



Avgasning från träpellets

Mehrdad Arshadi
Docent

Inst. för skogens biomaterial och teknologi

PELS Workshop
Älvdalen, 18:e – 19:e september, 2018

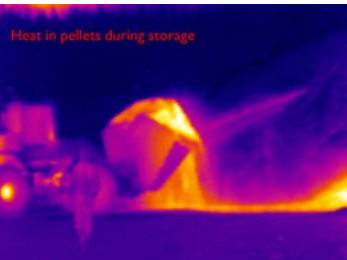
Problem under pelletslagring



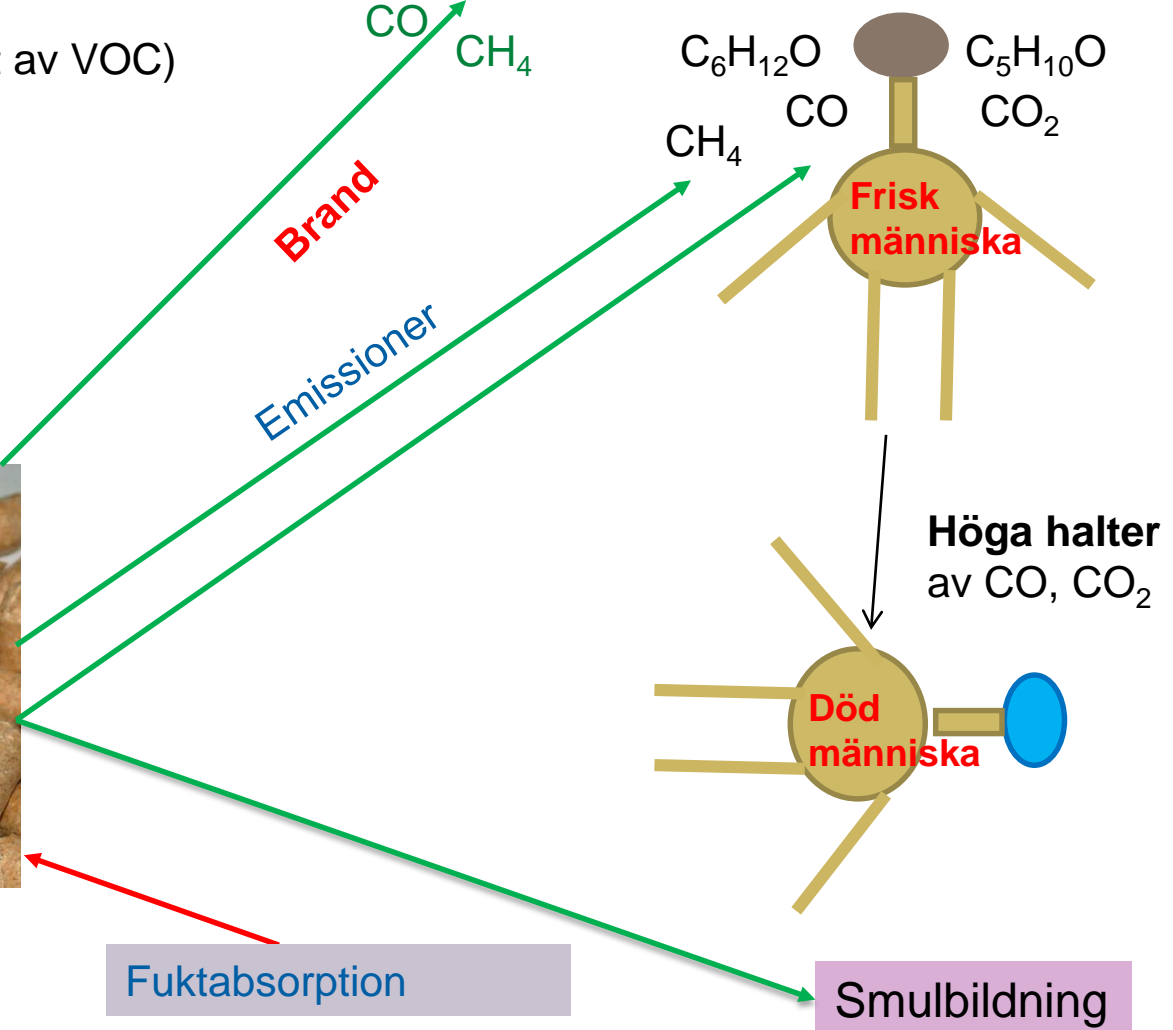
Emissioner av lättflyktiga organiska ämnen (VOC), dvs. hexanal, pentanal och andra aldehyder och karboxylsyror

(**Lukt problem** p g a synergisk effekt av VOC)

