

Study of the energetic properties of biochars from waste plant biomass using differential scanning calorimetry

Badanie właściwości energetycznych biowęgli z odpadowej biomasy roślinnej za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej

DOI: 10.15199/62.2024.4.7

Wheat straw, flax shives, corn waste or cherry pits were pyrolyzed in a CO₂ atmosphere in a cascading temp. increase mode until 500°C was reached. TG anal. and DSC were used to evaluate the obtained biochars. The mass loss, temp. and the magnitude of thermal effects occurring during heating under oxidizing conditions were detd.

Keywords: biomass, pyrolysis, biochar, biochar burning, energy effect, differential scanning calorimetry (DSC)

Współczesny przemysł rolno-spożywczy jest odpowiedzialny za powstawanie wielu odpadów roślinnych, które stanowią cenne źródło surowca do wytwarzania przydatnych gospodarczo produktów. Wśród odpadów celulozowych generowanych w branży rolno-spożywczej można wymienić: pestki owoców, łupiny, wytloki, odpady słomy zbożowej, paździerz roślin włóknistych, biomasę alg, szyszki chmielowe stanowiące odpad po ekstrakcji nadkrytycznej i wiele innych¹⁻⁷). Na szczególną uwagę zasługuje pirolityczne przetwarzanie tego typu odpadów, pozwalające na otrzymywanie biowęgli znajdujących liczne zastosowania praktyczne, w tym także energetyczne¹⁻⁹). Piroliza stanowi proces termicznej dekompozycji biomasy, który przebiega w atmosferze beztlenowej i prowadzi do rozpadu

Przeprowadzono pirolizę czterech surowców biomasy roślinnej: słomy pszenicznej, paździerzy lnianych, odpadów kukurydzianych i pestek wiśni, w atmosferze CO₂ i w trybie kaskadowego wzrostu temperatury, aż do osiągnięcia 500°C. Do oceny otrzymanych biowęgli zastosowano analizę termogravimetryczną i różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Wyznaczono ubytek masy oraz temperaturę i wielkość efektów cieplnych zachodzących podczas ogrzewania w warunkach utleniających. Wynikiem analiz była ocena efektów cieplnych zachodzących pod wpływem utleniania biowęgli, która potwierdziła możliwość stosowania techniki DSC do oceny ich właściwości energetycznych.

Słowa kluczowe: biomasa, piroliza, biowęgiel, spalanie biowęgla, efekt energetyczny, skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

związków chemicznych wchodzących w skład materiału budulcowego surowców roślinnych, czyli głównie celulozy. Podczas procesu pirolizy biomasy przebiegają współbieżne reakcje chemiczne, które decydują o strukturze molekularnej powstającego biowęgla oraz pozostałych produktów ciekłych i gazowych. Na końcowy skład generowanych produktów mają istotny wpływ zarówno reakcje pierwotne, jak i reakcje wtórne przebiegające bezpośrednio pomiędzy powstającymi cząsteczkami produktów lub pomiędzy wolnymi rodnikami, generowanymi podczas termicznej obróbki odpadów roślinnych. Kinetyka przemian chemicznych zależy w istotny sposób od temperatury procesu oraz czasu jego realizacji. Podstawowym procesem chemicznym jest karbonizacja, której towarzyszą reakcje dehydratacji,



Dr hab. inż. Jarosław MOLENDĄ (ORCID: 0000-0003-3477-4971) w roku 1993 ukończył studia w Wyższej Szkole Inżynierskiej w Radomiu (obecnie Uniwersytet Radomski). Stopień doktora uzyskał w 2000 r. na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, a stopień doktora habilitowanego w 2017 r. w Instytucie Technicznym Wojsk Lotniczych w Warszawie. Pracuje w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu, kierując pracami Laboratorium Technologii Proekologicznych. Specjalność – inżynieria chemiczna i inżynieria mechaniczna.



