

อิทธิพลของกระบวนการทอรรีแฟกชันต่อพฤติกรรมการไพโรไลซิสของชีวมวล

Effect of Torrefaction on the Pyrolysis Behaviors of Biomass

เจนวิทย์ วรรณพีระ และนคร วรสุวรรณรักษ์

สาขาวิชาพลังงาน บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
แขวงบางมด เขตทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140 โทร 0-2470-8309 โทรสาร 0-2872-6978 E-mail: khing_janewit@gmail.com

Janewit Wannapeera and Nakorn Worasuwannarak

Energy Division, The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi
Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140 Thailand Tel: 0-2470-8309 Fax: 0-2872-6978 E-mail: khing_janewit@gmail.com

บทคัดย่อ

กระบวนการทอรรีแฟกชันเป็นกระบวนการเชิงเคมีความร้อนชนิดหนึ่งที่ใช้สำหรับปรับปรุงสมบัติของเชื้อเพลิงแข็ง โดยเชื้อเพลิงแข็งจะถูกให้ความร้อนภายใต้ความดันบรรยากาศและปราศจากอากาศในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 300 °C ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้ได้เลือกไม้กระถินยักษ์เป็นตัวอย่างชีวมวลมาปรับปรุงสมบัติ โดยพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิและระยะเวลาของอุณหภูมิของกระบวนการทอรรีแฟกชันต่อสมบัติของชีวมวล และพฤติกรรมการไพโรไลซิสของชีวมวลเมื่อนำไปไพโรไลซิสต่อ จากการศึกษาพบว่าในช่วงกระบวนการทอรรีแฟกชัน แก๊สหลักที่เกิดขึ้นจากกระบวนการคือไอน้ำ และมีคาร์บอนไดออกไซด์เพียงเล็กน้อย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาของอุณหภูมิทอรรีแฟกชัน ปริมาณคาร์บอนคงตัว เถ้า ชาติคาร์บอน และค่าความร้อนของเชื้อเพลิงจะมีค่าสูงขึ้น ในขณะที่ปริมาณสารระเหย ชาติออกซิเจนและไฮโดรเจนในเชื้อเพลิงจะมีค่าลดลง จากการศึกษาพฤติกรรมการไพโรไลซิสโดยเทคนิค TG-MS พบว่า ชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิต่ำจะสลายตัวให้แก๊สก่อน โดยทาร์จะมีอัตราการเกิดและมีปริมาณรวมโดยมวลสูงสุด เมื่อพิจารณาอิทธิพลของระยะเวลาของอุณหภูมิทอรรีแฟกชันต่อพฤติกรรมการไพโรไลซิส พบว่าปริมาณของถ่านชาร์จะมีปริมาณมากขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาของอุณหภูมิของกระบวนการทอรรีแฟกชัน ซึ่งอาจอธิบายได้จากการเกิดปฏิกิริยา cross-linking ของโครงสร้างภายในชีวมวล และส่งผลให้ปริมาณทาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสลดลงอย่างชัดเจน โดยแก๊สและทาร์ที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันที่ระยะเวลาของอุณหภูมินานกว่า จะเกิดที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงกว่า ซึ่งไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเริ่มเกิดก่อน แต่ทาร์จะมีอัตราการเกิดเร็วที่สุด การเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของชีวมวลนี้ ยังส่งผลต่ออัตราการสลายตัวภายใต้บรรยากาศของอากาศเช่นกัน

คำสำคัญ ทอรรีแฟกชัน ไพโรไลซิส ชีวมวล TG-MS

Abstract

Torrefaction is one of the thermal treatment techniques at relatively low temperature (< 300 °C) in an inert atmosphere, which aims to improve the fuel properties attractively. In this study, wood was torrefied at various temperatures and holding times and then was pyrolysed by using TG-MS technique. Throughout the torrefaction, the major evolved gas was contributed to water vapor. The small amount of released CO₂ was also detected. At increasing of torrefied temperature and holding time, the properties of biomass was improved such as increasing of fixed carbon, carbon content and the heating value. From the extensive pyrolysis by using TG-MS technique, the biomass prepared at lower torrefied temperature was found to start decomposing faster than that of prepared at higher torrefied temperature. Tar was shown the highest evolution rate and total yield for all products. From the effect of holding time, the char yield was found to increase with increasing torrefied holding time after extensive pyrolysis. It could be the results of the cross-linkage occurred in the torrefied biomass structure during hold with long time. The gases and tar from biomass torrefied at longer holding time were also found to evolve at higher pyrolysis temperature than those were torrefied at shorter holding time. Water vapor and CO₂ were the first two gases starting formation during pyrolysis, however, the highest evolution was contributed to tar. The change in biomass structures after torrefaction also affected their decomposition rate under air atmosphere.

Keywords torrefaction, pyrolysis, biomass, TG-MS

1. บทนำ

ชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงพลังงานทดแทนประเภทหนึ่ง ที่ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบันสำหรับการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนถ่านหิน เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงสะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะในประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศเกษตรกรรม และมีปริมาณชีวมวลอยู่เป็นจำนวนมาก [1] จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย โดยได้มาจากทั้งทางภาคเกษตรกรรมและผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมเกษตร แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากความหลากหลายทางด้านประเภทของชีวมวล ซึ่งรวมถึงองค์ประกอบทางเคมีที่ต่างกัน เมื่อนำชีวมวลดังกล่าวมาใช้ประโยชน์ สามารถก่อให้เกิดปัญหาหลายด้านตามมาอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้