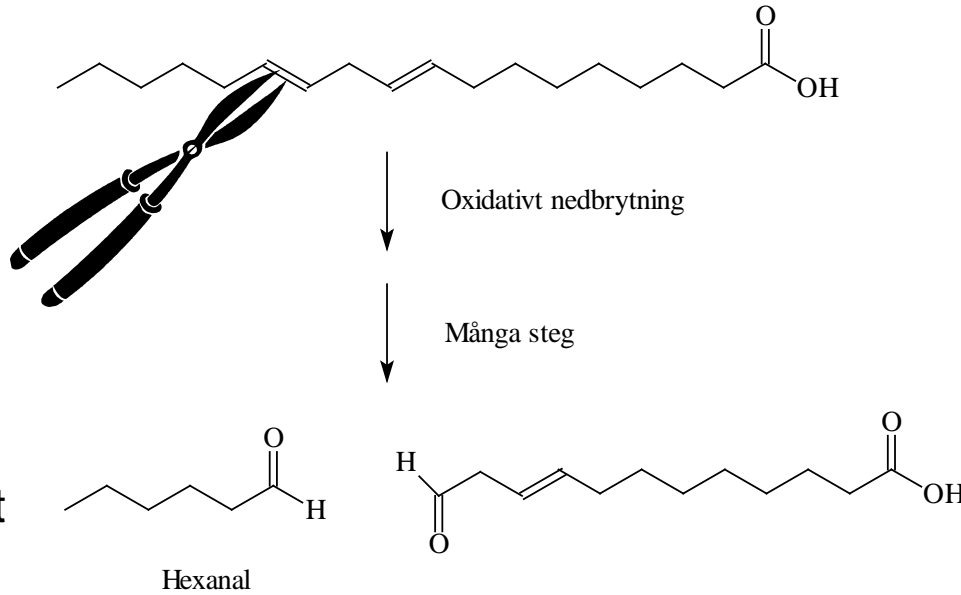
Värme, ca 60 °C



Oxidation av fett och hartser i pellets

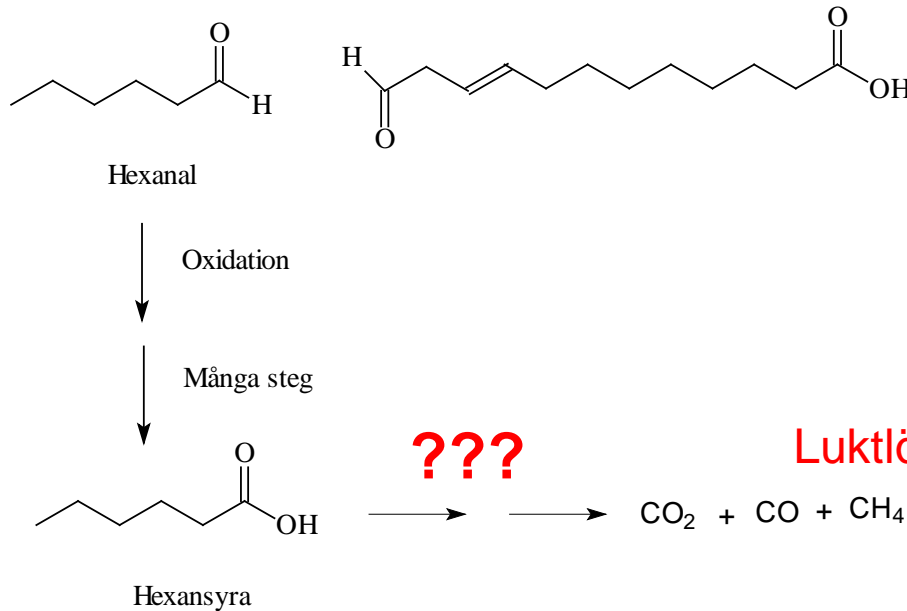


Oxidation av fettsyror

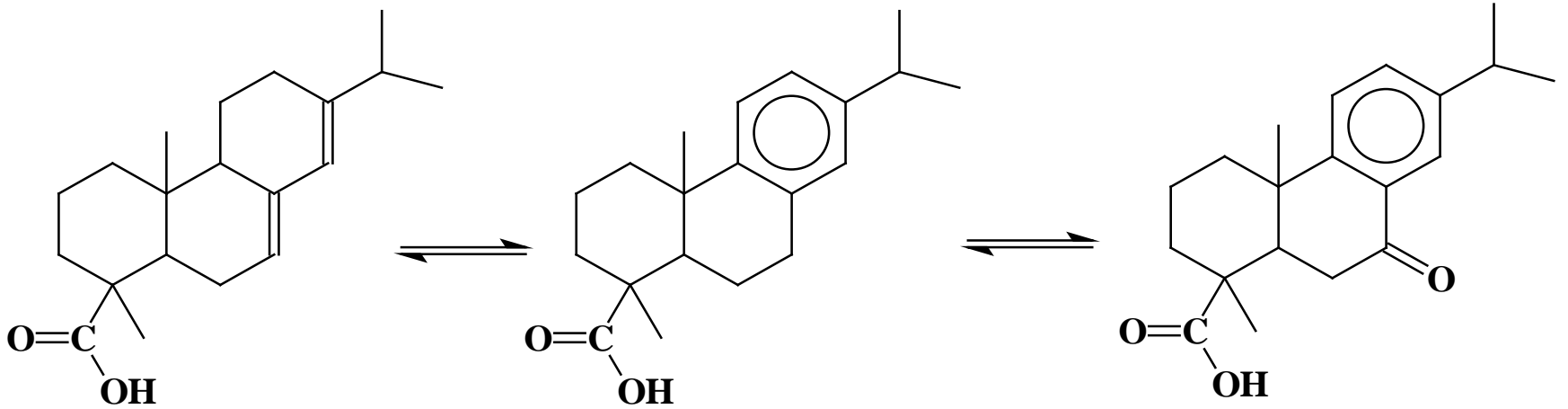


Stark lukt

Stark lukt



Oxidation av hartser



Abietic acid

Dehydroabietic acid

7-Oxodehydroabietic acid

Avgasning av koloxid, koldioxid, syre och metan i ett gastät system



Fullskaleförsök
Malmbäck (SCANDBIO AB)
maj 2017



Experimentell design

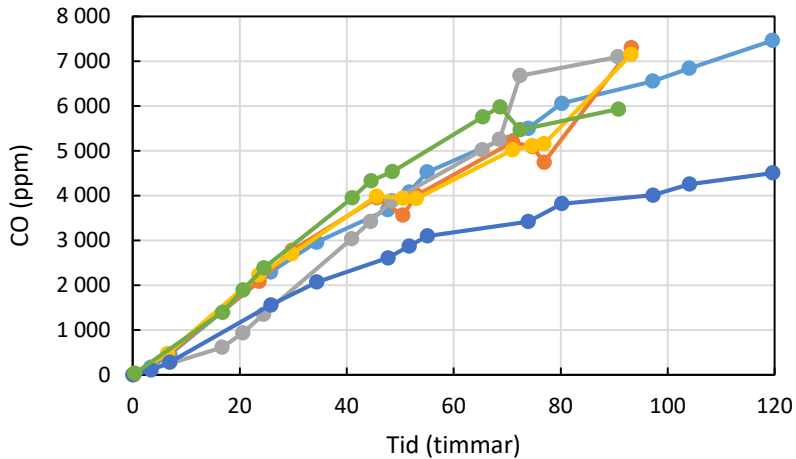
Hög Nr	Namn	Tallandel	Fukthalt	Form på hög
01	P20MMCCo	20	Mellan	Kon
02	P20MMCFI	20	Mellan	Platt
03	P20LMCCo	20	Låg	Kon
04	P20LMCFI	20	Låg	Platt
05	P20HMCCo	20	Hög	Kon
06	P20HMCFI	20	Hög	Platt
07	P30LMCCo	30	Låg	Kon
08	P30LMCFI	30	Låg	Platt
09	P30MMCCo	30	Mellan	Kon
10	P30MMCFI	30	Mellan	Platt
11	P30HMCCo	30	Hög	Kon
12	P30HMCFI	30	Hög	Platt
13	P10HMCCo	10	Hög	Kon
14	P10HMCFI	10	Hög	Platt
15	P10MMCCo	10	Mellan	Kon
16	P10MMCFI	10	Mellan	Platt
17	P10LMCCo	10	Låg	Kon
18	P10LMCFI	10	Låg	Platt

18 pelletshögar med insatt temploggers



Koloxid (CO) avgasning från nyproducerad och lagrade högar

Färska pellets

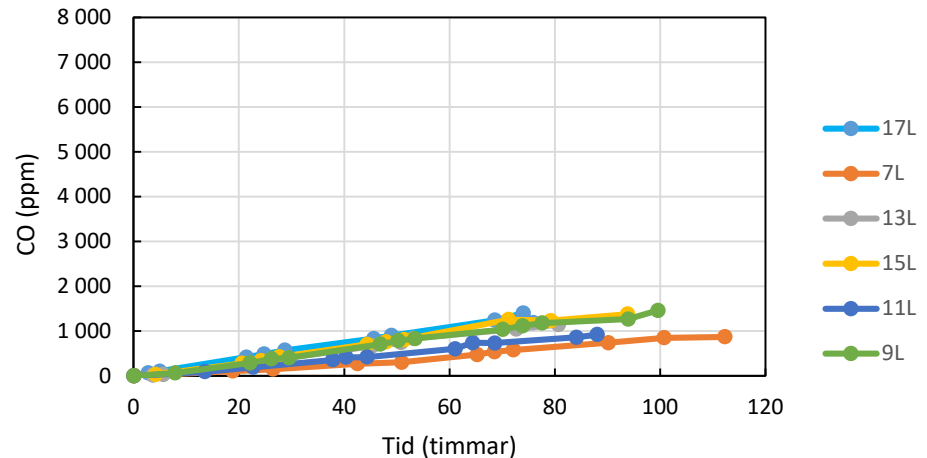


Färska pellets
direkt efter produktion

Nr. 11 avviker:
hög fukthalt + hög andel tall
Kan bero på lägre benägenhet att
absorbbera fukt

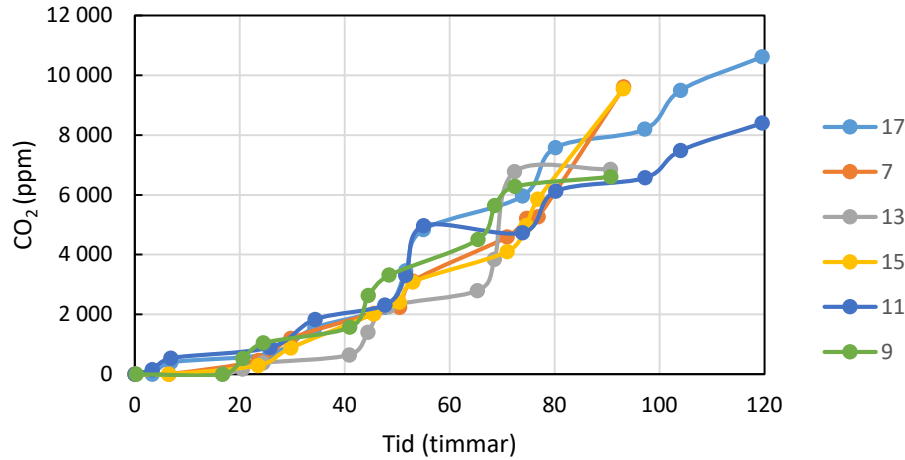
Planlagrade pellets
efter 2 veckor
60-80 % lägre CO
än motsvarande färska pellets

Lagrade pellets



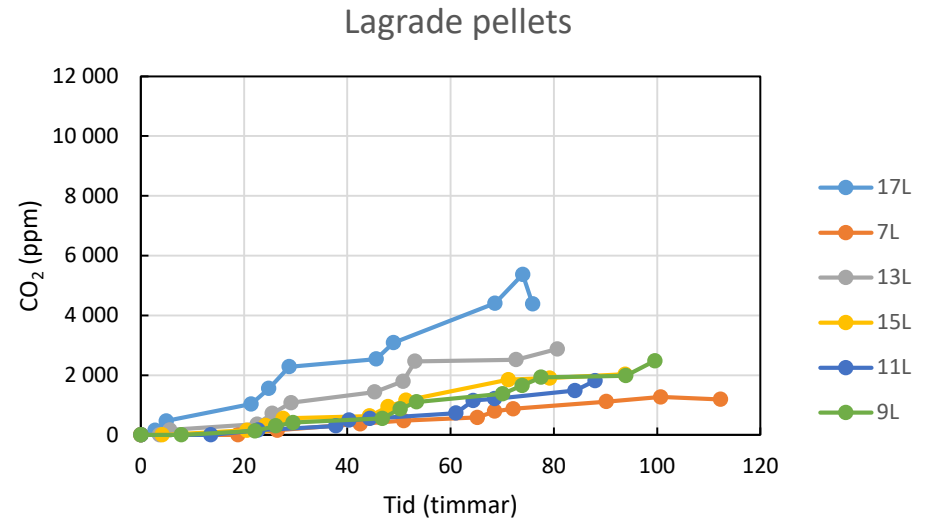
Koldioxid (CO₂) avgasning från nyproducerad och lagrade högar

Färsk pellets



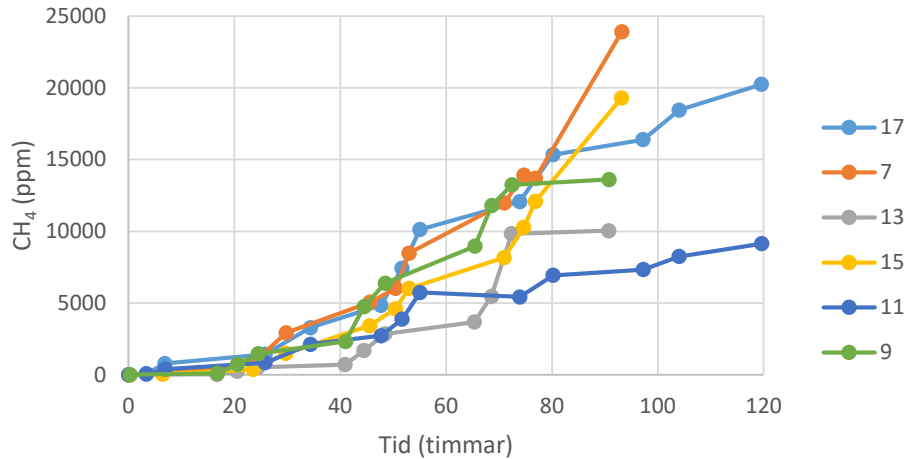
Färsk pellets
direkt efter produktion
Nr. 11 är lägre

