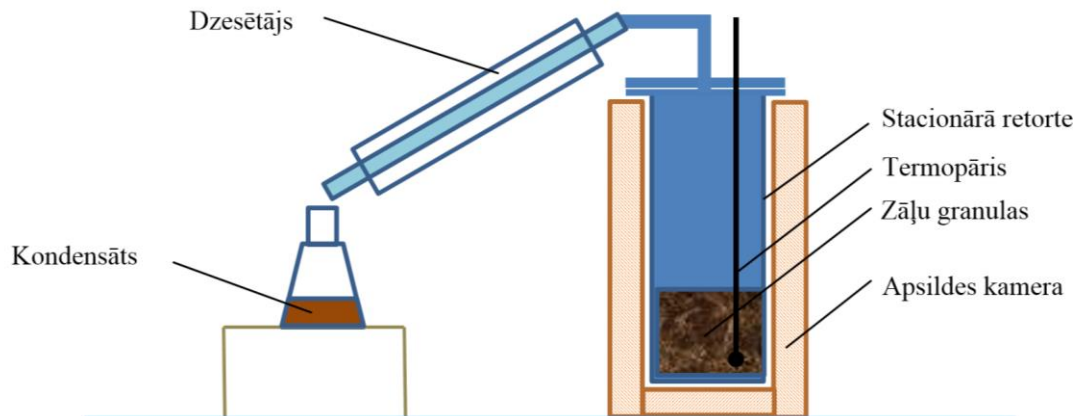
Biomassas lēnās pirolīzes procesu fiksētā slānī var sadalīt četros posmos:

1. **Žūšanas posms**, kas beidzas pie apmēram 150°C. No koksnes iztvaiko ūdens, ķīmiskais sastāvs koksnei nemainās un gaistošie produkti neveidojas. Elementsastāvs: C – 47,41%; H – 6,54%; O – 46,05%.
2. **Koksnes noārdīšanās sākumposms**. Tas noris pie temperatūras no 150 līdz 270-275°C. Šajā posmā sākas to koksnes komponentu noārdīšanās, kuri termiski mazāk izturīgi. Izdalās reakcijas ūdens, ogļskābā gāze, oglekļa monoksīds, etiķskābe, furfurols un daži citi produkti. Izmainās koksnes ķīmiskais elementsastāvs: C – 58,14%; H – 6,02%; O – 35,81%.
Abi šie posmi ir endotermiski un noris tikai tad, ja pievada siltumu.
3. **Pirolīzes posms** – ļoti strauja koksnes noārdīšanās ar siltuma izdalīšanos. Process ir eksotermisks. Šajā posmā izdalās koksnes noārdīšanās produktu galvenā masa. Eksotermiskā reakcija sākas pie 270-275°C un pirolīzes posms beidzas pie 400°C. Elementsastāvs: C – 76,1%; H – 4,90%; O – 19,0%.
4. **Kokogļu kvēlināšanas posms**, kas beidzas pie 450-600°C. Beigu temperatūra atkarīga no aparāta tipa un tā, kādai vajadzībai kokogles gatavo. Elementsastāvs pie 600°C: C – 93,8%; H – 2,65%; O – 3,55%.

Kvantitatīvas zināšanas par bio-ogļu iegūšanas parametriem ir ļoti svarīgas, lai saprastu to piemērotību nospraustajam mērķim, kvalitāti un komerciālo vērtību. Ņemot vērā iepriekš minēto informāciju, karbonizācijas eksperimenti tika veikti pie 400, 500 un 600°C, lai iegūtu eksperimentālos bio-ogļu paraugus no zāles (siena) granulām. Kā arī veikt raksturīgās analīzes (pelnu saturs, mitruma saturs, gaistošo vielu saturs, negaistošā oglekļa saturs) iegūto paraugu bio-ogļēm, kā arī references materiālam – kokogļu smalkumiem. Salīdzināt tos savā starpā un sagatavot testēšanas pārskatu par iegūtajiem rezultātiem, rezultātā sagatavojot rekomendācijas turpmākai rīcībai.

2. Darba gaita un nepieciešamās iekārtas

Karbonizācijas process



1. attēls. Karbonizācijas procesa iekārtas principiālā shēma.