Dr hab. inż. Jolanta DRABIK (ORCID: 0000-0001-9545-9874) w 1981 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy (obecnie Politechnika Bydgoska). Stopień doktora uzyskała w 1995 r. w Instytucie Technicznym Wojsk Lotniczych w Warszawie, a stopień doktora habilitowanego w 2016 r. na Wydziale Mechanicznym Uniwersytetu Radomskiego. Pracuje w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu. Specjalność – inżynieria mechaniczna.

* Adres do korespondencji:

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, tel.: (48) 364-92-03, e-mail: jolanta.drabik@itee.lukasiewicz.gov.pl

izomeryzacji, aromatyzacji, a także utleniania. Doniesienia literaturowe wskazują także na przebieg procesów wtórnych, takich jak kraking, powstawanie syngazu oraz kondensacja. Produkty tych przemian uzależnione są od parametrów technologicznych, głównie warunków temperaturowych, w tym kaskady nagrzewania, a także rodzaju atmosfery ochronnej. W wyniku takiego procesu powstają w szczególności: węgiel, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, para wodna, tlenki węgla, wodór, a także oleje i smoły popirolityczne. Ważnym czynnikiem jest również atmosfera ochronna. Cząsteczki gazu mogą brać udział w konwersji strukturalnej lub też oddziaływać na budowę chemiczną produktów pirolizy oraz kinetykę i wydajność reakcji chemicznych^{8, 10–13}.

Przetwarzanie termiczne biomasy roślinnej pozwala na poprawę właściwości fizykochemicznych, niezbędnych do ograniczenia większości problemów związanych ze stosowaniem surowej biomasy do celów energetycznych, które występują zarówno podczas transportu, magazynowania, jak i współspalania z węglem. Przetwarzanie termiczne biomasy pozwala na zwiększenie udziału węgla w stałym produkcie, co wpływa również na parametry energetyczne biowęgla^{14–16}.

Celem pracy była ocena przydatności różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) do badania właściwości energetycznych biowęgla wytworzonych z różnego typu odpadowej biomasy roślinnej, poddanych analizom w warunkach utleniających.

Część doświadczalna

Materiały

Do badań wytypowano cztery rodzaje odpadów roślinnych: słomę pszeniczną, paździerzę lniane, odpady kukurydziane i pestki wiśni. Odpady naturalne, które wykorzystano podczas prac miały postać wysuszoną i charakteryzowały się zawartością wilgoci, określoną metodą wagosuszkową, na poziomie nieprzekraczającym 10%.

Metodyka badań

Do procesu pirolizy przygotowywano próbkę o znanej masie, co pozwoliło na ocenę procentowego ubytku masy podczas obróbki termicznej, a w konsekwencji ocenę wydajności procesowej. W tym przypadku wydajność procesu pirolizy odpadów roślinnych kształtowała się na porównywalnym poziomie wynoszącym średnio 29% mas.

Proces pirolizy prowadzono w warunkach ogrzewania kaskadowego, wg przyjętego na podstawie doniesień literaturowych programu temperaturowego, którego przebieg przedstawiono na rys. 1. Proces pirolizy prowadzono w atmosferze gazu ochronnego w cyklach kaskadowego wzrostu temperatury, aż do osiągnięcia 500°C. Proces został zaprogramowany w następujących etapach grzewczych: wzrost temperatury w zakresie 20–300°C w czasie 20 min, wygrzewanie w 300°C przez 15 min, dalszy wzrost temperatury do 400°C przez 15 min, wygrzewanie w 400°C 15 min, wzrost temp. w zakresie 400–500°C w czasie 20 min i końcowe wygrzewanie w temp. 500°C przez 15