Planlagrade pellets
efter 2 veckor



Metan (CH₄) avgasning från nyproducerad och lagrade högar

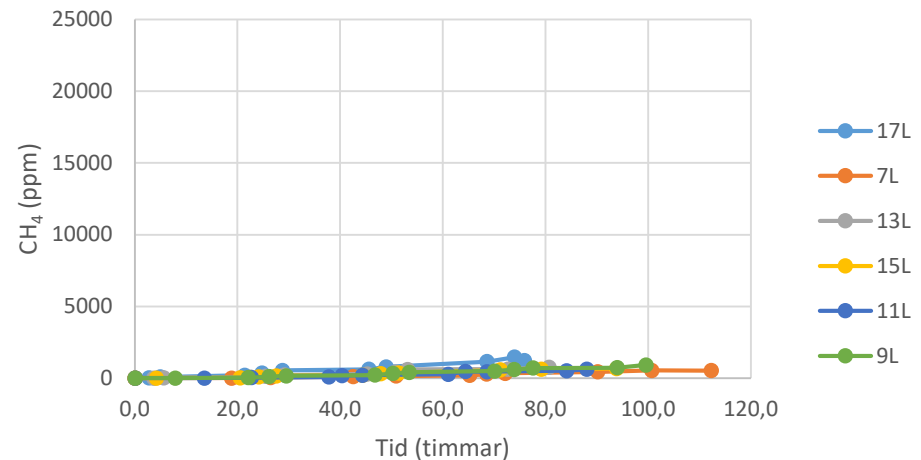
Färska pellets



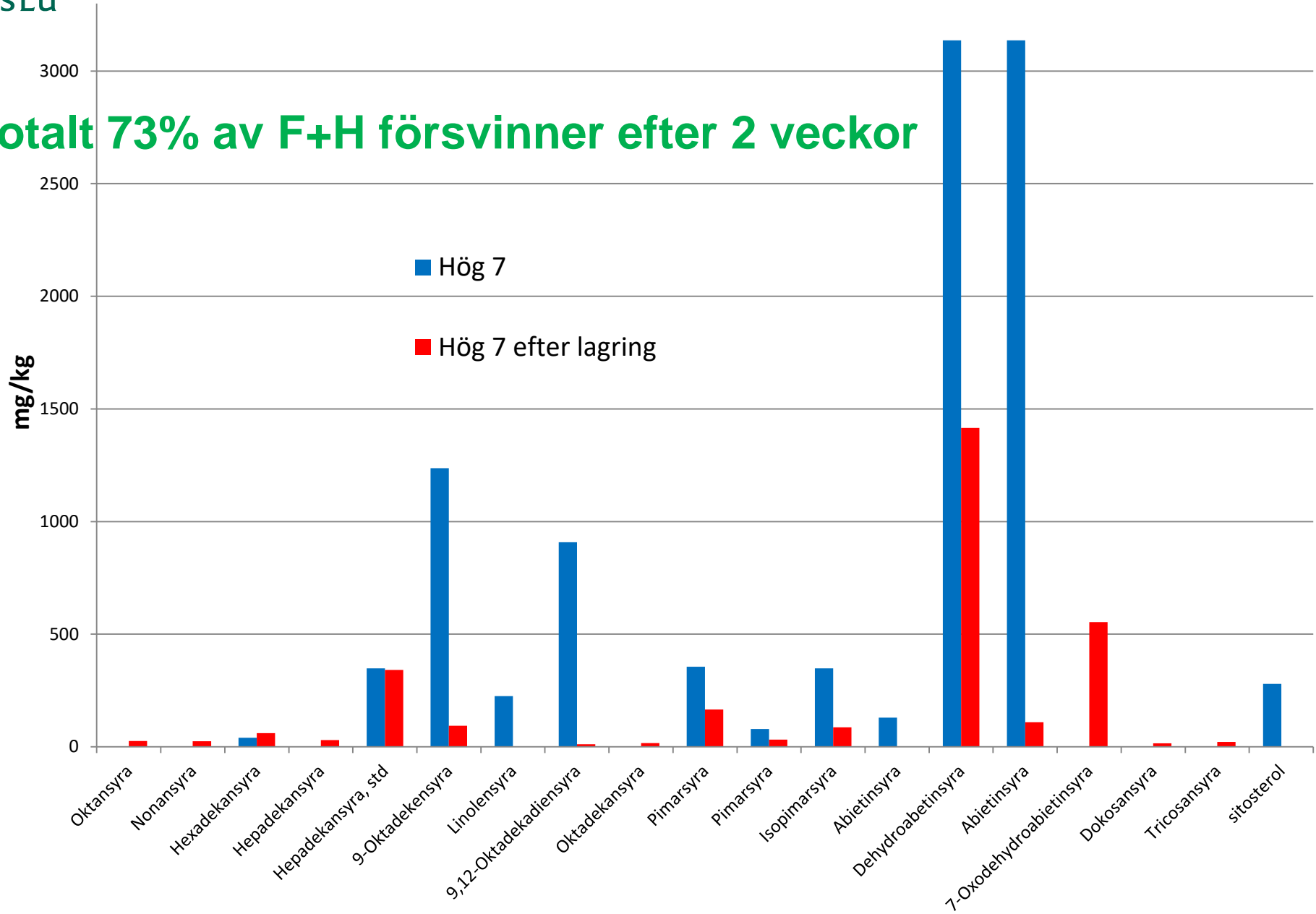
Färska pellets
direkt efter produktion
Nr. 11 är lägre här också

Planlagrade pellets
efter 2 veckor

Lagrade pellets



Totalt 73% av F+H försvinner efter 2 veckor



Slutsatser

- Inget samband mellan **andelen tall** och mängden avgasning.
- Stort skillnad i **avgasning** från **nyproducerad** och **lagrad** pellets.
- Färska pellets från hög 11 (8 % **fukthalt**) visar lägre CO, CO₂ och CH₄ än de övriga. Kan bero på mindre benägenhet för fuktabsorption.
- **Fett/hartssyror** oxideras (minskar totalt ca 73 %) under lagringstiden.
- **Formen på högarna** som pelletarna lagrades i har ringa eller ingen inverkan på pellets kvaliteten.

Fullskaleförsök Ljusne (Stora Enso) september-oktober 2017



Experimentell design

Hög nr	Namn	Tillsatt 0,3 % stärkelse	Önskad pelletsfukthalt	Uppnådd pelletsfukthalt (%)
1	LMC_St	Ja	Låg (4 %)	3.84
2	LMC	Nej	Låg (4 %)	3.11
3	MMC	Nej	Mellan (6 %)	4.34
4	MMC_St	Ja	Mellan (6%)	4.61
5	HMC_St	Ja	Hög (8 %)	6.38
6	HMC	Nej	Hög (8 %)	6.60

6 pelletshögar planlagrades under 4 veckor



De totala CO värden i färska och lagrade pellets samt fukthalt

Hög	Stärkelse	Direkt efter produktion (ppm)	Fukthalt Ny produktion (%)	4 veckor lagrade pellets (ppm)	Fukthalt efter 4 veckor (%)	Fukthalts ändring efter 4 veckor (%)
H1-1	Med	20267	3,87	21794	5,05	1,18
H1-2	Med	32537	3,85	23351	5,59	1,74
H2-1	Utan	26786	3,13	28714	5,35	2,22
H2-2	Utan	28509	3,09	30919	6,47	3,38
H3-1	Utan	22051	4,44	13167	5,41	0,97
H4-2	Med	11830	4,56	6307	5,61	1,05
H5-1	Med	18642	6,40	15847	8,40	2,00
H5-2	Med	28264	6,35	13298	7,44	1,09
H6-1	Utan	27415	6,63	16035	8,34	1,71
H6-2	Utan	28231	6,58	16880	8,37	1,79

Slutsatser

- Låg initial fukthalt av pellets gjorda utan stärkelse (hög 2) visar max. fukt absorption efter 4 veckors lagring.
- CO är hög också både för färska samt lagrade pellets från hög 2, dvs att vid lågfukthalt närvaran av stärkelse har stor betydelse för pellets kvaliteten.
- Pellets med stärkelse visar bättre hållfasthet med mindre smul och lägre CO avgasning.