นอกจากนี้ถ้าพิจารณาการนำชีวมวลมาให้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการผลิตพลังงาน เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านหิน พบว่าชีวมวลจะมีข้อเสียเปรียบหลายด้านได้แก่ การมีความหนาแน่นทางพลังงาน (energy density) ที่ต่ำกว่าถ่านหิน (แกลบมีค่าความหนาแน่นทางพลังงานเพียง 2.5-3.0 GJ/m³ ในขณะที่ถ่านหินลิกไนต์มีค่าความหนาแน่นทางพลังงาน 14.5-16.0 GJ/m³) ซึ่งทำให้ค่าใช้จ่ายในการขนส่งชีวมวลมีค่าสูงมาก ชีวมวลประกอบไปด้วยเส้นใยซึ่งยากแก่การลดขนาดทำให้ค่าใช้จ่ายในการลดขนาดมีค่าสูงมากเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ชีวมวลยังประกอบด้วยสัดส่วนของเถ้าในปริมาณที่สูงและพบว่าองค์ประกอบของเถ้าชีวมวลเป็นแร่ธาตุอัลคาไลน์เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งส่งผลให้เกิดปัญหาจากการจับตัวของเถ้า (agglomeration) ในห้องเผาไหม้ รวมถึงปัญหา fouling ที่พบบริเวณพื้นผิวของท่อแลกเปลี่ยนความร้อนในห้องเผาไหม้ นอกจากนี้ปัญหาของการมีความชื้นที่สูง ยังส่งผลต่อปัญหาการเก็บรักษาชีวมวล ซึ่งทำให้เกิดการสูญเสียคุณภาพ และค่าความร้อนตามมาอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ปัญหาเหล่านี้ส่งผลเสียต่อการใช้ประโยชน์ของชีวมวลในการเปลี่ยนเป็นพลังงาน ทำให้ประสิทธิภาพการนำไปใช้ในกระบวนการทางเคมีความร้อน โดยเฉพาะกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันหรือการเผาไหม้โดยตรงลดลงอย่างมาก [2-4]

อย่างไรก็ตาม ได้มีการศึกษาและนำเสนอวิธีการต่างๆ ในการแก้ไขปัญหาของชีวมวลดังกล่าว จากหลายผลงานวิจัย ซึ่งการปรับปรุงคุณภาพของชีวมวลก่อนนำไปใช้ประโยชน์นั้น เป็นวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจ โดยเฉพาะวิธีการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำหรือที่เรียกว่าทอริฟแฟกชัน (torrefaction) ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน โดยได้มีผลการศึกษาในเบื้องต้น พบว่าสมบัติของชีวมวลหลายประการดีขึ้น เช่น การมีสัดส่วนของคาร์บอนต่อไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้น และการลดลงของปริมาณเถ้าและออกซิเจนในชีวมวล [5-8] แต่อย่างไรก็ตามวิธีการดังกล่าว ยังไม่ได้มีการนำไปประยุกต์ใช้หรือทดสอบสำหรับนำไปใช้กับกระบวนการทางความร้อนอย่างชัดเจน เช่น ไพโรไลซิส หรือแก๊สซิฟิเคชัน โดยเฉพาะสำหรับประเทศไทย ถึงแม้จะมีชีวมวลเป็นปริมาณมากแต่องานวิจัยพื้นฐานสำหรับเชื้อเพลิงชีวมวลนั้นยังคงมีอย่างจำกัด ทำให้ยากต่อการนำชีวมวลดังกล่าวไปใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด ดังนั้นการวิจัยนี้จึงได้มุ่งศึกษาสมบัติเบื้องต้นของชีวมวล รวมถึงผลของกระบวนการปรับปรุงสมบัติโดยวิธีการทอริฟแฟกชัน ต่อพฤติกรรมการไพโรไลซิส ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญและเป็นปฏิกิริยาแรกในทุกปฏิกิริยาทางความร้อนความร้อน ดังนั้นการเข้าใจในพฤติกรรมกลายตัวเมื่อโดนความร้อนหรือไพโรไลซิสอย่างดียิ่งจึงสามารถควบคุม หรือทำนายพฤติกรรมทางเคมีความร้อนอื่นๆ ได้ตามมา

2. ระเบียบขั้นตอนวิจัย

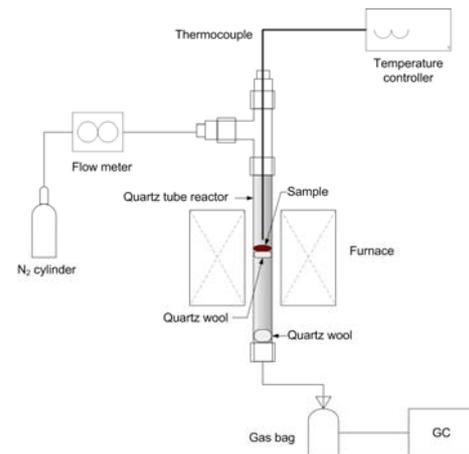
2.1 การเตรียมตัวอย่าง

ในการศึกษานี้ ได้เลือกไม้กระถินยักษ์มาเป็นตัวอย่างชีวมวล โดยตัวอย่างจะถูกบดให้ละเอียด ให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 75 μm จากนั้นจึงนำมาอบให้แห้งภายใต้สภาวะสูญญากาศที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 h ก่อนนำมาใช้ในการทดลอง

2.2 ขั้นตอนการทดลอง

2.2.1 กระบวนการทอริฟแฟกชัน

ภาพที่ 1 แสดงแผนภาพระบบการทดลองกระบวนการทอริฟแฟกชัน และการเก็บรวบรวมแก๊สระหว่างกระบวนการ โดยในขั้นตอนกระบวนการทอริฟแฟกชัน ได้ใช้ท่อควอทซ์ (quartz tube) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 mm ยาว 200 mm เป็นเตาปฏิกรณ์ โดยตัวอย่างจะถูกวางไว้บนใยควอทซ์ (quartz wool) ประมาณ 30 mg ซึ่งอยู่ ณ ตำแหน่งกลางเตาปฏิกรณ์ จากนั้นตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนที่อัตรา 10 °C/min ในบรรยากาศของฮีเลียมที่อัตราการไหลคงที่ 40 ml/min จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา (200 - 275 °C) จากนั้นจึงคงอุณหภูมิไว้ที่ระยะเวลาต่างๆ (0 - 15 h) โดยแก๊สที่เกิดขึ้นจากกระบวนการทั้งหมดนั้น จะถูกรวบรวมโดยใช้ถุงเก็บแก๊ส (gas bag) ซึ่งจากนั้นจะนำไปวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยใช้เครื่องมือ Gas chromatography (GC-14B, Shimadzu)