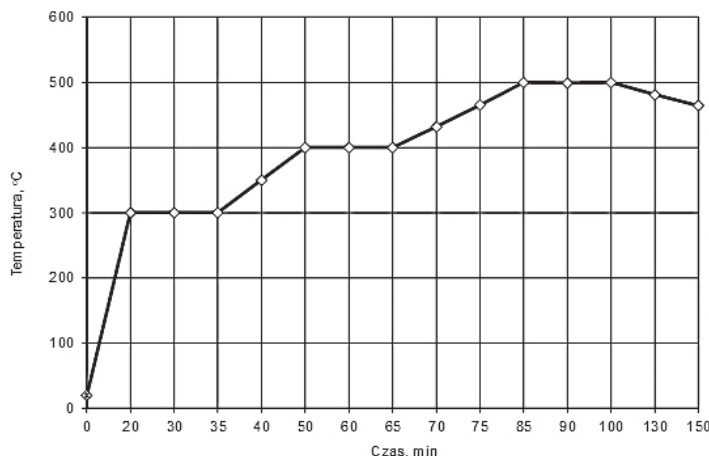


Fig. 1. Temperature program for pyrolysis of waste plant biomass

Rys. 1. Program temperaturowy procesu pirolizy odpadowej biomasy roślinnej

min. Po zakończeniu końcowego wygrzewania wyłączano piec i pozostawiano przetworzony produkt przez 12 h do samoistnego wystudzenia do temperatury pokojowej. Proces pirolizy prowadzono na stanowisku laboratoryjnym, wyposażonym w piec firmy Czyłok, typ FCF-V12RM. Podczas ogrzewania i studzenia w komorze zapewniony był przepływ gazu ochronnego (ditlenku węgla) z prędkością 5,0 L/min.

Badania biowęgla metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej prowadzono, wykorzystując analizator termiczny LABSystem SETARAM TG/DTA/DSC, w atmosferze tlenu, przy zachowaniu jednakowej masy próbek ($3,5 \pm 0,2$ mg), stosując tygle platynowe, w zakresie temp. 20–700°C przy stałej szybkości wzrostu temp. 5°C/min.

Wyniki badań

Przepracowany proces pirolizy wybranych rodzajów odpadowej biomasy pozwolił na uzyskanie materiału biowęglowego, którego ilość kształtowała się średnio na poziomie ok. 29% wyjściowej masy wsadu, a więc rejestrowany średni ubytek masy wynosił ok. 71%. Porównanie wartości procentowego uzysku biowęgla powstającego w wyniku pirolizy zestawiono na rys. 2.

Wyniki pomiarów grawimetrycznych próbek odpadów przed i po pirolizie wskazują, że największy uzysk biowęgla otrzymano w przypadku pirolizy słomy pszenicznej (33% masy wsadu), a najmniejszy w przypadku pestek wiśni (26,5% masy wsadu). Duży ubytek masy wsadu w przypadku pestek wiśni wynikał z powstawania, oprócz produktów gazowych, również oleju popirolitycznego, który nie tworzył się w przypadku pirolizy pozostałych przetwarzanych odpadów biomasowych.

Badaniom DSC poddano próbki biowęgla otrzymanych poprzez obróbkę termiczną wytypowanych rodzajów odpadowej biomasy roślinnej. Przykładowy wykres DSC dla biowęgla otrzymanego w procesie pirolizy słomy pszenicznej przedstawiono na rys. 3. Na podstawie uzyskanych wyników analizy DSC, krzywych przepływu ciepła HF (*heat flow*) oraz zmiany masy TG wyznaczono ubytek masy oraz temperaturę i wielkość efektów cieplnych występujących podczas ogrzewania w warunkach utleniających. Wyniki analizy termicznej próbek biowęgla przedstawiono na rys. 4.