Karbonizācijas eksperimentus veica 1 L stacionārā laboratorijas retortē (1.att.), kur ievēra 300 ± 2 g zāļu granulas ar mitrumu $w_{rel.} = 6,5\%$, tilpumsvars 610 kg/m^3 . Retortes pildījums aptuveni 50%. Retorti hermētiski noslēdza ar vāku, kurā atrodas tvaiku-gāzu izvads. Vāku blīvē ar kaolīna pastu un pievelk ar 4 bultskrūvēm, lai retortē neiekļūtu skābeklis. Retorti ievieto apsildes kamerā, kas aprīkota ar automātisku apsildes regulēšanu. Temperatūras celšanas ātrumu līdz nepieciešamajai temperatūrai (400; 500 un 600°C) ieregulēja 2°C/min . Karbonizācijas procesa laikā izdalījušos gaistošos produktus (tvaiku-gāzu maisījumu) izvada caur stikla ūdens dzesētāju, kurā kondensējas karbonizācijas destilāts, ko, savukārt, uztvēra stikla kolbā. Nekondensējamās gāzes izvada ventilācijas sistēmā. Pēc karbonizācijas procesa beigām, kad sasniegta procesa beigu temperatūra, retorti izcēla no apsildes kameras un atdzesēja istabas temperatūrā bez skābekļa vidē.

Paraugu sagatavošana

Gaistvielas un negaistošais ogleklis ir svarīgas īpašības zāļu granulu bio-ogļēm. Tie ir apgriezti proporcionāli lielumi, jo, palielinoties gaistvielu daudzumam, samazinās negaistošā oglekļa daudzums. Gaistvielu, negaistošā oglekļa un pelnu saturs kopā sastāda 100%. Paraugi tika smalcināti, sajaukti, sadalīti un sagatavoti atbilstoši EN 1860-2:2005 (E) standarta procedūrai. Lai noteiktu iegūto bio-ogļu negaistošo oglekli, gaistvielas un pelnu saturu, tās smalcināja, izmantojot piestu, un frakcionēja līdz izmēriem 0,2 – 0,4 mm, izmantojot nerūsējošā tērauda sietus.

Mitruma noteikšana

Agrāk mitrumu noteica žāvskapī, žāvējot to vairāk kā 4 stundas līdz konstantam svaram pie $103 \pm 2^\circ\text{C}$ pēc ISO 579 vai EN-14774 standarta prasībām, taču mūsdienās izmanto jaunu ekspresmetodi, kas mitrumu nosaka daudzas reizes ātrāk. Tāds ir firmas “Kern” mitruma mērītājs “KERN-MLB50-3”, kas žāvē paraugu uz pannas, kas atrodas uz svariem. Speciāla parauga sagatavošana nav nepieciešama (skat. 2. att.). Žāvēšanu veic līdz 103°C temperatūrai

ar divām IS staru lampām, kas atrodas atveramajā vākā. Process notika ne ilgāk kā 20 minūtes un rezultāts neatšķīrās no rezultātiem, kas tika iegūti, izmantojot žāvskapi pēc ISO 579 vai EN-14774 standarta prasībām. Rezultātu apstrāde notiek mitruma mērītājā iebūvētajā datorā un to procentos parāda uz displeja.



2. att. Ierīce “KERN-MLB50-3” mitruma noteikšanai.

Pelnu noteikšana

Biomases paraugus iesvēra 1 – 2 g (ar precizitāti 0.1 mg) iepriekš nosvērtos porcelāna tīģeļos, zāļu granulu izejvielas gadījumā pārgrūoja uz elektriskās plītiņas, un pārpelnoja mufelkrāsnī (skat. 3. att.) pie $550 \pm 10^{\circ}\text{C}$ pēc EN-14775, karsējot līdz konstantam svaram bez vāciņa. Pelnu saturu procentos aprēķina, iegūto pelnu svaru izdalot ar absolūti sausu izejas koksnes parauga iesvaru un pareizinot rezultātu ar 100.



3. att. Mufelkrāsns pelnu un gaistvielu noteikšanai.