Pilotskaleförsök Älvdalen (Rindi) 2018 Avvattning



Mängd återstod **lipofila (fettlösliga)** extraktivämnen efter värmebehandling

Syfte: Hur torktemperatur påverkar det kemiska innehållet (extraktivämnen) i sågspån och ev. initiera emissioner från pellets senare

Materialet: spån från Rindi
50 % tall, resten gran, Fukthalt 57 %

Prov	Inv g	Netto g	Netto/inv	Average %	STEDV	RSD
60°C	3,0974	0,0993	3,21	3,21	0,007	0,21
60°C	3,001	0,0961	3,20			
60°C	3,0293	0,0974	3,22			
120°C	3,0149	0,0677	2,25	2,24	0,009	0,39
120°C	3,0106	0,0672	2,23			
120°C	3,0105	0,0671	2,23			
180°C	3,0191	0,0722	2,39	2,40	0,105	4,38
180°C	3,0149	0,0757	2,51			
180°C	3,0157	0,0694	2,30			
220°C	2,9846	0,077	2,58	2,51	0,057	2,27
220°C	3,0073	0,0745	2,48			
220°C	3,0303	0,0753	2,48			

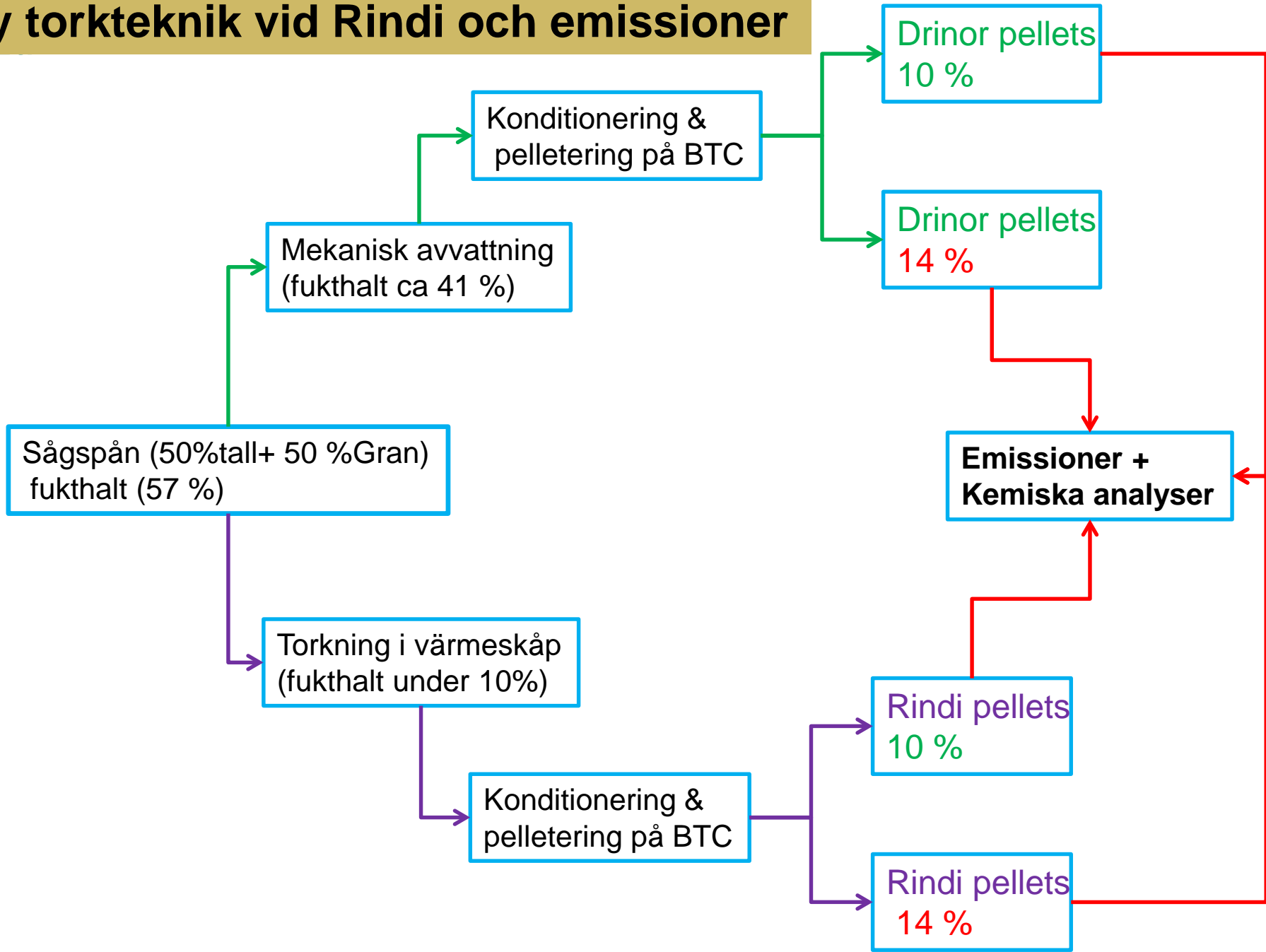
Resultat: Vid temperatur 60 °C bibehålls det mesta av lipofila extraktivämnen, medan vid temperatur över 120 °C försvinner **ca 31 %** av den totala lipofila extraktivämnen

Mängd återstod **hydrofila (vattenlösliga)** extraktivämnen efter värmebehandling Spån från Rindi

Vattenlösliga extraktion					
Vial	Prov	Inv g	Netto g	Netto/inv, %	Average
1	RINDI 60°C	3,0291	0,1632	5,39	5,23
2		3,0057	0,1525	5,07	
3	RINDI 120°C	2,9833	0,1294	4,34	4,36
4		3,0831	0,1354	4,39	
5	RINDI 180°C	2,9879	0,1405	4,70	4,53
6		3,0179	0,1313	4,35	
7	RINDI 220°C	2,9759	0,135	4,54	4,31
8		3,062	0,1249	4,08	

Resultat: Vid temperatur 60 °C bibehålls det mesta av hydrofila extraktivämnen också, medan vid temperatur över 120 °C försviner **ca 17 %** av den totala hydrofila extraktivämnen

Ny torkteknik vid Rindi och emissioner



Total lipofila extraktivämnen Rindi och Drinor

Rindi = spån obehndlat

Drinor = pressad spån från Rindi

prov nummer	Prov	Inv g	Netto g	Netto/inv, %	Average	STDEV	RSD %
1	Drinor 1	2,9351	0,0885	3,02	2,96	0,08	2,80
2	Drinor 1b	3,0157	0,0873	2,89			
3	Drinor 2	2,9537	0,0849	2,87			
4	Drinor 2b	3,0174	0,0886	2,94			
5	Drinor 3	2,9602	0,087	2,94			
6	Drinor 3b	2,9946	0,0858	2,87			
7	Drinor 4	2,9822	0,0917	3,07			
8	Drinor 4b	3,0538	0,0935	3,06			
9	Rindi 1	3,0057	0,0826	2,75	2,54	0,23	9,11
10	Rindi 1b	2,9927	0,0829	2,77			
11	Rindi 2	3,0176	0,0768	2,55			
12	Rindi 2b	3,0225	0,0769	2,54			
13	Rindi 3	3,048	0,0797	2,61			
14	Rindi 3b	2,9819	0,0808	2,71			
15	Rindi 4	2,9808	0,0631	2,12			
16	Rindi 4b	2,9595	0,0676	2,28			

Resultat: Högre andel lipofila extraktivämnen i Drinor (ca 14 %) jf. med Rindi
Tyder på att uppkoncentration av extraktivämnen per gram torrsbstans

Total hydrofila extraktivämnen Rindi och Drinor

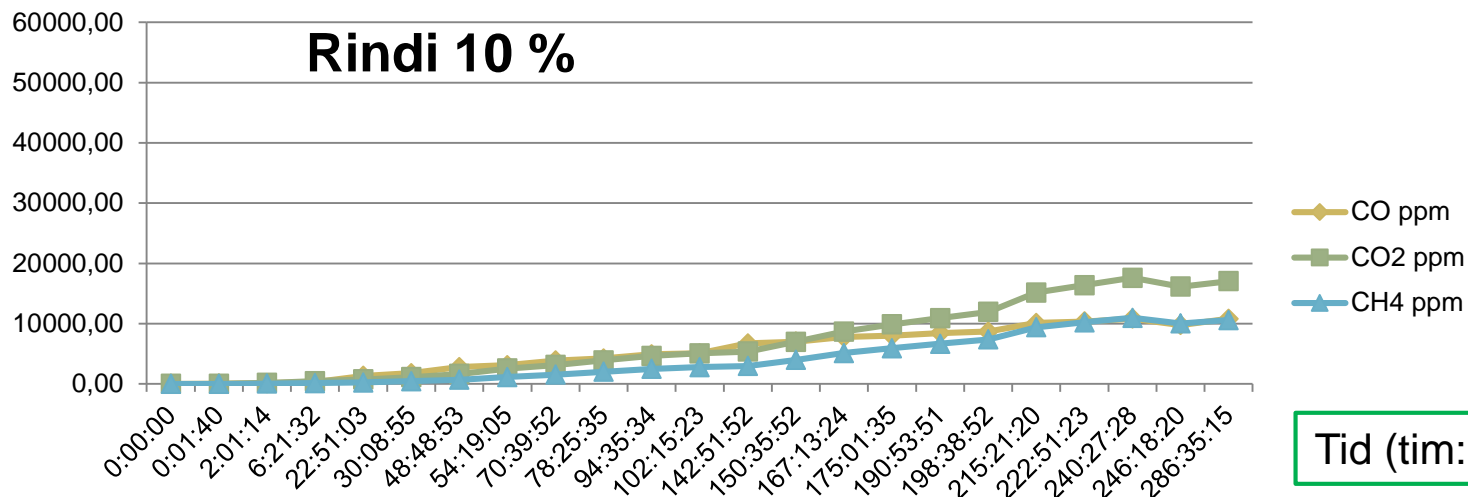
Rindi = spån obehndlat
 Drinor = pressad spån från Rindi

Provnummer	Prov	Inv g	Netto g	Netto/inv, %	Average	STDEV	RSD %
1	Drinor 1	2,9947	0,0986	3,29	3,36	0,57	16,85
2	Drinor 1b	2,9699	0,0918	3,09			
3	Drinor 2	2,9802	0,0991	3,33			
4	Drinor 2b	2,9857	0,0788	2,64			
5	Drinor 3	2,9836	0,1180	3,95			
6	Drinor 3b	3,0325	0,0982	3,24			
7	Drinor 4	2,9542	0,1305	4,42			
8	Drinor 4b	2,9677	0,0877	2,96			
9	Rindi 1	2,9904	0,1720	5,75	5,23	0,41	7,85
10	Rindi 1b	2,9826	0,1492	5,00			
11	Rindi 2	2,9536	0,1636	5,54			
12	Rindi 2b	3,0370	0,1376	4,53			
13	Rindi 3	2,9847	0,1588	5,32			
14	Rindi 3b	3,0350	0,1635	5,39			
15	Rindi 4	2,9792	0,1634	5,48			
16	Rindi 4b	3,0177	0,1453	4,81			

Resultat: Lägre andel hydrofila extraktivämnen i Drinor (ca 36 %) jf. Med Rindi, Det betyder att man pressar ut stor mängd vattenlösliga ämnen i Drinor processen.