ภาพที่ 1 แผนภาพระบบการทดลองของกระบวนการทอริฟแฟกชัน

2.2.2 กระบวนการไพโรไลซิสโดยใช้เทคนิค Thermogravimetry-Mass spectrometry (TG-MS)

ในการศึกษานี้ ได้นำเทคนิค TG-MS มาประยุกต์ใช้เพื่อศึกษาพฤติกรรมการไพโรไลซิสของชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอริฟแฟกชัน โดยเทคนิคนี้สามารถนำข้อมูลจากสองเครื่องมือหลัก มาวิเคราะห์ร่วมกัน โดยการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเมื่ออุณหภูมิหรือเวลาเปลี่ยนแปลงสามารถหาได้จาก Thermogravimetric analyzer (Pyris1, TGA) ในขณะเดียวกัน แก๊สที่เกิดขึ้นก็จะถูกตรวจวัดพร้อมกันจาก Mass spectrometer (Clarus 500, Perkin Elmer) (ดูภาพที่ 1) ผ่านทางสายเชื่อมต่อที่ให้ความร้อนคงที่ 200 °C เพื่อป้องกันการกลั่นตัวของแก๊สที่เกิดขึ้นตลอดการทดลอง ซึ่งในการศึกษานี้มวลต่อประจุ (m/z) ที่สนใจคือ 2, 15, 18, 28 และ 44 ซึ่งเป็นตัวแทนของแก๊ส

ไฮโดรเจน มีเทน น้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ตามลำดับ โดยแก๊สเหล่านี้จะถูกตรวจวัดในเชิงปริมาณโดยเปรียบเทียบกับแก๊สมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน นอกจากนี้ยังได้เปรียบเทียบเชิงปริมาณจากข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วย Gas chromatography (GC) อีกครั้งหนึ่ง



ภาพที่ 2 Thermogravimetric analyzer coupled with mass spectrometer (TG-MS)

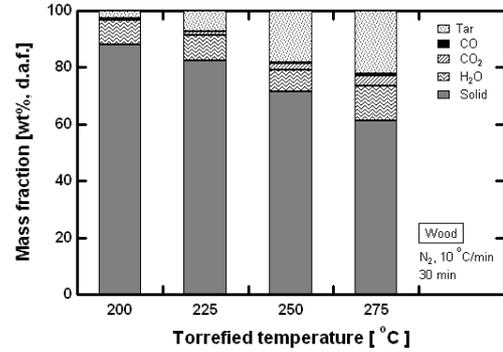
3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 พฤติกรรมของชีวมวลระหว่างกระบวนการทอรรีแฟกชัน

ในการศึกษานี้ ได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของชีวมวลระหว่างกระบวนการทอรรีแฟกชัน 2 ปัจจัย คืออุณหภูมิสุดท้าย และระยะเวลาคงอุณหภูมิ (holding time)

3.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในจากกระบวนการทอรรีแฟกชัน

ภาพที่ 3 แสดงสัดส่วนของมวลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิต่างๆของไม้กระถินยักษ์ จากภาพจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของกระบวนการขึ้น น้ำหนักที่เหลืออยู่ของไม้กระถินยักษ์หลังจากผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันมีค่าลดลงตามลำดับ เช่น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 200 °C ถึง 275 °C ปริมาณของแข็งจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด เช่น จาก 88 % เหลือ 62 % ซึ่งผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการสลายตัวระหว่างกระบวนการนี้คือไอน้ำ รองลงมาคือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (0.7-3.5%) และมีคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณเพียงเล็กน้อย (< 0.6 %) โดยแก๊สเหล่านี้จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ปริมาณทาร์ที่พบจะมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน (2.5-22 %) ซึ่งจะสังเกตเห็นอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิทอรรีแฟกชันสูงกว่า 250 °C โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมา องค์ประกอบของทาร์ในช่วงอุณหภูมิต่ำเหล่านี้จะอยู่ในรูปของกรดต่างๆ เป็นส่วนใหญ่ [6, 9]



ภาพที่ 3 สัดส่วนโดยมวลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการทอรรีแฟกชันของชีวมวล ณ อุณหภูมิ 250 °C

จากนั้นจึงได้ทำการวิเคราะห์สมบัติทางเคมี และค่าความร้อนของชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชัน ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจากกระบวนการทอรรีแฟกชัน ปริมาณสารระเหยและธาตุออกซิเจนของชีวมวลที่ผ่านกระบวนการ จะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่สัดส่วนของคาร์บอนคงตัว รวมถึงธาตุคาร์บอนในชีวมวลจะมีค่าสูงขึ้นตามลำดับ เช่นจาก 45.3 % เป็น 58.3 % ซึ่งส่งผลให้ชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันมีความร้อนสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ปริมาณของเชื้อเพลิงที่หลงเหลือ (solid yield) หลังจากผ่านกระบวนการจะมีค่าลดลงเช่นกัน (ดูตารางที่ 1)

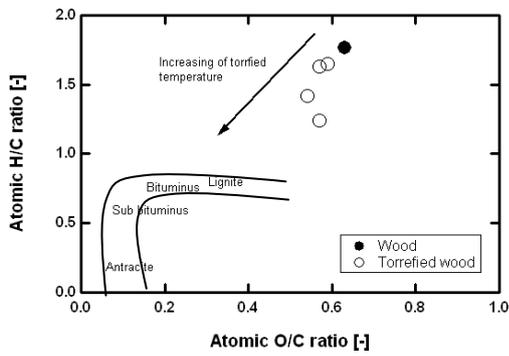
ตารางที่ 1 สมบัติทางเคมีของชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิ 30 min