Pārogļotas biomasas paraugu pelnu saturu nosaka pēc ISO 1171 mufelkrāsnī $710\pm 15^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, karsējot līdz konstantam svaram bez vāciņa. Pelnu saturu procentos aprēķina, iegūto pelnu svaru izdalot ar absolūti sausu izejas kokogļu parauga iesvaru un pareizinot rezultātu ar 100.

Gaistvielu un negaistošā oglekļa noteikšana

Ogles raksturo ar gaistvielu, negaistošā oglekļa un pelnu saturu, kas absolūti sausam paraugam kopā sastāda 100%. Lai aprēķinātu absolūti sausa parauga svaru, bio-ogļu paraugiem noteica mitrumu, izmantojot iepriekš aprakstīto mitruma noteicēju.

Gaistvielas noteica pēc ISO 562 standarta prasībām. 1 g parauga (ar precizitāti 0.1 mg) iesver iepriekš nosvērtos porcelāna tīģelišos un kopā ar vāciņu karsē mufelkrāsnī (skat. 3. att.) 7 min 900°C temperatūrā. Gaistvielu saturu procentos aprēķina, iegūto karbonizāta svaru atņemot no absolūti sausa izejas kokogļu parauga iesvara un izdalot ar šo pašu iesvaru, pēc tam pareizinot rezultātu ar 100. Pelnu saturu nosaka mufelkrāsnī kā aprakstīts iepriekš. Negaistošo oglekli procentos aprēķina pēc DIN 51749, no 100% attiecīgi atņemot šos divus iepriekš noteiktos lielumus.

Tilpumsvara noteikšana

Tilpumsvaru izejas zāļu granulām noteica pēc EN-15103. Tas ir granulu aizņemtais tilpums, 500 g paraugu ieberot cilindrā ar zināmu tilpumu, nosverot un pēc svara un tilpuma attiecības nosakot tilpumsvara vērtību, mēģinājumu atkārtojot 3 reizes.

3. Rezultāti

Karbonizācijas procesa bilance

Lai pārbaudītu zāļu granulu potenciālu bio-ogļu iegūšanai, tika veikts karbonizācijas process un tā iegūto produktu uzskaitē (1. tabula). Redzams, ka, palielinoties karbonizācijas procesa temperatūrai, samazinās iegūto bio-ogļu iznākums, jo palielinās karbonizācijas procesa ilgums un vairāk tiek aizvadīti viegli gaistošie savienojumi, kā rezultātā palielinās kondensāta un nekondensējamo gāzu iznākums. Karbonizācijas rezultātā notiek biomasas primārā termiskā sadalīšanās. Palielinoties temperatūrai, karbonizācijas gaistošie produkti tālāk sadalās mazmolekulārajos organiskos savienojumos un gāzēs.

1. Tabula.

Karbonizācijas procesa produktu bilance atkarībā no procesa temperatūras, rēķinot no absolūti sausas izejvielas masas, no kondensāta atņemot fizikāli saistīto ūdeni.

Nr. p.k.	Temperatūra, °C	Laiks, h	Ogles, %	Kondensāts, %	Nekondensējamās gāzes, %
1.	400	3,2	36,5	29,2	34,3
2.	500	4,0	32,0	33,5	34,5
3.	600	4,8	30,4	34,9	34,7

Analīžu rezultāti

Veicot raksturīgās analīzes (pelnu saturs, mitruma saturs, gaistošo vielu saturs, negaistošā oglekļa saturs) iegūto paraugu bio-ogļēm, kā arī references materiālam – kokogļu smalkumiem, rezultāti apkopoti 2.tabulā.

2.Tabula.

Izejvielas, references materiāla un iegūto zāļu granulu bio-ogļu analīžu rezultāti atkarībā no karbonizācijas temperatūras.