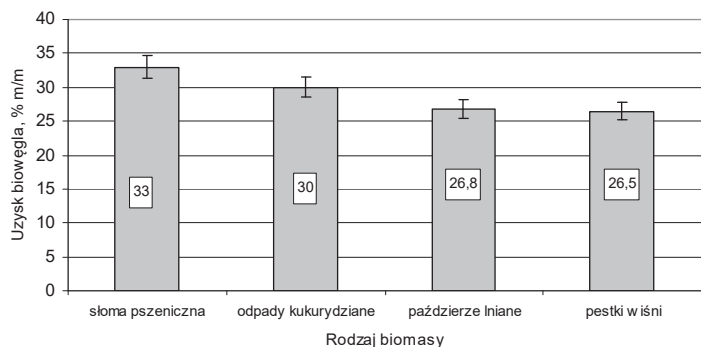


Fig. 2. Biochar yield from pyrolysis of waste plant biomass

Rys. 2. Uzysk biowęgla z pirolizy odpadowej biomasy roślinnej

Właściwości energetyczne badanych materiałów biowęglowych wyznaczono na podstawie krzywej HF, oceniając temperaturę, przy której zachodzą zmiany związane z wydzielaniem ciepła podczas utleniania. Wyznaczono maksymalną temperaturę efektu egzotermicznego podczas ogrzewania próbek w warunkach narastającej ze stałą szybkością temperatury (tabela 1). Zaobserwowano istotną różnicę efektu energetycznego dla biowęgla otrzymanego z pestek wiśni w porównaniu z pozostałymi biowęglami (słoma, kukurydza, len). Analiza temperatur początkowych procesu utleniania biowęgla wskazuje, że najniższą temperaturą początku utleniania charakteryzował się biowęgiel uzyskany ze słomy pszenicznej, a najwyższą biowęgiel z pestek wiśni. Biowęgiel z odpadów kukurydzianych i z paździerzy lnu wykazywał porównywalną temperaturę początku utleniania, wynoszącą odpowiednio 165 i 161°C. Ponadto maksymalne temperatury procesu utleniania biowęgla z paździerzy lnianych i z odpadów kukurydzianych były zbliżone. W przypadku biowęgla z pestek wiśni zarejestrowano więcej niż jeden pik egzotermiczny, co wskazuje na utlenianie trzech komponentów o różnych temperaturach spalania, zawartych w biowęglu. Stwierdzono, że proces utleniania biowęgla z pestek wiśni w zakresie temp. 400–430°C przebiegał gwałtownie, z wydzielaniem dużej ilości ciepła (rys. 2b). Zidentyfikowano trzy piki egzotermiczne charakteryzujące się bardzo wysoką wartością efektów cieplnych, co miało istotny wpływ na

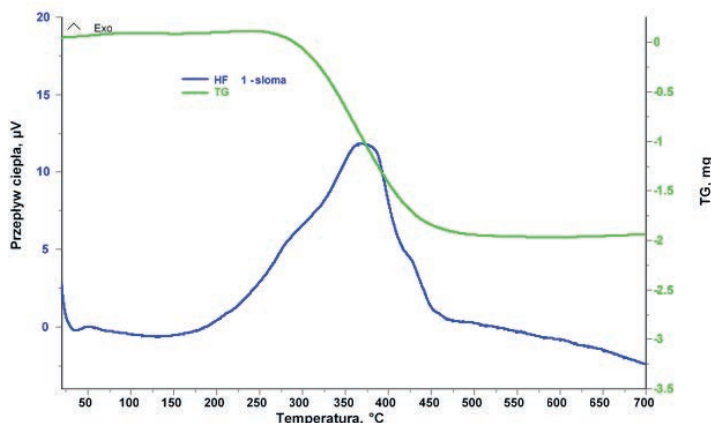


Fig. 3. DSC curve of biochar obtained from wheat straw in the pyrolysis process; measurement conditions: temp. increase rate 5°C/min; range 20–700°C, O₂ oxidizing gas

Rys. 3. Krzywa DSC biowęgla otrzymanego ze słomy pszenicznej w procesie pirolizy; warunki pomiaru: stała szybkość wzrostu temp. 5°C/min, zakres 20–700°C, gaz utleniający O₂

przebieg procesu utleniania, a w konsekwencji na ubytek masy. Na podstawie krzywych TG biowęgla oceniono ubytek masy w zakresach największych zmian energetycznych, a uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 2.