ตัวอย่าง	การวิเคราะห์แบบประมาณ (% , d.b.)			น้ำหนักของแข็ง (% , d.b.)
	สารระเหย	คาร์บอนคงตัว	เถ้า	
WD	84.3	15.2	0.5	100.00
WD200°C	83.9	15.6	0.5	88.19
WD225°C	82.2	16.8	1.2	82.73
WD250°C	81.6	17.3	1.1	71.50
WD275°C	76.1	22.6	1.3	61.80

ตัวอย่าง	การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (% , d.a.f.)				HHV (MJ/kg)
	C	H	N	O	
WD	45.3	6.2	1.3	47.2	18.0
WD200°C	46.8	7.1	1.4	44.7	18.8
WD225°C	48.1	6.8	1.4	43.7	19.4
WD250°C	47.8	6.3	1.5	44.4	19.0
WD275°C	58.3	5.3	2.1	34.3	23.4

หมายเหตุ WD = ไม้กระถินยักษ์

เมื่อทำการพิจารณาเปรียบเทียบสมบัติทางเชื้อของชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันกับถ่านหิน จากแผนภาพ Van Cleven (ดูภาพที่ 4) จะพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของกระบวนการมากขึ้น สมบัติของชีวมวลเมื่อผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชัน จะมีลักษณะใกล้เคียงถ่านหินมากขึ้นเช่นกัน โดยจะมีสัดส่วนธาตุออกซิเจนต่อคาร์บอน และไฮโดรเจนต่อคาร์บอนลดลงอย่างชัดเจน

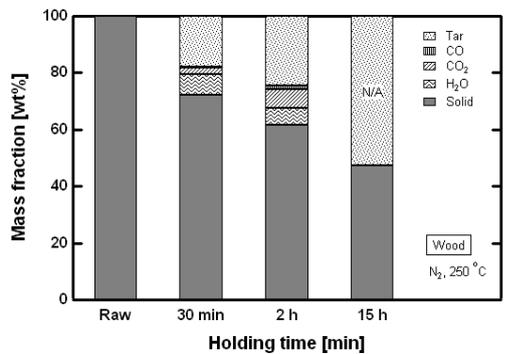


ภาพที่ 4 แผนภาพ Van Cleeven แสดงสมบัติทางเชื้อเพลิงของถ่านหิน ชีวมวลและชีวมวลเมื่อผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์

3.1.2 อิทธิพลของระยะเวลาคงอุณหภูมิต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการทอรรีแฟกซ์

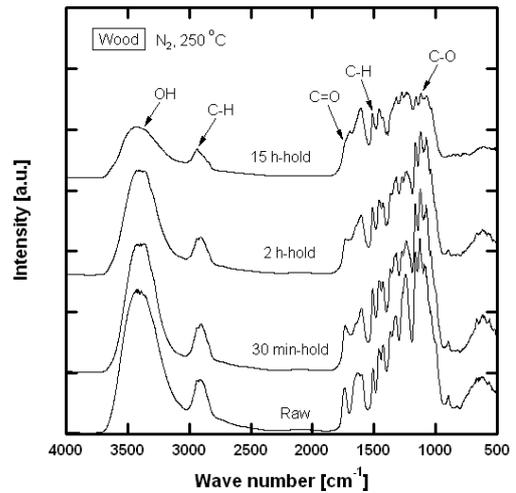
ภาพที่ 5 แสดงสัดส่วนโดยมวลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิตั้งแต่ 30 min ถึง 15 h ซึ่งจากผลการทดลอง พบว่าแก๊สหลักที่ออกมาคือไอน้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งเมื่อเพิ่มระยะเวลาคงอุณหภูมิให้นานขึ้น ปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เช่น จาก 2.2 % เป็น 6.6 % ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิจาก 30 min เป็น 2 h ในขณะที่ปริมาณไอน้ำที่เกิดขึ้นนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ในการศึกษาที่ไม่สามารถรวบรวมผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากระยะเวลาคงอุณหภูมิตั้งแต่ 15 ชั่วโมงได้ เนื่องจากข้อจำกัดของความจุของถุงเก็บแก๊ส แต่อย่างไรก็ตามปริมาณแก๊สรวมทั้งหมด จะมีแนวโน้มมากขึ้นเมื่อคงอุณหภูมิจากกระบวนการทอรรีแฟกซ์ให้นานขึ้น

ภาพที่ 6 แสดงผลจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน จากโครงสร้างของชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านการบวกรทอรรีแฟกซ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิต่างๆ จากการวิเคราะห์ด้วย FTIR โดยจากภาพจะเห็นได้ว่า ช่วงการดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชัน OH ($3,000-3,600\text{ cm}^{-1}$), อะลิฟาติก C-H ($2,900-3,000\text{ cm}^{-1}$) และคาร์บอนิล C=O ($1,600-1,800\text{ cm}^{-1}$) ลดลงอย่างเห็นได้ชัดและต่อเนื่องเมื่อเพิ่มระยะเวลาคงอุณหภูมิจากกระบวนการทอรรีแฟกซ์



ภาพที่ 5 สัดส่วนโดยมวลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการทอรรีแฟกซ์ไม่กระถินยักษ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิต่างๆ

ต่อมา เมื่อทำการวิเคราะห์สมบัติของชีวมวลเมื่อผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิต่างๆ (ดูตารางที่ 2) พบว่าชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ระยะคงอุณหภูมินานมากขึ้น จะมีสมบัติทางเชื้อเพลิงที่ดีขึ้น คือมีปริมาณสารระเหยและธาตุออกซิเจนในโครงสร้างลดลง โดยสัดส่วนของคาร์บอนคงตัวและธาตุคาร์บอนจะมีค่าสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด รวมถึงค่าความร้อนของชีวมวลจะมีค่าเพิ่มขึ้น (จาก 18.11 MJ/kg เป็น 25.1 MJ/kg) แต่อย่างไรก็ตาม ปริมาณของชีวมวลหลังจากผ่านกระบวนการที่ระยะเวลาคงอุณหภูมินานมากขึ้น จะน้อยลงเช่นกัน เช่น ที่อุณหภูมิ 250 °C ระยะเวลาคงอุณหภูมิมากกว่า 15 h จะมีปริมาณชีวมวลเหลือน้อยกว่า 50 %