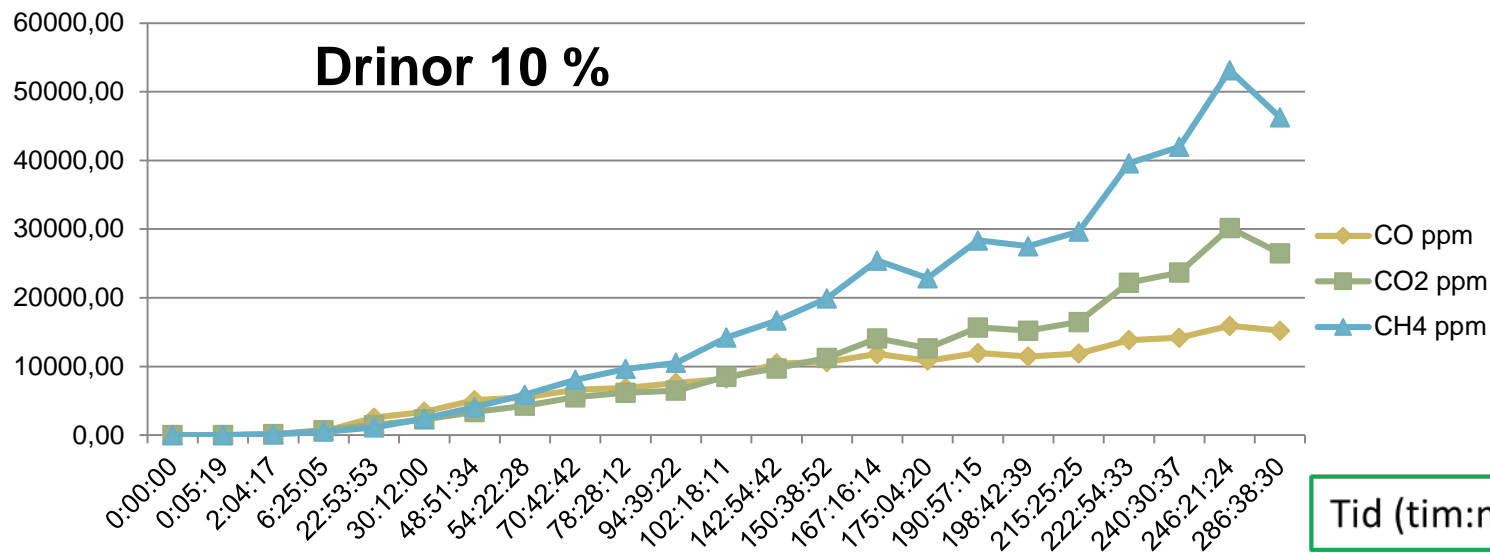
Avgasning från pellets gjorda av spån från Rindi och Drinor (fukthalt ca 10 %)

ppm



Tid (tim:min:sek)

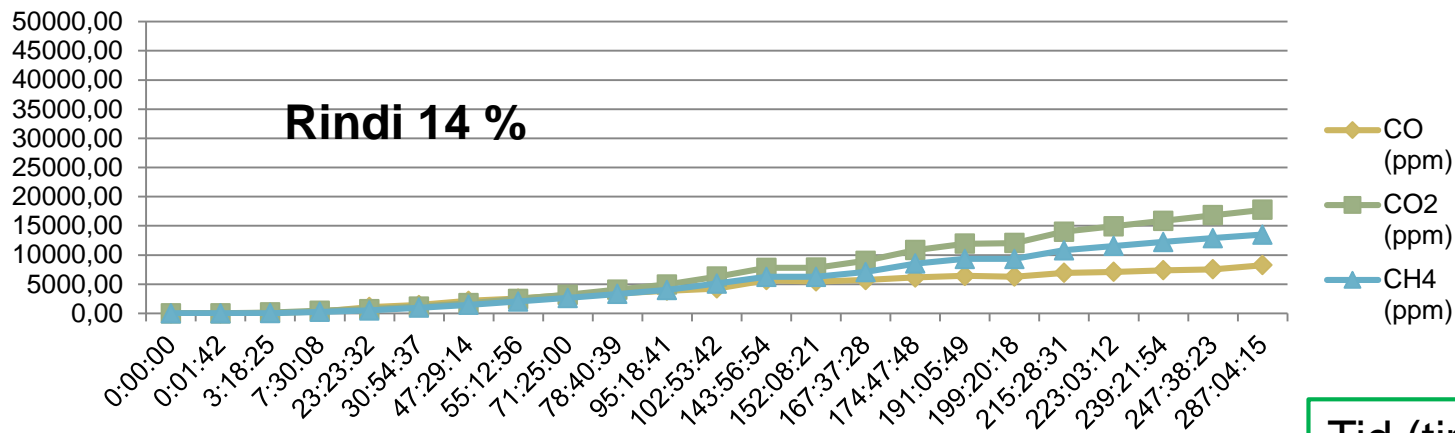
ppm



Tid (tim:min:sek)

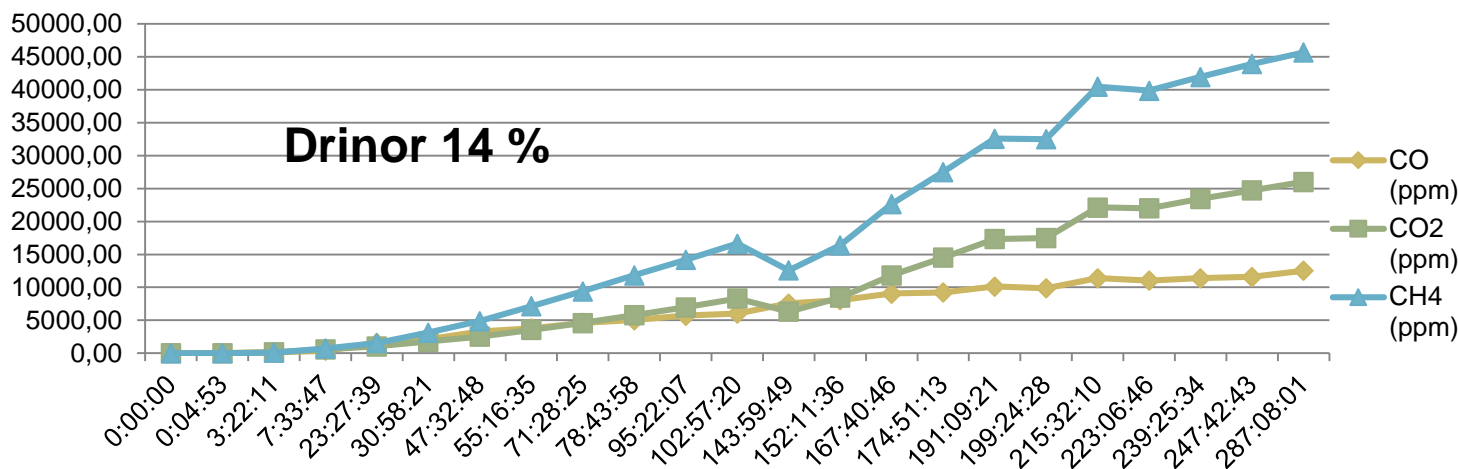
Avgasning från pellets gjorda av spån från Rindi och Drinor (fukthalt ca 14 %)

ppm



Tid (tim:min:Sek)

ppm

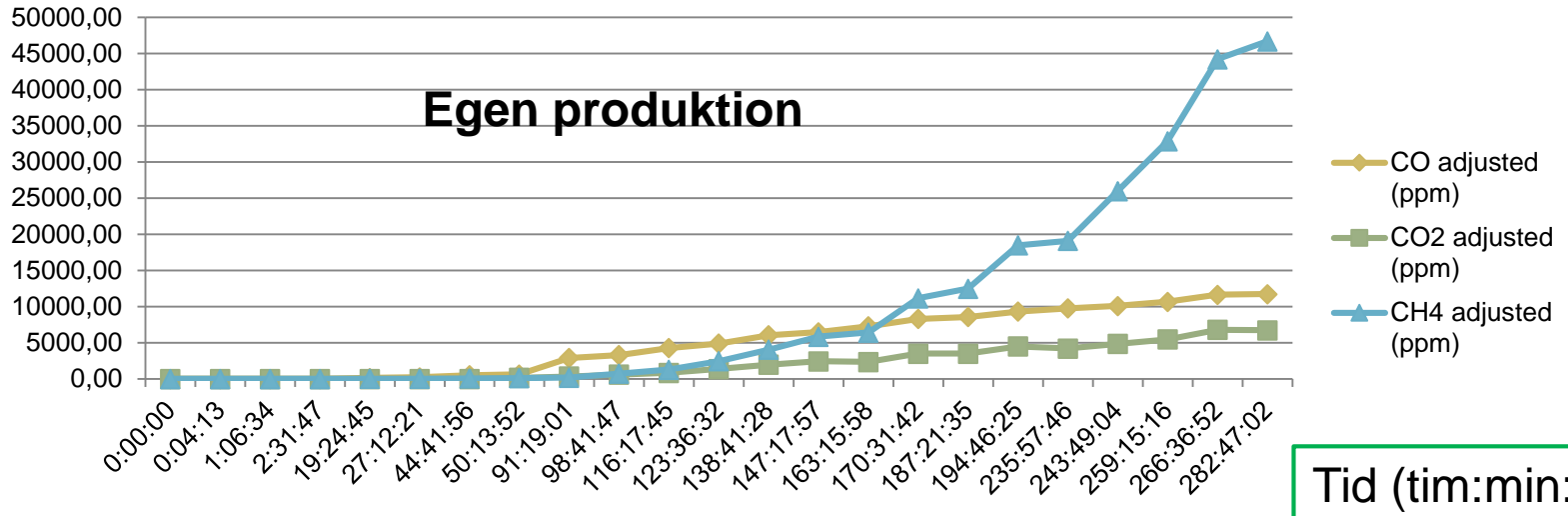


Tid (tim:min:Sek)