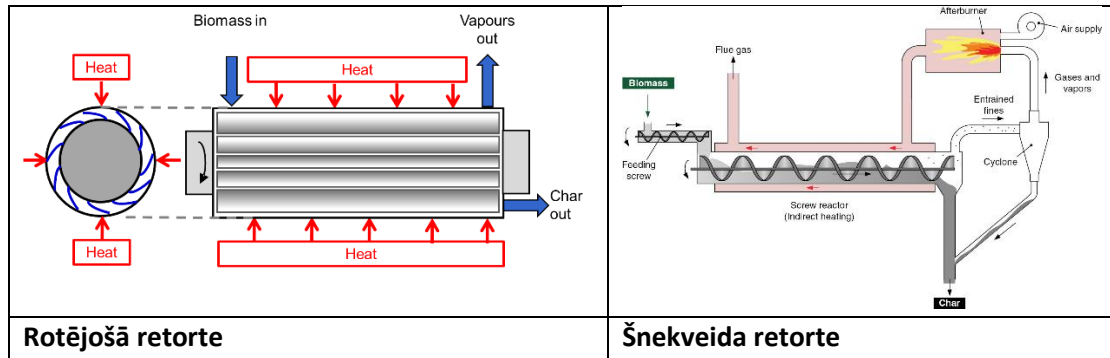
Nr. p.k.	Nosakāmais lielums	Zāļu granulas	Kokogļu smalkumi	Zāļu granulu bio-ogles		
				400°C	500°C	600°C
1.	Mitrums, %	6,5	10,6	4,3	3,5	3,8
2.	Gaistvielas, %	-	12,9	20,0	9,8	7,1
3.	Pelnu saturs, %	4,2	13,3	10,8	12,2	13,4
4.	Negaistošais ogleklis, %	-	73,8	69,1	78,1	79,6
5.	Tilpumsvars, kg/m ³	610	300	340	350	390

Ņemot vērā iegūtos rezultātus, var secināt, ka, palielinoties karbonizācijas temperatūrai, samazinās gaistvielu saturs, palielinās pelnu saturs un negaistošo vielu saturs, kas sakrīt ar tendenci, kas iegūta no karbonizācijas procesa bilances aprēķiniem. Gaistvielu satura samazināšanās un negaistošā oglekļa palielināšanās izskaidrojama ar to, ka ir aizvadīti vairāk viegli gaistoši savienojumi no izejmateriāla, kā rezultātā oglekļa saturs bio-ogļēs palielinās. Līdz ar to palielinās arī tilpumsvars, jo, aizvadot viegli gaistošos savienojumus, ogļu granulas sablīvējas. Pelnu saturs (2.tabula) ir apgriezti proporcionāls bio-ogļu iznākumam (1.tabula). Pelnu satura īpatsvara palielināšanās, ceļot temperatūru no 400-600°C, notiek, jo minerālvielas pie tik zemām temperatūrām nesadalās un turpina progresīvi koncentrēties paraugā dēļ tā, ka paralēli notiek lignocelulozes daļas destruktīva iztvaikošana.

Ja salīdzina ar references materiālu – kokogļu smalkumiem, kas paliek pāri no grila kokogļu ražošanas, tad var secināt, ka tās ir ar līdzīgu sastāvu un īpašībām kā zāļu granulu bio-ogles, kas iegūtas pie 500°C temperatūras. Šādi iegūtu bio-ogļu iznākums ir 32,0%, rēķinot no absolūti sausas izejvielas masas, kas nozīmē, ka, pārstrādājot 1 tonnu (1,6 m³, ja tilpumsvars ir 615 kg/m³) zāļu granulas ar mitrumu 6,5% (935 kg absolūti sausa masa), var iegūt aptuveni 300 kg bio-ogļu.