ภาพที่ 6 แสดงหมู่ฟังก์ชันจาก FTIR ของโครงสร้างชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 2 สมบัติทางเคมีของชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่อุณหภูมิ 250 °C โดยเปลี่ยนแปลงระยะเวลาคงอุณหภูมิต่างๆ

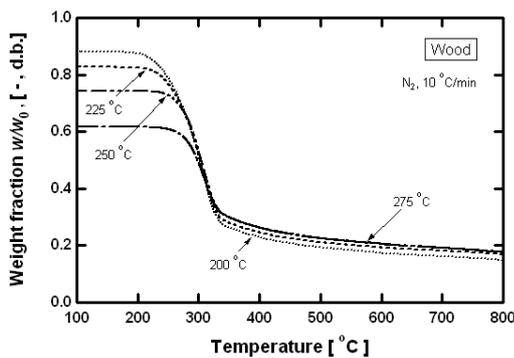
ตัวอย่าง	การวิเคราะห์แบบประมาณ (% , d.b.)			น้ำหนักของแข็ง (% , d.b.)	
	สารระเหย	คาร์บอนคงตัว	เถ้า		
WD250°C,					
30 min	81.6	17.3	1.1	71.5	
2 h	76.1	22.6	1.3	67.2	
10 h	69.8	28.9	1.4	51.2	
15 h	61.8	36.7	1.5	47.6	
ตัวอย่าง	การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (% , d.a.f.)				HHV (MJ/kg) (diff.)
	C	H	N	O	
WD250°C,					
30 min	54.0	6.4	0.7	38.9	21.7
2 h	53.8	5.6	0.8	39.7	21.2
10 h	58.6	5.2	1.0	35.1	23.3
15 h	61.3	5.4	1.0	32.2	24.8

3.2 พฤติกรรมการไพโรไลซิสของชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชัน

ในการศึกษานี้ ได้เลือกตัวอย่างชีวมวลที่ผ่านการกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิ 250 °C มาทำการศึกษาพฤติกรรมการไพโรไลซิสที่เงื่อนไขต่างๆ โดยเทคนิค TG-MS

3.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิในช่วงกระบวนการทอรรีแฟกชันต่อพฤติกรรมการไพโรไลซิส

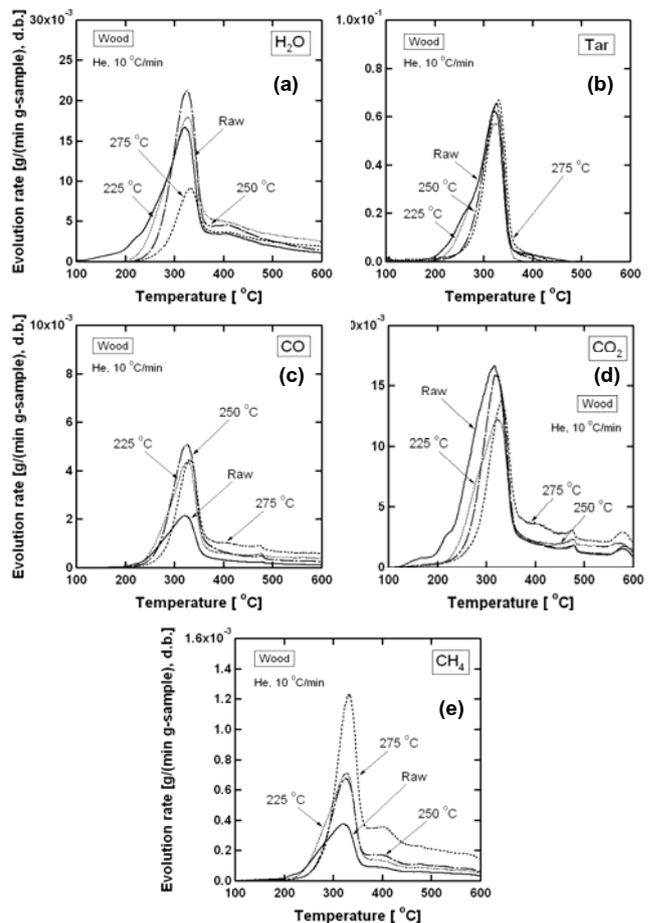
ภาพที่ 7 แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักระหว่างการไพโรไลซิสของชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิต่างๆ จากภาพน้ำหนักเริ่มต้นการไพโรไลซิส จะมีค่าเท่ากับของน้ำหนักชีวมวลสุดท้ายที่เหลือจากการทอรรีแฟกชัน ณ แต่ละอุณหภูมิ จากการไพโรไลซิส พบว่าในช่วงเริ่มต้น น้ำหนักของชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิสูงกว่าจะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงกว่า ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการที่ชีวมวลนั้นๆ เคยผ่านอุณหภูมิตั้งกล่าวมาแล้วในช่วงกระบวนการทอรรีแฟกชัน เช่น ชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันที่ 250 °C และคงอุณหภูมิไว้ 30 min จะเริ่มสลายตัวในการบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิมากกว่า 250 °C เป็นต้น ซึ่งจากภาพ ชีวมวลทั้งหมดจะสลายตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิไพโรไลซิสประมาณ 300 °C และอัตราการสลายตัวจะช้าลงอย่างมากเมื่อผ่านอุณหภูมิไพโรไลซิสที่ 350 °C โดยที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูง จะพบว่าปริมาณถ่านชาร์ของชีวมวลจะมีค่าสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของกระบวนการทอรรีแฟกชัน เช่น ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 600 °C ถ่านชาร์จะเพิ่มขึ้นจาก 17.4 % เป็น 20.4 % ที่อุณหภูมิกระบวนการทอรรีแฟกชัน 200 °C และ 275 °C ตามลำดับ ซึ่งปริมาณที่เพิ่มขึ้น ส่วนหนึ่งมาจากปริมาณเถ้าของชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิสูง จะมีปริมาณเถ้าสูงขึ้นเช่นกัน (ดูตารางที่ 1)