Avgasning från pellets gjorda av egen produktion

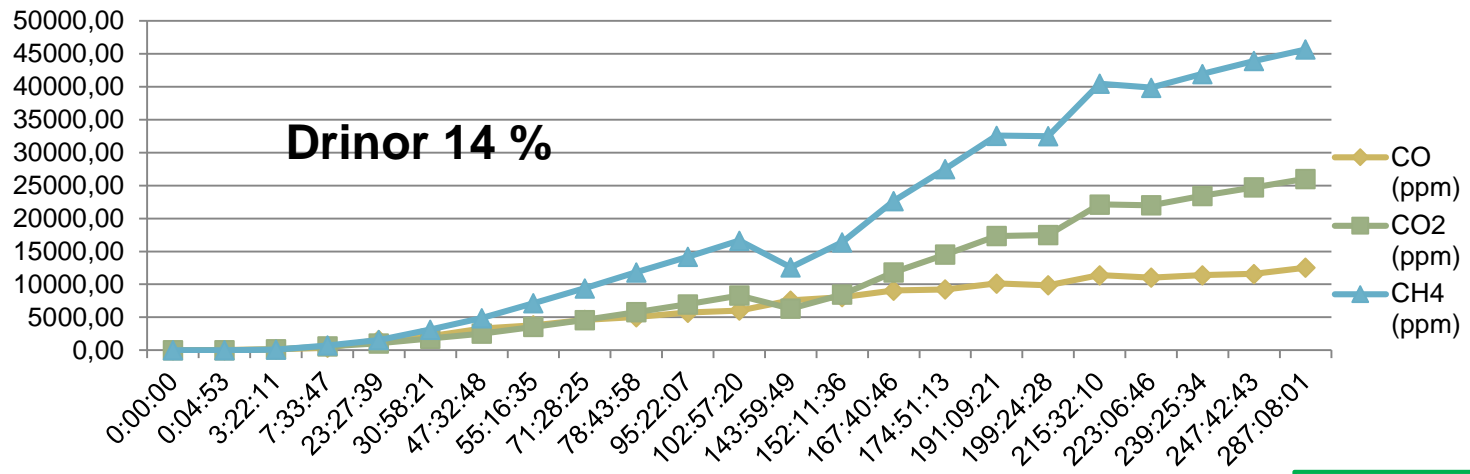
Rindi och drinor 14 % gjord på BTC

ppm



Tid (tim:min:sek)

ppm



Tid (tim:min:sek)

Total avgasning efter 12 dagar (287-290 timmar) lagring i ett slutet system

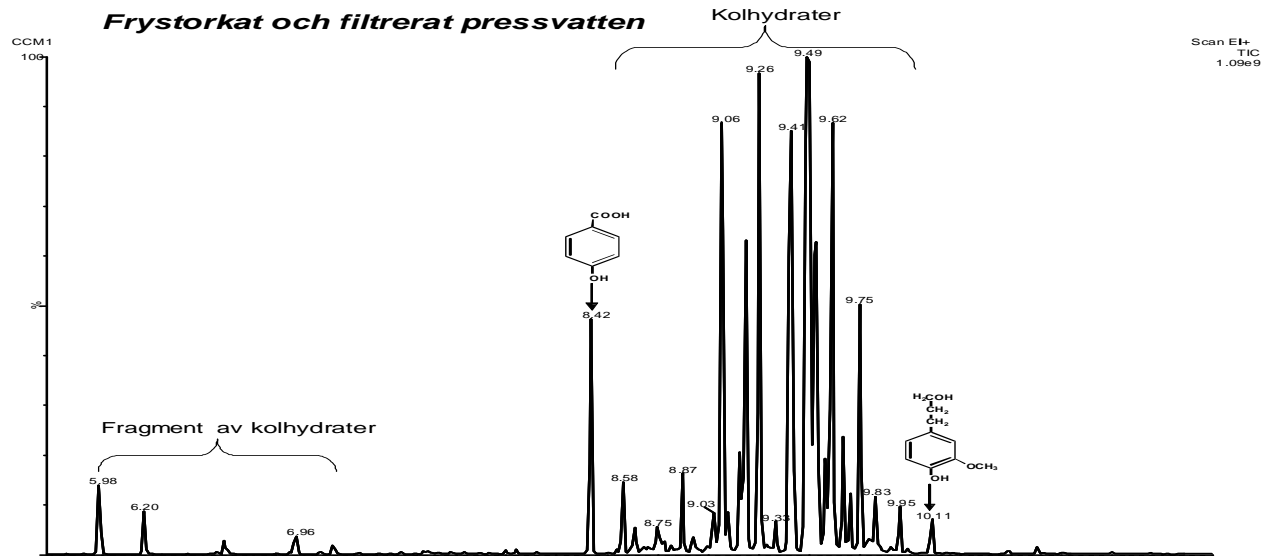
Batch	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₄ (ppm)
Rindi 10%	10812	17030	10590
Drinor 10%	15218	26495	46283
Rindi 14%	8257	17758	13497
Drinor 14%	12543	26015	45674
Rindi egen produktion	12860	8189	59550

Resultat:

- Drinor 10 % avge ca 29 % mer CO än Rindi 10 %
- Drinor 14 % avge ca 34 % mer CO än Rindi 10 %
- Drinor 10 % avge ca 36 % mer CO₂ än Rindi 10 %
- Drinor 14 % avge ca 32 % mer CO₂ än Rindi 10 %
- Drinor 10 % avge ca 77 % mer CH₄ än Rindi 10 %
- Drinor 14 % avge ca 70 % mer CH₄ än Rindi 10 %

Tidigare analys av pressvatten från Inventia (GC-MS pyrolyys)

- Vattenlöslig hemicellulosa, samt mono- och disackarider.
- Pyrolytisk nedbrytning av mindre mängd lignin
- **OBS! analyserna gjorda på annan råvara**



Terpener, enkla vattenlösliga syror och fria fettsyror

Tabell 1. Sammanställning av utförda analyser

	R160950_01	Analys
Metanol (mg/L)	10	GC-FID
a-pinen (mg/kg)	<0.1	GC-FID
B-pinen (mg/kg)	<0.1	GC-FID
3-careen (mg/kg)	<0.1	GC-FID
Limonen (mg/kg)	<0.1	GC-FID
Tot monoterpener (mg/kg)	<0.1	GC-FID
Tot sesquiterpenoider (mg/kg)	<1	GC-FID
Tot diterpenoider (mg/kg)	<1	GC-FID
Myrsyra (mg/L)	70	HPLC
Ättiksyra (mg/L)	920	HPLC
Etanol (mg/L)	<50	HPLC
Propionsyra (mg/L)	340	HPLC
Tot fett- och hartssyror (mg/kg)	6	GC-MS
pH	3.0	-

OBS! 6 µg/g

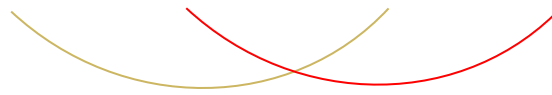
OBS! analyserna gjorda på annan råvara

Mängd olika fett/hartssyror i pellets ($\mu\text{g/g}$)

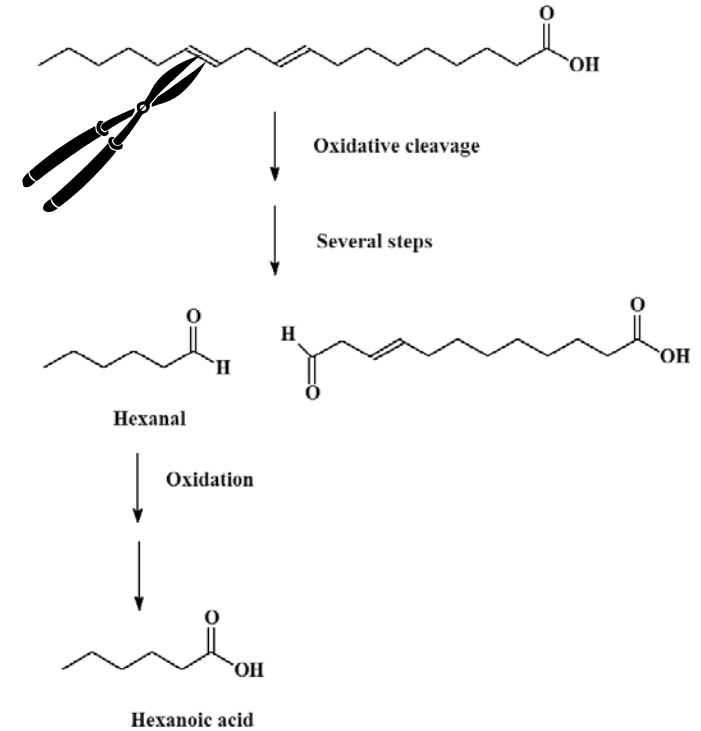
Nummer	Fett/hartser	Drinor 10	Drinor 14	Rindi10	Rindi14	Rindi egen produktion
1	Oktansyra	10	6	5	13	0
2	Nonansyra	11	7	7	8	0
3	Hexadekansyra	0	0	0	6	0
4	Hexadekansyra	28	22	33	36	28
5	Hepadekansyra	11	10	15	13	14
6	9-Oktadekansyra	73	154	161	208	638
7	9,12-Oktadekadiensyra	0	13	5	11	553
8	Oktadekansyra	0	0	0	8	9
9	Pimarsyra	51	56	74	12	29
10	Isopimarsyra	23	20	31	31	104
11	2-Undecenoic acid	0	0	0	13	10
12	Dehydroabetinsyra	256	315	337	410	702
13	Abietinsyra	30	38	39	57	283
14	7-Oxodehydroabetinsyra	119	115	79	94	18
	Summan	612	756	786	934	2672