Porównanie ubytków masy próbek poszczególnych rodzajów biowęgla podczas ich spalania wskazuje na zawartość substancji popiołotwórczych w badanych materiałach. Największa ilość tego typu substancji występowała w biowęglach ze słomy pszenicznej i odpadów kukurydzianych i kształtowała się na poziomie ok. 40% masy wsadu biowęglowego. Najmniej popiołu zostało po spaleniu pestek z wiśni. Również biowęgla otrzymane z paździerzy lnu wykazywały stosunkowo małą zawartość substancji popiołotwórczych, co pozwalało na spalanie ponad 80% masy biowęgla.

Na podstawie uzyskanych krzywych DSC w zakresie występowania piku egzotermicznego wyznaczono wartość efektu energetycznego pomiędzy temperaturą początku i końca tego piku. Wyznaczono efekty cieplne, które oceniano na podstawie pola powierzchni piku egzotermicznego, związanego z utlenianiem próbki i opisywanego jako

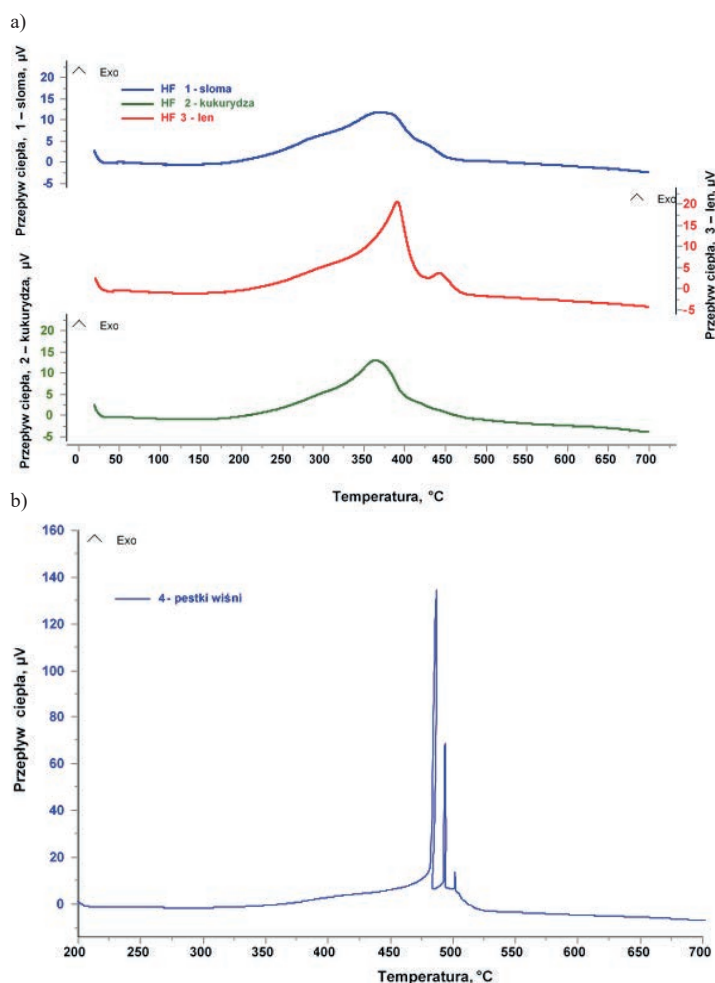


Fig. 4. Comparison of DSC curves of biochars obtained in the pyrolysis process from different types of biomass: a) 1 – straw, 2 – corn, 3 – flax, b) 4 – cherry pits; measurement conditions: temperature increase rate 5°C/min, range 20–700°C, O₂ oxidizing gas

Rys. 4. Porównanie krzywych DSC biowęgla otrzymanych w procesie pirolizy z różnych rodzajów biomasy: a) 1 – słoma, 2 – kukurydza, 3 – len, b) 4 – pestki wiśni; warunki pomiaru: stała szybkość liniowego wzrostu temp. 5°C/min, zakres 20–700°C, atmosfera gazu utleniającego, O₂

Table 1. Temperature of energy effects determined based on the analysis of DSC curves of biochars obtained by pyrolysis of waste plant biomass

Tabela 1. Temperatura efektów energetycznych wyznaczona na podstawie analizy krzywych DSC biowęgeli otrzymanych przez pirolizę odpadowej biomasy roślinnej