ภาพที่ 7 การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเทียบกับอุณหภูมิของชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิต่างๆ ระหว่างการไพโรไลซิส

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบพฤติกรรมการเกิดของแก๊สและทาร์ชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันในกระบวนการไพโรไลซิส โดยพิจารณาน้ำหนักเริ่มต้นของเชื้อเพลิงเท่ากัน (ดูภาพที่ 8) พบว่าแก๊สจากชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันจะเริ่มเกิดที่อุณหภูมิไพโรไลซิสมากกว่า 200 °C โดยแก๊สที่เกิดก่อนคือแก๊สที่เกิดจากชีวมวลที่ผ่านอุณหภูมิของกระบวนการที่ต่ำกว่า ในขณะที่เดียวกัน

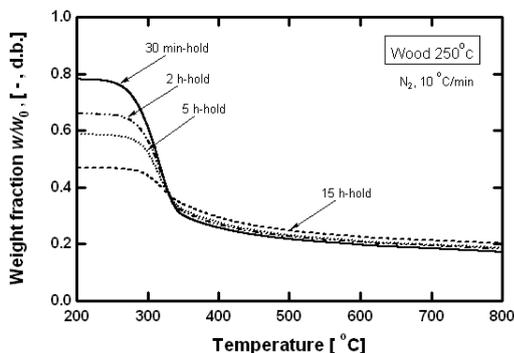
ตำแหน่งสูงสุดของแก๊สที่เกิดขึ้น ก็จะเป็นที่อุณหภูมิไพโรไลซิสต่ำกว่าเช่นกัน (เช่น Raw, 225 °C, 250 °C และ 275 °C ตามลำดับ) ซึ่งช่วงอุณหภูมิที่มีอัตราการเกิดสูงสุดเหล่านี้จะอยู่ในช่วง 300-350 °C โดยทาร์จะมีอัตราการเกิดและมีปริมาณรวมโดยมวลสูงสุด ถัดมาคือไอน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สมีเทนตามลำดับ เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิต่อปริมาณของแต่ละผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสพบว่า ปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิของกระบวนการทอรรีแฟกชันเพิ่มขึ้น เช่น ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 600 °C แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 14.1 % เป็น 14.8 % ในทางตรงกันข้ามปริมาณไอน้ำและทาร์ที่เกิดจากการไพโรไลซิสจะมีปริมาณลดลงอย่างชัดเจน เช่น ทาร์ลดลงจาก 40.5 % เป็น 37.3 % ที่อุณหภูมิทอรรีแฟกชัน 225 °C และ 275 °C ตามลำดับ



ภาพที่ 8 แสดงพฤติกรรมการเกิดแก๊สและทาร์ในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิต่างๆ (a) H₂O (b) Tar (c) CO (d) CO₂ และ (e) CH₄

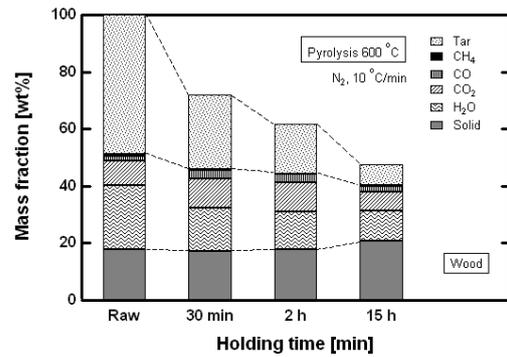
3.2.2 อิทธิพลของระยะเวลาคงอุณหภูมิในช่วงกระบวนการทอรรีแฟกซ์ต่อพฤติกรรมคาร์บอนไฟโรไลซิส

ภาพที่ 9 แสดงการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักระหว่างการไพโรไลซิสของชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิต่างๆ จากภาพจะพบว่า ชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมินานกว่าจะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า โดยช่วงอุณหภูมิที่สลายตัวอย่างรวดเร็วอยู่ในช่วง 250-350 °C ซึ่งชีวมวลที่ผ่านกระบวนการที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิต้นจะมีอัตราการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวสูง ในทางตรงกันข้ามชีวมวลที่ผ่านกระบวนการที่ระยะเวลาคงอุณหภูมินาน (15 h-hold) จะมีอัตราการสลายอย่างช้าตลอดช่วงอุณหภูมิไพโรไลซิส โดยปริมาณของถ่านชาร์ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงมีปริมาณมากขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาคงอุณหภูมิของกระบวนการทอรรีแฟกซ์ เช่น ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 600 °C ถ่านชาร์จะเพิ่มขึ้นจาก 19.7 % เป็น 22.6 % จากถ่านชาร์ที่ผ่านระยะเวลาคงอุณหภูมิ 30 min และ 15 h ตามลำดับ



ภาพที่ 9 การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเทียบกับอุณหภูมิของชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิต่างๆ ระหว่างการไพโรไลซิส

ภาพที่ 10 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของชีวมวลเมื่อผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 °C โดยอ้างอิงน้ำหนักเริ่มต้นทั้งหมดจากน้ำหนักสุดท้ายของชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิต่างๆ จากภาพจะเห็นได้ว่าในช่วงคงอุณหภูมิต่างๆ ปริมาณของถ่านชาร์ที่เหลือจากการไพโรไลซิส จะมีปริมาณไม่ต่างจากถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลที่ไม่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ แต่เมื่อเพิ่มระยะเวลาคงอุณหภูมิต้นให้มากขึ้น ปริมาณถ่านชาร์ที่ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งในทางตรงกันข้าม ปริมาณแก๊สต่างๆ เช่น ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และทาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสจะมีปริมาณลดลงอย่างเห็นได้ชัด เช่นที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิจาก 30 min ถึง 15 h ปริมาณทาร์จะลดลงจาก 26.0 % ถึง 7.1 % ซึ่งพฤติกรรมนี้อาจสามารถอธิบายได้ว่า ระหว่างกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมินาน อาจส่งผลให้เกิดการ cross-linking ของโครงสร้างภายในชีวมวล ซึ่งส่งผลให้ชีวมวลที่ผ่านกระบวนการนั้นมีความแข็งแรงมากขึ้นและยากต่อการสลายตัว โดยส่วนหนึ่งของคาร์บอนมอนอกไซด์