Autoxidation av fettsyror

Nummer	Fett/hartser	Drinor 10	Drinor 14	Rindi10	Rindi14
6	9-Oktadekensyra	73	154	161	208
	Summan	612	756	786	934



Minskar



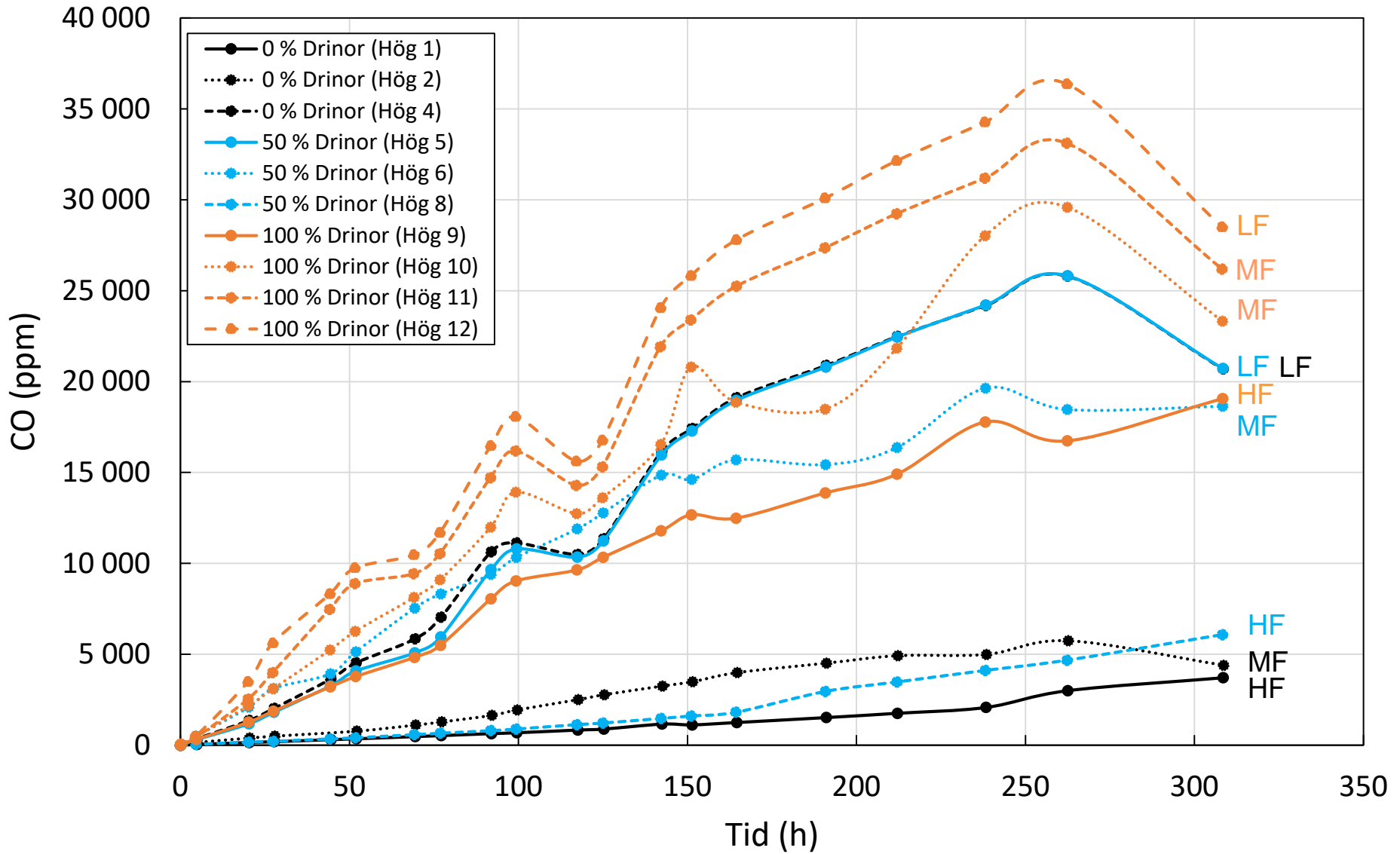
Fullskaleförsök Älvdalen (Rindi) maj 2018



Försöksupplägg

Hög Nr	Namn	Material, färskt tallspån	Fukthalt pellets
01	100R8	100 % obehandlat	Hög (8 %)
02	100R6A	100 % obehandlat	Mellan (6 %)
03	100R6B	100 % obehandlat	Mellan (6 %)
04	100R4	100 % obehandlat	Låg (4 %)
05	50R50D4	50 % Drinorbehandlat/ 50 % obehandlat	Låg (4 %)
06	50R50D6A	50 % Drinorbehandlat/ 50 % obehandlat	Mellan (6 %)
07	50R50D6B	50 % Drinorbehandlat/ 50 % obehandlat	Mellan (6 %)
08	50R50D8	50 % Drinorbehandlat/ 50 % obehandlat	Hög (8 %)
09	100D8	100 % Drinorbehandlat	Hög (8 %)
10	100D6A	100 % Drinorbehandlat	Mellan (6 %)
11	100D6B	100 % Drinorbehandlat	Mellan (6 %)
12	100D4	100 % Drinorbehandlat	Låg (4 %)

CO avgasning under 13 dagar



Gasmätarens tekniska specifikationer

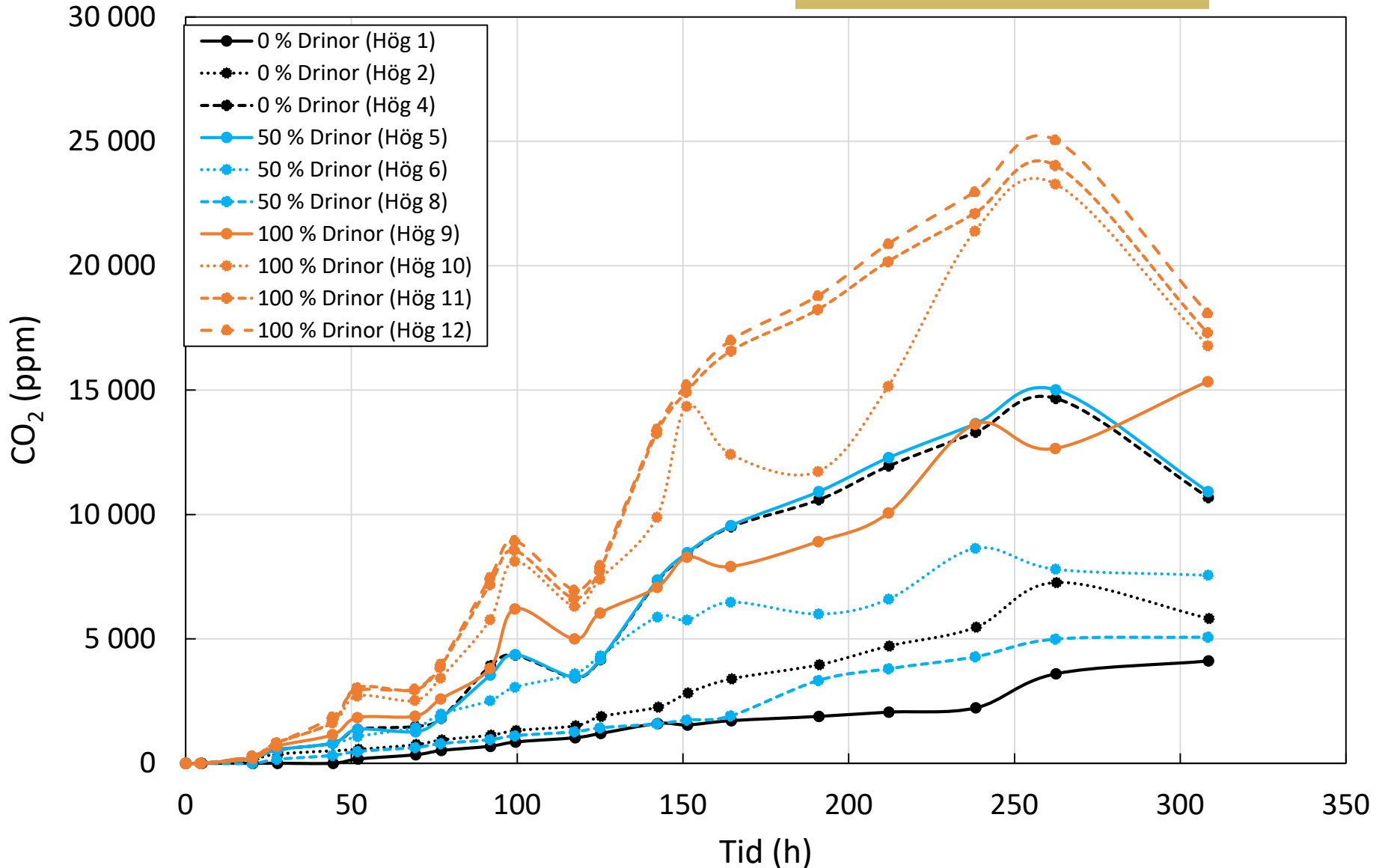


Technical characteristics of the selected gas analyzer, ECOM JK2N

Parameter	Range (%)	Range (ppm)
O ₂	0-21	0-210000
CO	0-6	0-63000
CO ₂	0-25	0-250000
CH ₄	0-4	0-40000

