

STUDIM PËR MODELIMIN E PROCESIT TË PIROLIZËS SË MBETJEVE ORGANIKE AGRO-PYJORE TË VENDIT

*DHROSO A., MALOLLARI I., MANAJ H.

Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë
Industriale

e-maili: adhroso12@yahoo.com

Përmbledhje

Hapi i parë në modelimin e procesit të pirolizës së mbetjeve organike është studimi i shndërrimit termik të mbetjeve organike agro-pyjore, duke krijuar një model për procesin kimik që ndodh. Ky model duhet të përshkruajë lëndën djegëse të përdorur, reaksionin që ndodh dhe produktet që formohen në procesin e pirolizës. U studiua kimizmi pa transport i pirolizës së materialit drusor. Modeli kimik i pirolizës konsiston në një model të lëndës djegëse duke përdorur tre përbërës: hemicelulozë, celulozë dhe ligninë. Përqindja e këtyre grupeve varet nga tipi i drurit, por normalisht përqindja e masës varion nga 40 në 50% për celulozën, nga 15 në 25% për hemicelulozën dhe ndërmjet 20 dhe 30 % për ligninën. Çdo specie e lëndës djegëse shndërrohet nëpërmjet dy reaksioneve konkurruese në gaze dhe qymyr. Llojet e produkteve të gazta parashikohen duke përdorur ruajtjen e elementëve dhe të entalpisë. Duke përdorur dy reaksione konkurruese, përfshihet efekti i zvogëlimit të prodhimit të qymyrit me rritjen e temperaturës. Rezultatet e modelit u krahasuan me të dhënat e literaturës.

Abstract

The first step in modeling the pyrolysis process of biomass is creating a model for the chemical processes taking place. This model should describe the used fuel, the reactions taking place and the products created in the process. The chemistry without transport of wood pyrolysis has been investigated. The chemical pyrolysis model consists of a fuel model using three model species, namely hemicellulose, cellulose and lignin. The proportions of these groups depend on the type of wood, but normally mass fractions range from 40 to 50% for cellulose, from 15 to 25% for hemicellulose and between 20 and 30% for lignin. Each fuel species is converted via two competing reactions into gasses and char. Gaseous product species are predicted using conservation of elements and enthalpy. By using two competing reactions, the effect of decreasing char yields for increased temperatures has been included. The results of the model have been compared with literature data.

Fjalëkyçe: Mbetje organike, agro-pyjore, pirolizë, humbja në masë.

Hyrje

Në kohët e sotme, për shkak të uljes së shpejtë të rezervave dhe rritjes së njohurive për anët negative të ndikimit të emetimit të CO₂, ka nisur kërkimi për burime alternative të energjisë. Një rrugë për të zëvendësuar lëndët djegëse fosile është përdorimi i mbetjeve të ngurta agro-pyjore. Avantazhet e këtyre mbetjeve është prodhim dhe djegie në një cikël të shkurtër, e cila nënkupton një burim të pashtershëm lëndë djegëse. Përpunimi termokimik i

mbetjeve organike agro-pyjore përfshin një numër shndërrimesh të mundshme për të prodhuar nga materiali i papërpunuar, lëndë djegëse të dobishme dhe lëndë kimike. Baza e transformimit termokimik të mbetjeve është procesi i pirolizës, i cili përfshin të gjitha ndryshimet kimike që ndodhin në mbetjet organike, kur aplikojmë nxehtësi në mungesë të oksigjenit. Qëllimi i këtij punimi është studimi i shndërrimit termik të mbetjeve organike agro-pyjore në rastin tonë mbetje drusore, duke krijuar një model për procesin kimik që ndodh. Ky model duhet të përshkruajë lëndën djegëse të përdorur, reaksionin që ndodh dhe produktet që formohen në procesin e pirolizës. U studiua lënda djegëse dhe komponentët kryesor si: celuloza, hemiceluloza dhe lignina. Përqindja e këtyre grupeve varet nga tipi i mbetjes drusore, por normalisht përqindja e masës varion nga 40 në 50% për celulozën, nga 15 në 25% për hemicelulozën dhe ndërmjet 20 dhe 30 % për ligninën.

Zbërthimi termik i hemicelulozës fillon në 270°C. (Rao, 1998). Lignina ka një përmbajtje të madhe karboni, në krahasim me celulozën dhe hemicelulozën. Lignina nuk ka një strukturë kristaline të përcaktuar mirë, si celuloza dhe hemiceluloza. Zbërthimi termik i ligninës fillon në 390°C (Rao, 1998).