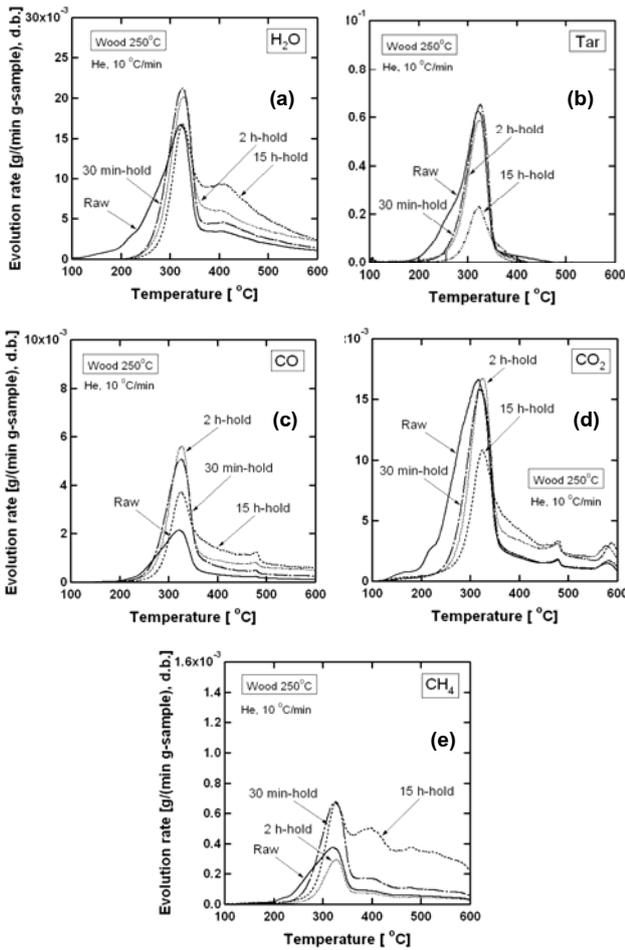
ภาพที่ 10 สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากนำชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิต่างๆ ไพโรไลซิสต่อที่อุณหภูมิ 600 °C

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบพฤติกรรมคาร์บอนไฟโรไลซิสที่เกิดจากการไพโรไลซิสของชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ (ดูภาพที่ 11) พบว่า แก๊สและทาร์ที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่ระยะเวลาคงอุณหภูมินานกว่า จะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า โดยจากภาพ ไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเริ่มเกิดเร็วที่สุด (>110 °C) จากนั้นจึงเป็นทาร์และแก๊สที่เหลือ (>200 °C) ถ้าพิจารณาอัตราการเปลี่ยนแปลงโดยน้ำหนัก พบว่าทาร์จะมีอัตราการเกิดเร็วที่สุด ถัดมาเป็นไอน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนตามลำดับ โดยอัตราการเกิดแก๊สสูงที่สุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 300-350 °C ซึ่งสอดคล้องกับอุณหภูมิที่น้ำหนักของชีวมวลเปลี่ยนแปลงมากที่สุด

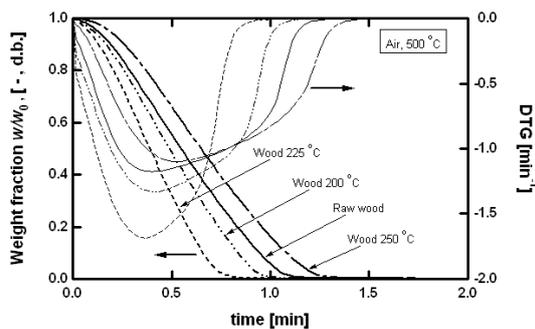
3.3 พฤติกรรมคาร์บอนไฟโรไลซิสของชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์

ในการศึกษานี้ ชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่เงื่อนไขต่างๆ ได้ถูกนำมาทดสอบการสลายตัวในบรรยากาศของอากาศ ที่อุณหภูมิตั้งที่ 500 °C โดยใช้ TGA

ภาพที่ 12 แสดงการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักภายใต้บรรยากาศของอากาศ ของชีวมวลเมื่อผ่านอุณหภูมิต่างๆ กระบวนการทอรรีแฟกซ์ต่างๆ จากภาพจะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต้นให้มากขึ้น ระหว่าง 200-225 °C ชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์จะมีการสลายตัวเร็วขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต้นให้มากขึ้นมากกว่า 250 °C อัตราการสลายตัวจะช้าลงเมื่อเทียบกับชีวมวลที่ไม่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ ซึ่งอาจสามารถอธิบายจากพื้นที่ผิวของชีวมวลที่มีปริมาณมากขึ้นในช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 275 °C แต่อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิสูงกวานี้ ปริมาณพื้นที่ผิวอาจลดลงเนื่องจากรูพรุนเกิดการสลายและรวมตัวกัน

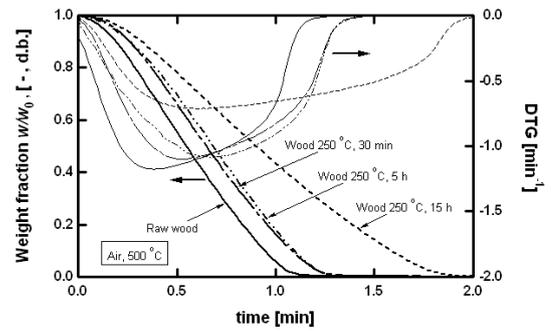


ภาพที่ 11 แสดงพฤติกรรมของการเกิดแก๊สและทาร์ในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลและชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรีแฟกชันที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิต่างๆ (a) H₂O (b) Tar (c) CO (d) CO₂ และ (e) CH₄