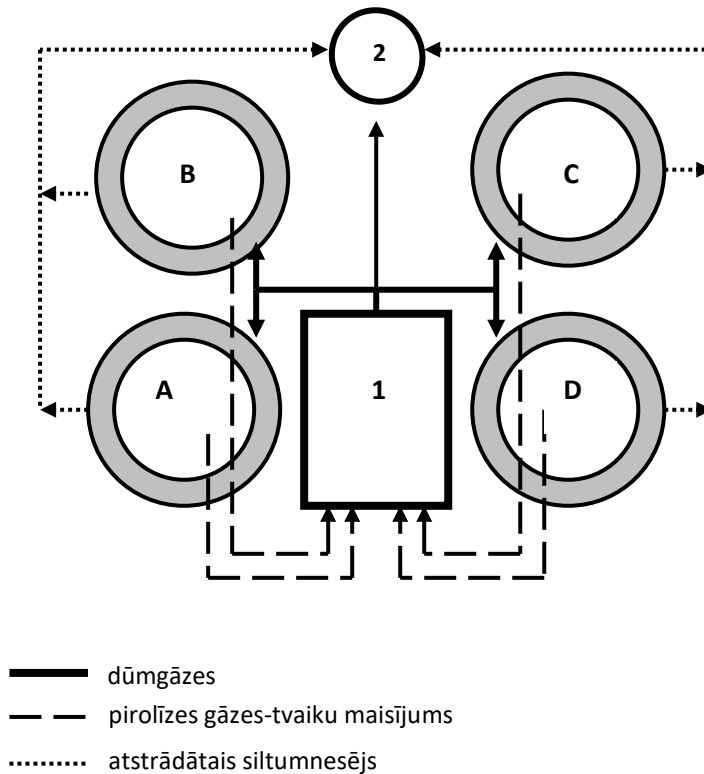
4. Rekomendācijas

Ņemot vērā zāļu granulu frakcionālo sastāvu, tilpumsvaru un mitrumu, to pārveidošanai būtu ieteicama ārējās apsildes rotējošā retortē vai horizontālā retortē, kas iekšpusē aprīkota ar granulu padeves šneku (4.att.).



4. att. Rotējošās un šnekveida retortes principiālās shēmas.

Ja šādas retortes nav pieejamas, var mēģināt karbonizāciju veikt vertikālajās stacionārajās retortēs, kas plaši pieejamas Latvijā (5.att.).



5. att. LV Koksnes ķīmijas institūta kokogļu ražošanas iekārtas principiālā shēma
: 1 - kurtuve; 2 - dūmenis; A, B, C, D – retortes

Pašlaik Latvijā ir izplatītas divu tipu iekārtas:

- 1) stacionārās vertikālās (6. att. – pa kreisi) ar tilpumu 5 – 10 m³ un diametru 1,6 – 2,0 m, kur kā izejvielu izmanto tikai lapukokus (galvenokārt bērzu un alksni), kurus zāgē klucīšos (garums 80 – 150 mm, diametrs – ne lielāks par 150 mm, resnākās pagales tiek skaldītas);
- 2) izceļamās retortes (6. att. – pa labi) ar tilpumu 2m³ un diametru 0,6 – 1,8 m, kurās ievieto pagales atkarībā no retoršu garuma, kas ir 2,0 – 2,75 m.



Vertikālās stacionārās retortes



Izceļamo retoršu bloks

6. att. Latvijā pieejamās kokogļu ražošanas iekārtas

Vertikālās stacionārās kokogļu ražošanas iekārtas Latvijā sastāv no 4 – 6 ārējās darbības periodiskas darbības retortēm, kurtuves un dūmeņa, kura augstums nodrošina apsildes sistēmā pašvilkmī. Retortes apmūrētas ar ugunsizturīgiem ķieģeļiem. Apmūrējumā izveidotas dūmejas, no kurām apakšējā izmūrēta ar šamota ķieģeļiem. Retortes balstās uz apmūrējuma, kas balstās uz tērauda nesošās konstrukcijas, lai zem izkrašanas lūkas varētu pabraukt kokogļu dzesētāju, kas kalpo kokogļu atdzesēšanai līdz apkārtējās vides temperatūrai. Pirolīzes tvaiku-gāzu maisījumu no retortes pa gāzvadiem ievada tieši kurtuvē. Malkas padevei kurtuvē paredzētas durtiņas. Apsildes intensitāti retortēm regulē ar aizbīdņiem, kas atrodas dūmejās pēc termopāru rādījumiem. Izceļamajās retortēs malka tiek iekrauta un kokogles izkrautas kopā ar retorti un atdzesēšana notiek tieši retortēs. Abas tehnoloģija ir videi pieņemams, jo izmešu daudzums un sastāvs atbilst tam, kāds ir attiecīgās jaudas katlumājai, kas strādā ar koksni. Kaitīgo izmešu daudzums sastāda: cietajām daļiņām vidēji 7 kg, oglekļa monoksīda daudzums vasarā ir 1 – 6,5 kg, (kas rudens ziemas periodā, strādājot ar svaigi cirstu sasalušu koksni, kad gaisa temperatūra ir zem mīnus 10°C, var pieaugt līdz 40 kg), bet slāpekļa oksīdu daudzums ir līdz 2 kg uz vienu tonnu saražoto kokogļu.