Ky studim fokusohet në procesin e pirolizës, përderisa nga shndërrimi i mbetjeve organike agro-pyjore prodhohen në shkallë relativisht të gjerë komponentë volatilë dhe ky është ndryshimi kryesor me djegien e qymyrit të gurit. Produktet e pirolizës së mbetjeve të ngurta agro-pyjore ndahen në tre grupe në varësi të gjendjes agregate: të ngurtë i referohet qymyr druri; të lëngët i referohet gudronit dhe të gaztë i referohet metanit, hidrogjenit, monoksid karbonit, dioksid karbonit etj. Qymyr druri ka një strukturë karboni poroze, që mbetet pasi fraksionet e hidrogjenit dhe oksigjenit largohen nga lënda djegëse. Piroliza është një proces kompleks dhe varet nga parametra të ndryshëm: materiali i papërpunuar, temperatura përfundimtare dhe shpejtësia e rritjes së temperaturës. Menaxhimi i shpejtësisë së transmetimit të nxehtësisë kërkon që pjesëzat e materialit të jenë të vogla. Në materialet me pjesëza të mëdha si p.sh druri sasia e nxehtësisë së transmetuar është shumë e ulët dhe kjo përcakton rendimentin e produkteve të pirolizës. Gjatë procesit të pirolizës prodhohet kryesisht qymyr në temperaturë të ulët në më pak se 450°C, kur shpejtësia e ngrohjes është mjaft e ulët dhe kryesisht gaze në temperaturë më të lartë se 800°C, me shpejtësi transmetimi nxehtësie të madhe. Prodhimtaria nga mbetjet organike agro-pyjore variojnë nga 2-25% për qymyrin, 45-90% për gudronin dhe 10-30% për gazin. Procesin e pirolizës mund të jetë i shpejtë ose i ngadaltë. Progresi i pirolizës së ngadaltë të një druri të fortë, material i ngurtë 100% në temperaturë ambiente, ndodh si në vijim:

- Në temperaturë 250°C merret një masë e ngurtë 88%, më pak se 10 % lëng dhe një përqindje të vogël gazi.

- Në temperaturat midis 300°C dhe 350°C masa e qymyrit zvogëlohet në më pak se 60%, lëng janë 20 - 30% dhe gazet midis 20 dhe 25 %.
- Nxehtësia e mëtejshme e qymyrit në 750°C do të reduktojë masën e qymyrit dhe përbërja e tij shkon drejt karbonit të pastër, prodhimi i gazit rritet ndërsa i lëngut zvogëlohet.

Zakonisht piroliza e ngadaltë vazhdon për orë të tëra deri në një maksimum temperature prej 400-500°C. Qëllimi i pirolizës së shpejtë është prodhimi i lëndës djegëse të lëngshme nga celuloza. Lëngu gjithashtu mund të përdoret për të prodhuar produkte kimike. Veçoritë kryesore janë temperatura dhe shpejtësia e transferimit të nxehtësisë shumë e lartë, të cilat shpesh kërkojnë një mekanizëm të përsosur furnizimi me mbetje organike. Produkti kryesor i pirolizës së shpejtë është lënda djegëse-bio.

Materiali dhe metodat

Metoda e realizimit të procesit të pirolizës

Ekzistojnë skema të thjeshta dhe të ndërlikuara, ku si lëndë fillestare mund të përdoren mbetje të ndryshme organike agro-pyjore, përshembull mbetje drusore. Eksperimentet e pirolizës kryhen të modeluara në një përzierje me tre përbërës: celulozë, hemicelulozë dhe ligninë. Për një mbetje, përbërja e produkteve mund të ndryshojë në varësi të temperaturës, sasisë së nxehtësisë dhe kohës së qëndrimit. Për këto ndryshime bëhen dy supozime, konsiderimi i reaksioneve sekondare, përshembull prodhimi i gazit dhe qymyrit nga gudroni dhe përdorimi i reaksioneve të shumëfishta. Modelet për procesin e pirolizës janë të ndryshme, por u shqyrtuan skemat më të njohura dhe më të përdorura. Modeli i thjeshtë i studiuar nga Thumman dhe Leckner, (Thuman & Leckner, 2002).

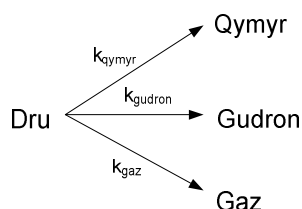


Figura 1.1 Skema e prodhimit të qymyrit, gudronit dhe gazit nga druri, me anë të procesit të pirolizës

ku k është konstantja e shpejtësisë së reaksionit të qymyrit, gudronit dhe gazit.