ภาพที่ 12 การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักภายใต้บรรยากาศของอากาศของชีวมวลเมื่อถูกเตรียมที่อุณหภูมิของทอรีแฟกชันต่างๆ

ภาพที่ 13 แสดงอัตราการสลายตัวภายใต้บรรยากาศของอากาศของชีวมวลเมื่อผ่านระยะเวลาคงอุณหภูมิกระบวนการทอรีแฟกชันต่างๆ จากภาพ พบว่าอัตราการสลายตัวของชีวมวลจะช้าลงอย่างเห็นได้ชัด และจะช้ามากขึ้นเมื่อผ่านกระบวนการทอรีแฟกชันที่มีระยะเวลาคงอุณหภูมินาน ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมของไพโรไลซิสในขั้นต้น โดยคาดว่ามีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของชีวมวลขึ้น เมื่อเพิ่มระยะเวลาคงอุณหภูมิตอรีแฟกชัน



ภาพที่ 13 การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักต่อเวลาในระหว่างการเผาไหม้ของชีวมวลเมื่อถูกเตรียมที่ระยะเวลาคงอุณหภูมิต่างๆ ระหว่างกระบวนการทอรีแฟกชัน

4. สรุป

จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและระยะเวลาคงอุณหภูมิในช่วงกระบวนการทอรีแฟกชันของชีวมวล พบว่าชีวมวลที่เหลือจะมีปริมาณลดลงตามอุณหภูมิและระยะเวลาคงอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง โดยผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการคือไอน้ำ โดยชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรีแฟกชันจะมีสมบัติเชิงเคมีความร้อนที่ดีขึ้น เช่น สัดส่วนปริมาณธาตุคาร์บอนสูงขึ้น ออกซิเจนลดลง ซึ่งส่งผลให้ชีวมวลมีค่าความร้อนสูงขึ้น และเมื่อนำชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรีแฟกชันแล้วมาทำการไพโรไลซิส พบว่าชีวมวลที่สลายตัวให้แก๊สก่อนคือชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรีแฟกชันที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งช่วงอุณหภูมิที่มีอัตราการเกิดแก๊สสูงสุดจะอยู่ในช่วง 300-350 °C โดยทาร์จะมีอัตราการเกิดและมีปริมาณรวมโดยมวลสูงสุด ปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์คาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิของกระบวนการทอรีแฟกชันเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามปริมาณไอน้ำและทาร์ที่เกิดจากการไพโรไลซิสจะมีปริมาณลดลงอย่างชัดเจน

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของระยะเวลาคงอุณหภูมิตอรีแฟกชันต่อพฤติกรรมของไพโรไลซิส ชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรีแฟกชันที่ระยะเวลาคงอุณหภูมินานกว่าจะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงกว่า โดยปริมาณของถ่านชาร์ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงจะมีปริมาณมากขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาคงอุณหภูมิของกระบวนการทอรีแฟกชัน ซึ่งอาจอธิบายได้จากการเกิดปฏิกิริยา cross-linking ของโครงสร้างภายในชีวมวล ซึ่งส่งผลให้ปริมาณทาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสลดลงอย่างชัดเจนจากการวิเคราะห์พฤติกรรมของการเกิดแก๊ส พบว่าแก๊สและทาร์ที่ผ่านกระบวนการทอรีแฟกชันที่ระยะเวลาคงอุณหภูมินานกว่า จะเกิดที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงกว่า ซึ่งไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเริ่มเกิดก่อน โดยทาร์จะมีอัตราการเกิดเร็วที่สุด

เมื่อพิจารณาอัตราการสลายตัวภายใต้บรรยากาศของอากาศ ชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอรีแฟกชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 225 °C จะมีการสลายตัวเร็วขึ้น แต่จะมีการสลายตัวช้าเมื่อผ่านกระบวนการทอรีแฟกชันที่อุณหภูมิมากกว่า 250 °C และเมื่อพิจารณาอิทธิพลของระยะเวลาคงอุณหภูมิตอรีแฟกชัน อัตราการสลายตัวของชีวมวลจะช้าลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มระยะเวลาคงอุณหภูมิของกระบวนการทอรีแฟกชัน

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและ
สิ่งแวดล้อม ที่สนับสนุนเงินทุนวิจัยตลอดระยะเวลาทำการทดลอง

เอกสารอ้างอิง

- [1] 1. Utistham, T., Soontornrangsarn, W. and Piyakuldumrong P. 2007. Energy potential from residual biomasses in Thailand. *Proceedings of the 3rd Energy Technology Network of Thailand (ENETT)*, Bangkok, Thailand, May 23-25, 2007, pp.1-6.
- [2] Ohman, M.; Pommer, L.; and Nordin, A. 2005. Bed agglomeration characteristics and mechanisms during gasification and combustion of biomass fuels, *Energy & Fuels* 19: 1742-1748.
- [3] Luis M.; Romeo, L. M.; and Raquel Gareta, R. 2009. Fouling control in biomass boilers, *Biomass and Bioenergy* 33(5): 854-861.
- [4] Pronobis, M. 2006. The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency, *Fuel* 85(4): 474-480.
- [5] Prins, M.J.; Ptasinski, K.J.; and Janssen, F.J.J.G. 2006. More efficient biomass gasification via torrefaction, *Energy* 31: 3458-3470.
- [6] Prins, M.J.; Ptasinski, K.J.; and Janssen F.J.J.G. 2006. Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77: 35-40.
- [7] Bridgeman, T.G.; Jones, J.M.; Shield, I.; and Williams, P.T. 2008. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid qualities and combustion properties, *Fuel* 87: 844-856.
- [8] Pentanunt, R.; Mizanur Rahman, A.N.M.; and Bhattacharya, S.C. 1990. Upgrading of biomass by means of torrefaction, *Energy* 15 (12): 1175-1179.
- [9] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H.; and Zheng. C. 2007. Characteristic of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 86: 1781-1788.