Rodzaj odpadowej biomasy roślinnej	Oznaczenie biowęgla	Temperatura efektów energetycznych, °C			
		początek procesu utleniania T_p , °C	temperatura pików egzotermicznego T_{max} , °C		
			I pik	II pik	III pik
Słoma pszeniczna	1 – słoma	131±3,3	370±9,3	–	–
Odpady kukurydziane	2 – kukurydza	165±4,1	364±9,1	–	–
Paździerze lniane	3 – len	161±4,0	389±9,7	445±11,1	–
Pestki wiśni	4 – pestki wiśni	241±6,0	407±10,2	416±10,4	428±10,7

przepływ ciepła w jednostce czasu, odpowiadający spalaniu 1 mg próbki. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Analiza uzyskanych danych wskazuje, że najwięcej ciepła było generowane podczas utleniania biowęgla wytworzonych z paździerzy lnianych, a najmniej z pestek wiśni. Biowęgla z odpadów kukurydzianych i słomy pszenicznej podczas ich utleniania generowały porównywalny efekt cieplny. Uwzględniając również stosunkowo mały udział pozostałości po spalaniu biowęgla z paździerzy lnianych, można przyjąć, że jest on najkorzystniejszym materiałem energetycznym spośród testowanych rodzajów biowęgla.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły przydatność techniki DSC do szybkiej analizy właściwości energetycznych biowęgla oraz porównania efektów energetycznych występujących podczas spalania biowęgla.

Ilość ciepła wydzielana podczas procesu utleniania próbek biowęgla otrzymanych pirolitycznie z odpadowej biomasy roślinnej zależy istotnie od rodzaju testowanego materiału. W zależności od rodzaju biowęgla obserwowano zmianę wielkości pola powierzchni pików egzotermicznych, wartości temperatur, przy których występują, a także

Table 2. Mass loss determined based on the analysis of TG curves recorded during the oxidation of biochars obtained by pyrolysis of waste plant biomass

Tabela 2. Ubytek masy wyznaczony na podstawie analizy krzywych TG zarejestrowanych podczas utleniania biowęgla otrzymanych poprzez pirolizę odpadowej biomasy roślinnej

Rodzaj odpadowej biomasy roślinnej	Oznaczenie biowęgla	Ubytek masy	
		Δm , mg	Δm , % mas.
Słoma pszeniczna	1 – słoma	2,05±0,05	59,9
Odpady kukurydziane	2 – kukurydza	2,04±0,05	59,8
Paździerze lniane	3 – len	2,7±0,07	81,5
Pestki wiśni	4 – pestki wiśni	3,2±0,08	91,0

Table 3. Energetic effects of combustion of tested biochars recorded using DSC

Tabela 3. Efekty egzotermiczne spalania testowanych biowęgla rejestrowane za pomocą DSC

Rodzaj odpadowej biomasy roślinnej	Oznaczenie biowęgla	Pole pików egzotermicznego, mV×s/mg
Słoma pszeniczna	1 – słoma	4725±118,1
Odpady kukurydziane	2 – kukurydza	4656±116,4
Paździerze lniane	3 – len	6271±156,8
Pestki wiśni	4 – pestki wiśni	3207±80,2

stwierdzono występowanie kilku sygnałów związanych ze spalaniem składników badanego materiału.

Na podstawie analizy termicznej stwierdzono, że najwięcej ciepła powstaje podczas spalania biowęgla z paździerzy lnianych, a najmniej podczas spalania biowęgla otrzymanego ze słomy pszenicznej. Obserwowano również stosunkowo małą zawartość popiołu po spalaniu biowęgla z paździerzy lnianych. Najwięcej pozostałości popiołowej odnotowano po spalaniu biowęgla ze słomy pszenicznej i odpadów