Modeli Broido-Shafizadeh është mekanizmi i parë i propozuar për procesin e pirolizës së celulozës. Ky model përbëhet nga tre reaksione të rendi të parë. Hapi i parë, i procesit të pirolizës nuk përfshin humbje të masës dhe formohet menjëherë celulozë aktive. Hapi i dytë, konsiston në shndërrimin e celulozës në gudron volatil ose qymyr dhe gaze. Shumë autorë kanë supozuar se celuloza, hemiceluloza dhe lignina hyjnë në procesin e pirolizës

në mënyrë të pavarur. Megjithatë, modeli i Miller-Bellan, merr në konsideratë së skema e celulozës mund të adaptohet për hemicelulozën dhe ligninën, (Miller & Bellan, 1997). Kjo paraqitet në figurën 1.2, ku k_1 , k_2 , k_3 dhe k_4 janë konstantet e shpejtësisë së reaksioneve.

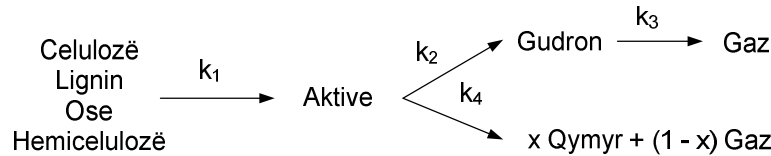


Figura 1.2 Skema e prodhimit të qymyrit, gudronit dhe gazit përbërsit kryesorë të mbetjeve, me anë të procesit të pirolizës (Modeli Miller-Bellan)

Studimi i kinetikës së pirolizës

Konstantja e reaksionit luan një rol të rëndësishëm në përcaktimin e shpejtësive në të cilat ndodhin reaksionet e pirolizës. Zbërthimi kinetik i celulozës është studiuar gjerësisht, shumë pak të dhëna janë të vlefshme për kinetikën e hemicelulozës dhe ligninës. Literatura tregon një diapazon të gjerë të vlerave të studiuara të konstanteve kinetike. Siç dihet konstantja e shpejtësisë së reaksionit, k , përcaktohet duke përdorur shprehjen e Arrhenius-it:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.1)$$

ku: k_0 është faktori paraeksponencial, konstante e shpejtësisë së reaksionit në kushte normale; E_a është energjia e aktivizimit, T është temperatura në °K dhe R është konstante e gazeve ideale. Shpejtësia e reaksionit, për zbërthimin e komponentëve të ngurtë j është:

$$r = \frac{dm_j}{dt} = -km_j \quad (1.2)$$

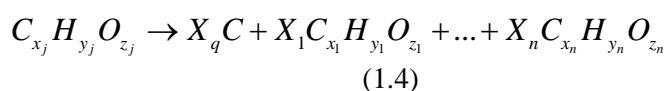
$$\text{Ku} \quad m = (1 - \varepsilon) \rho_{ng} a_j \quad (1.3)$$

m – densiteti në masë; ε - poroziteti; ρ_s - densiteti i lëndës së ngurtë dhe a - thyesa në masë e komponentëve të j -të në lëndën e ngurtë.

Milosavljevic dhe Suuberg (1995), konstatuan se kinetikat e vëzhguara të zbërthimit të celulozës mund të ndahen në dy kategori: kategoria e parë energjia e aktivizimit 140-155 kJ/mol në temperaturë 550 – 600 °K, kurse kategoria e dytë ka energji aktivizimi 210-220 kJ/mol në temperaturë mbi 600 °K. Temperatura e zbërthimit përcakton nëse parametrat kinetike të vëzhguara i përkasin grupit të parë ose të dytë. Modeli duhet të përfshijë si kinetikën në temperaturë të ulët ashtu dhe kinetikën në temperaturë të lartë.

Hapi i parë është studimi i lëndës djegëse si një përzierje e celulozës, hemicelulozës dhe ligninës, dhe përcaktimi i modelit të reaksionit kinetik, që do të zbatohet gjatë procesit të pirolizës. Në rastin tonë është studiuar modeli Miller dhe Bellan, sepse është një nga modelet më të kompletuar. Në këtë model, lënda djegëse shndërrohet në një variant të aktivizuar, i cili më pas shndërrohet në produktet e pirolizës. Skema aplikohet për të tre komponentët e mbetjes organike me konstante kinetike të ndryshme. Konstantet përcaktohen me anë të formulës së Arrheniusit, për energji aktivizimi dhe konstante kinetike në kushte normale të ndryshme, (Miller & Bellan, 1997).