Strādājot ar slapju bērza koksni, retoršu vidējais aprites laiks ir 16 – 28 stundas. Procesa ilguma tālāka samazināšana, forsējot apsildi, ir nevēlama, jo noved pie plaisu veidošanās gabalkokoglēs, samazinot mehānisko izturību, izmērus un palielinot kokogļu smalkumu daudzumu.

Stacionārā retortē ir iespējama bio-ogļu ražošana, tikai jāņem vērā sekojošas rekomendācijas, kas ir kopējas lietojot gan zāļu granulu, gan koksnes izejvielas:

- 1) Retortē jāiepilda ne vairāk kā 50% izejmateriāla, varbūt pat sākumā 30%, jo zāļu granulām ir augsts tilpumsvars un zems mitrums, kas nozīmē, ka, iekraujot pārāk daudz izejmateriālu, var rasties strauja siltuma izdalīšanās no retortes temperatūras diapazonā no 240-275°C.
- 2) Apsildes režīms jānodrošina tik lēns, cik iespējams, lai izvairītos no iepriekšminētā straujā siltuma izdalīšanās procesa, kas var radīt stipru sadūmojumu viegli gaistošo tvaiku-gāzu izdalīšanās rezultātā.
- 3) Uzsākot karbonizācijas procesu, retorti apsilda intensīvi, jo tad sākas procesa pirmā stadija - žūšana, kura, atkarībā no izejvielas mitruma, ilgst 3-5 stundas. Pie temperatūras 150-200°C sākas biomasas sadalīšanās un bez ūdens tvaikiem izdalās arī CO₂, furfurola un etiķskābes tvaiki, kuri sadeg kurtuvē, ja tāda ir. Gāzes degļi, ja tādi ir, žāvēšanas perioda laikā ne tikai novada tvaikus, bet ar gredzenveida spraugu palīdzību kalpo arī primārā gaisa padošanai kurtuvē, kas kurināšanas laikā sekmē pilnīgu oksidēties spējīgo gaistošo produktu sadegšanu līdz CO₂ un ūdens tvaikam.
- 4) Kad temperatūra retortē sasniegusi 240-275°C, sākas biomasas pirolīzes eksotermiskā reakcija (siltuma izdalīšanās) un tajā brīdī retortes apsildi uz laiku ierobežo vai pat pārtrauc. Ja strauji sāk celties temperatūra retortē, tad apsildes gāzes jālaiž gaisā. Ja ir pieejama otra retorte, tad tās var sākt laist 2. retortes apsildes kamerā, uzsākot žūšanas un uzsildīšanas posmus. Pēc aptuveni 2-3 stundām (skatoties pēc temperatūras) intensificē 1. retortes apsildi un paceļ temperatūru retortē līdz 450-500°C, un iztur pie šīs temperatūras vismaz 3-4 stundas, lai no oglēm izdalītos darvas tvaiku paliekas visā retortes tilpumā t.i. notiktu ogļu kvēlināšana. Ar to nodrošina nepieciešamo negaistošā oglekļa saturu kokoglēs.
- 5) Pēc kokogļu izkvēlināšanas retorti izceļ no apsildes kameras, aizved līdz dzesēšanas laukumam, novieto atdzišanai uz 16 – 20 stundām.
- 6) Kad ogles retortē atdzisušas līdz 40-50°C, tās izber ogļu tvertnē un nogādā segtā, no lietus un vēja pasargātā, telpā un izber 30 - 40 cm biezā slānī.
- 7) Sabērtās kokogles atstāj kondicionēties vienu diennakti ziemā, bet vasarā – 48 stundas, lai nodrošinātos pret pašaiždegšanās iespēju.

04.11.2018.

Dr.sc.ing. Jānis Rižikovs