kukurydzianych. W zależności od rodzaju materiału roślinnego obserwowano zmianę kształtu krzywej DSC, w szczególności zmianę wielkości pików egzotermicznych na krzywej DSC, temperatury początku tego procesu, jak również maksymalnych sygnałów DSC występujących w innych temperaturach. W przypadku biowęgla z paździerzy lnianych oraz z pestek wiśni obserwowano odpowiednio dwa i trzy sygnały, odpowiadające utlenianiu komponentów biowęglowych zawartych w badanym materiale. Na podstawie wstępnej analizy DSC i TG biowęgla największą wartość efektu energetycznego oraz stosunkowo małą zawartość substancji popiołotwórczych otrzymano dla biowęgla wytworzonego z paździerzy lnianej, co wskazuje na najlepsze parametry, umożliwiające jego energetyczne wykorzystanie.

Praca realizowana w ramach dotacji celowej Centrum Łukasiewicz – projekt badawczy nr 1/L-ITEE/CE/2022.

Otrzymano: 07-02-2024

LITERATURA

- [1] M.J Antal Jr., S.R. Wade, T. Nunoura, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007, **79**, nr 1–2, 86, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.09.005>.
- [2] A. Bazan, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Inż. Ochr. Środ.* 2016, **19**, nr 2, 183, <https://doi.org/10.17512/ios.2016.2.2>.
- [3] B. Buczek, U. Kanik, *Przem. Chem.* 2015, **94**, nr 12, 2180, <https://doi.org/10.15199/62.2015.12.18>.
- [4] P. Gonzalez-Garcia, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, **82**, nr 1, 1393, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>.
- [5] M. Krawczyński, P. Mrozek, B. Rzewnicki, *Biomasa w energetyce – szanse i zagrożenia, Materiały XXV Konferencji z cyklu: „Zagadnienia surowców energetycznych i energii w gospodarce krajowej. Surowce – Energia – Efektywność”*, Wyd. Instytutu GSMiE PAN, Kraków 2013, ISBN 978-83-60195-94-9.
- [6] E. Lorenc-Grabowska, P. Rutkowski, *Inż. Ochr. Środ.* 2013, **16**, nr 2, 205.
- [7] Z. Mohd Adib Yahya, C.W. Al-Qodah, H. Zanariah, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015, **46**, 218, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>.
- [8] J. Molenda, M. Swat, E. Osuch-Słomka, *Inż. Ochr. Środ.* 2018, **21**, nr 3, 289, <https://doi.org/10.17512/ios.2018.3.7>.
- [9] B. Kaźmierczak, J. Drabik, M. Wolszczak, P. Radulski, J. Molenda, *Wykorzystanie metod spektroskopowych do oceny naturalnych materiałów węglowych otrzymywanych z odpadów roślinnych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2023, ISBN 978-83-227-9700-6.
- [10] J. Molenda, M. Swat, M. Wolszczak, *Przem. Chem.* 2018, **97**, nr 8, 1380, <https://doi.org/10.15199/62.2018.8.29>.
- [11] J. Molenda, *J. Machine Constr. Maint.* 2018, **4**, 99.
- [12] V.M. Mukhin, N.L. Voropaeva, A.G. Tkachev, N.I. Bogdanovich, J.J. Spiridonov, *Inż. Miner.* 2016, **17**, nr 2, 241.
- [13] J. Pogorzałek, M. Borecki, P. Różański, *Prace Inst. Metalurgii Żelaza* 2013, **65**, nr 4, 8.
- [14] B. Saletnik, G. Zaguła, M. Bajcar, M. Tarapatsky, G. Bobula, C. Puchalski, *Appl. Sci.* 2019, **9**, 1139, <https://doi.org/10.3390/app9061139>.
- [15] J. Zuwała, M. Koczyński, K. Kazalski, *Energy Policy J.* 2015, **18**, nr 4, 89.
- [16] B. Kaźmierczak, P. Radulski, A. Kaczmarszyk, J. Drabik, E. Rogoś, R. Kozdrach, J. Molenda, *Sorpcja metali ze ścieków przemysłowych na biowęglach wytworzonych z odpadów roślinnych*, Wyd. Nauk. Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, Radom 2024, ISBN 978-83-7789-734-8.