Reaksioni i pirolizës së një mol të lëndës djegëse paraqitet si më poshtë:



Ku: indeksat q dhe j - përfaqësojnë qymyrin dhe speciet e lëndës djegëse të mbetjes organike si celuloza, hemiceluloza dhe lignina

indeksat $1,2,\dots,n$ - përfaqësojnë speciet e fazës së gaztë

Koeficientët stekiometrike $X_{i,j}$ mund të përcaktohen duke përdorur ruajtjen e entalpisë dhe të elementëve. Duket qartë ruajtja e elementëve në një reaksion kimik. Ruajtja e entalpisë do të thotë që entalpia e lëndës djegëse është e barabartë me entalpinë e produkteve dhe me entalpinë që clirohet në reaksion e cila supozohet zero.

$$h_{\text{lende djegese}} = \sum_n h_n \quad (1.5)$$

Para se të përcaktohet ruajtja e entalpisë duhet të përcaktohet entalpia e specieve të ngurta. Meqënëse në literaturë nuk ka të dhëna për entalpinë e lëndës djegëse, bëhet një vlerësim. Ky vlerësim llogaritet nga vlerat e larta të nxehtësisë që gjenden në literaturë dhe nga entalpia e produkteve pas djegies së plotë. Lidhja ndërmjet entalpisë së formimit (h_j) të specieve të ngurta j në temperaturë 298 K me formulë kimike $C_x H_y O_z$ dhe entalpisë së formimit të O_2 , H_2O dhe CO_2 dhe VLN_j jepet në ekuacionin mëposhtë:

$$h_j = VLN_j + xh_{CO_2} + \frac{y}{2}h_{H_2O} - \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)h_{O_2} \quad (1.6)$$

Nëse njihet vlera e lartë e nxehtësisë (VLN_j) e lëndës djegëse, mund të llogaritet entalpia e specieve të ngurta h_j në temperaturë 298 K. Autorë të ndryshëm kanë studiuar vlera të ndryshme nxehtësie, për përbërës të të ndryshme të mbetjeve organike, (Sheng & Azevedo, 2005). Nga literatura, mund të gjejmë vlerat maksimale dhe minimale të nxehtësisë. Entalpia e trupave të ngurtë në temperaturë T , mund të llogaritet si mëposhtë:

$$h_j(T) = Cp_j(T - 298) + h_{j,298} \quad (1.7)$$

ku j tregon speciet e ngruta celulozën, hemicelulozën, ligninën dhe qymyrin; Cp_j është nxehtësia specifike në temperaturën 298 °K; $h_{j,298K}$ është entalpia e specieve të ngurta në 298 °K, e cila llogaritet me ekuacionin (1.6) dhe T është temperatura e problemit. Sipas literaturës nxehtësia specifike për drurin varion nga 1.1 deri në 2.6 $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dhe nxehtësia specifike për qymyrin 1.1 $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Në shume studime, nxehtësia specifike e lëndës djegëse dhe qymyrit janë marrë 2.0 $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dhe 1.1 $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Nxehtësia specifike e lëndës djegëse $Cp_{lende\ djegese}$ dhe e specieve të produkteve $Cp_{produkt}$ nuk janë të barabarta. $Cp_{produkt}$ përcaktohet si:

$$Cp_{prod} = \sum a_j^*(T)Cp_j(T) \quad (1.8)$$

dhe a_j^* thyesa në masë e komponentëve të j -të, zgjidhja e problemeve është e vlefshme për temperaturën e përdorur për të zgjidhur sistemin.

Rezultatet dhe diskutime

Modeli kimik për lëndën djegëse u modelua duke përdorur karakteristikat e drurit të fortë dhe përbërjen e përcaktuara nga Belderok. Në tabelën 1.1, paraqiten të gjitha rezultatet e përfutuara nga studimi i modelit kimik.

Tabela 1.1: Paraqitje e mbetjes organike të modeluar

	Përbërja	Fraksioni i masës [kg/kg]	Fraksioni i qymyrit [kg/kg]	VLN_j [MJ/kg]	h_j [kJ/g]
Celuloza	$C_6H_{10}O_5$	0.46	0.35	17.87	-23.38
Hemiceluloza	$C_5H_{10}O_5$	0.32	0.35	15.92	-22.62
Lignina	$C_{21.5}H_{26}O_{10}$	0.22	0.35	25.15	-27.40

Komponentët e lëndës djegëse shndërrohen nga dy reaksione konkurruese në qymyr dhe gaz. Më poshtë jepet skema për një komponent të lëndës djegëse dhe konstantet Arrhenius që përdoren.

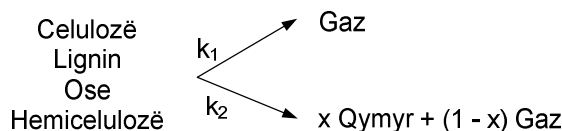


Tabela 1.2: Konstantet kinetike të përdorura në modelin e pirolizës

Celuloza		Hemicaluloza		Lignina	
k_o	E_a	k_o	E_a	k_o	E_a

	(1/s)	(kJ/mol)	(1/s)	(kJ/mol)	(1/s)	(kJ/mol)
Reaksioni i gazit	3.28E14	196.5	8.75E15	202.4	2.19E3	100.8
Reaksioni i qymyrit	1.30E10	150.5	2.60E11	145.7	1.15E3	67.77

Produktet e këtyre reaksioneve janë përbërësit e fazës së gaztë dhe qymyri. Koeficientët stekiometrikë llogariten në përputhje me bilancin material të ruajtjes së elementëve dhe të entalpisë në 298 K dhe 1200 K. Koeficientët stekiometrike në temperatura të tjera interpolohen linearisht. Temperaturat zgjidhen në mënyrë të tillë që i gjithë procesi i shndërrimit të zhvillohet ndërmjet këtyre dy kufijve, dhe shndërrimi i lëndës djegëse të kompletohet para se të arrihet temperatura më e lartë.

Llogaritjet tregojnë sasinë e produkteve të formuara në reaksionin e pirolizës (reaksioni i gazit dhe reaksioni i qymyrit), të celulozës, hemicelulozës dhe ligninës, për një temperaturë 298 K dhe një temperaturë 1200 K. Rezultatet e modelit të pirolizës krahasohen me të dhëna të vlefshme nga literatura. Humbja në masë krahasohet me vlerat e analizave termo gravimetrike të humbjes në masë së përcaktuar nga Belderok (2007). Për të vërtetuar modelin e pirolizës ka avantazh përdorimi i të dhënave të analizave termo gravimetrike, pasi gradientët e temperaturës janë shumë të vegjël dhe efektet e transportit mund të neglizhohen.

Mund të supozohet se shpejtësia e reaksionit kontrollohet nga temperatura e jashtëme dhe kinetika e reaksionit. Sudimi ynë u realizua vetëm në mënyrë teorike, për disa arsye:

- Aparaturat për realizimin e procesit të pirolizës janë komplekse dhe kërkojnë një investim kapital të madh.
- Një nga synimet tona është të prodhohet energji, por temperaturat që aplikohen janë shumë të larta dhe kështu kemi shpërdorim të energjisë. Duke marrë parasysh që vendi ynë është në kushte deficitare.
- Ruajtja e parametrave dhe kontrolli i tyre kërkon specializim të punonjësve që operojnë. Në vendin tonë transferimi i kësaj teknologjie është ende i parakohshëm.
- Analizimi i mostrave me metoda instrumentale (analiza termo gravimetrike) është i kushtueshëm dhe kërkon pajisje speciale.

Përfundime

Në këtë punim është studiuar një model kinetik për pirolizën e mbetjeve drusore, duke iu referuar studimeve të zhvilluara nga autorë të tjerë. Mund të ndërtohet me saktësi të mjaftueshme për qëllime inxhinierike grafiku i humbjes në masë në funksion të kohës, temperaturës dhe sasisë së nxehtësisë së shpenzuar. Prodhimtaria e qymyrit mund të llogaritet me një gabim më të

vogël se 6% për një prurje nxehtësie më të madhe se 1000 K/s. Kinetikat e humbjes në masë nga literatura zbatohen duke përdorur konstantet përkatëse. Humbja në masë për sasi nxehtësie të ulëta parashikohen me saktësi të mjaftueshme për qëllime inxhinierike duke përdorur një skemë reaksioni me një hap të vetëm me dy reaksione paralele.

Literatura

Belderok, H.J.M. (2007): Experimental investigation and modeling of the pyrolysis of biomass, in Faculty Mechanical Engineering., Eindhoven University of Technology: Eindhoven

Rao T.R., Sharma A. (1998): Pyrolysis rates of biomass materials. *Energy*, 23(11), 973-978

Thunman H., Leckner B. (2002): Thermal conductivity of wood--models for different stages of combustion. *Biomass and Bioenergy*, 23(1): 47-54. 5

Miller R.S., Bellan J. (1997): A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetics. *Combustion Science and Technology*, 126(1): 97 - 137

Milosavljevic I., Suuberg E.M. (1995): Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(4): 1081-1091

Sheng C., J.L.T. Azevedo (2005): Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, 28(5): 499-507