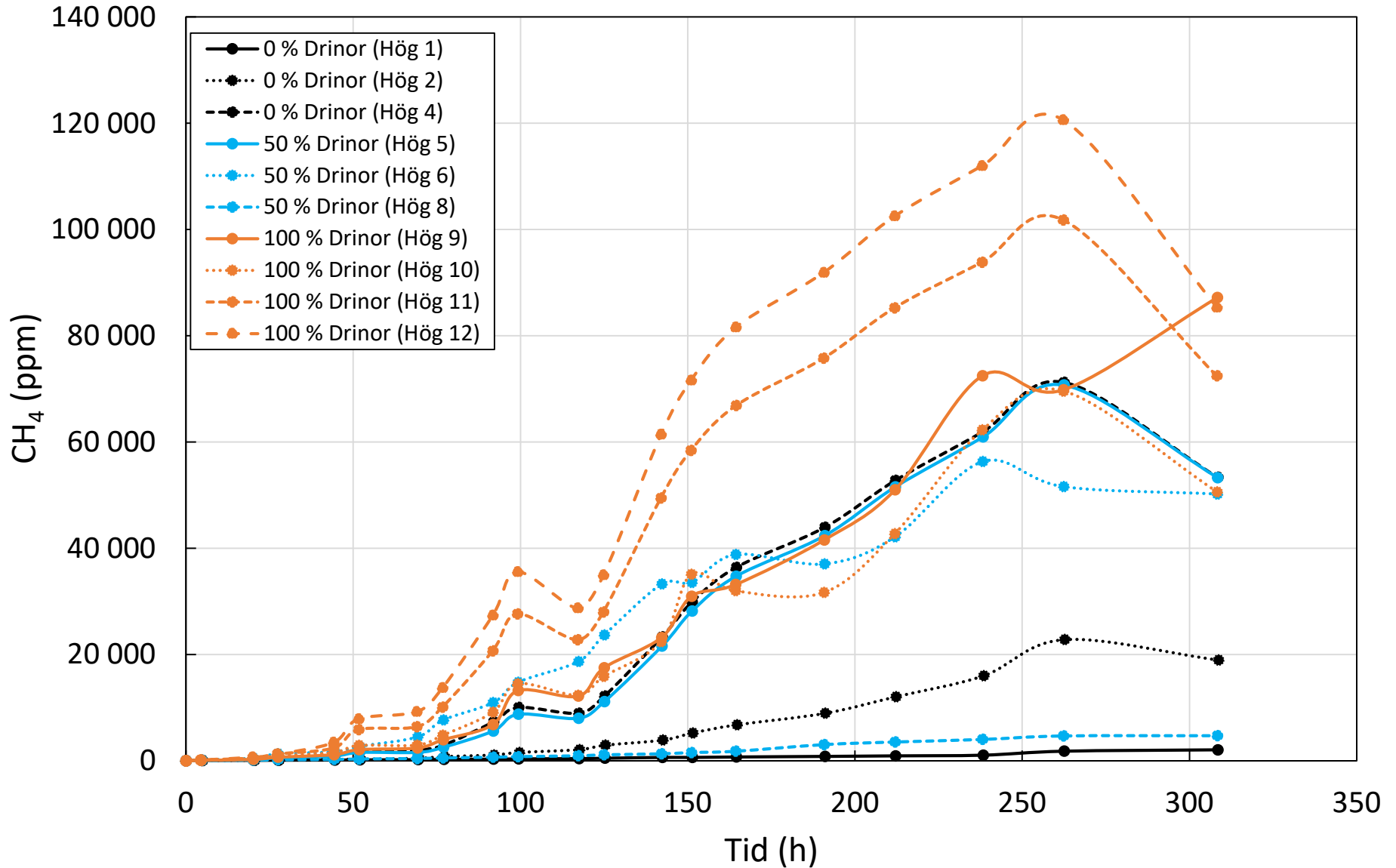
CO₂ avgasning under 13 dagar

Samma utseende och ordning som för CO

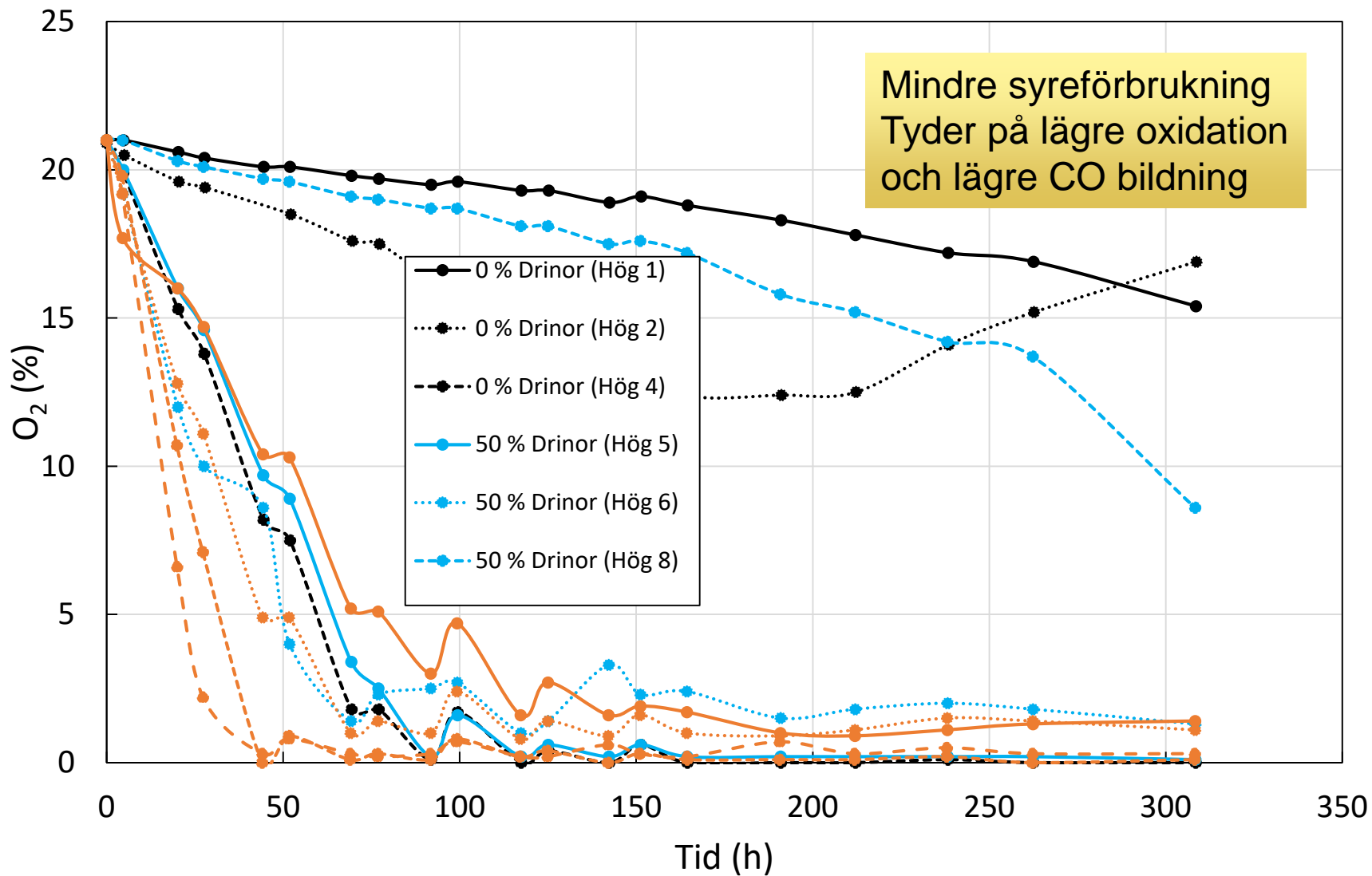


CH₄ avgasning under 13 dagar

Nästan samma mönster



Syrekonsumtion under 13 dagar



Fett och hartser i hög 2 och 10

		Hög 2	Hög 10
nummer	Substans	mängd (ug/g)	mängd (ug/g)
1	Oktansyra	0	34
2	Hexadekansyra	0	74
3	Hepadekansyra	48	0
4	Hepadekansyra, std	352	348
5	9-Oktadekensäyra	66	3356
6	Linolensyra	1087	233
7	9,12-Oktadekadiensyra	6656	1244
8	Pimarsyra	1346	721
9	Isopimarsyra	584	245
10	Abietinsyra	0	189
11	Dehydroabetinsyra	8626	5069
12	Abietinsyra	3135	0
13	7-Oxodehydroabetinsyra	0	122
	Summa	21548	11288

Slutsatser

- Obehandlat pellets avger minst avgasning
- Behandlat pellets med låg fukthalt avger mest gaser
- Låg fukthalt avger mest CO, CO₂, CH₄
- Hög fukthalt avger minst CO, CO₂, CH₄
- Mindre syre förbrukning vid hög 1, 2 tyder på lägre oxidation och lägre CO bildning för obehandlat pelletshögar, dvs högre fett/hartser i hög 2 jmf. hög10



Sveriges lantbruksuniversitet
Swedish University of Agricultural Sciences

Pelletering av fettfri (lågfett) sågspån

Lagringsegenskaper?

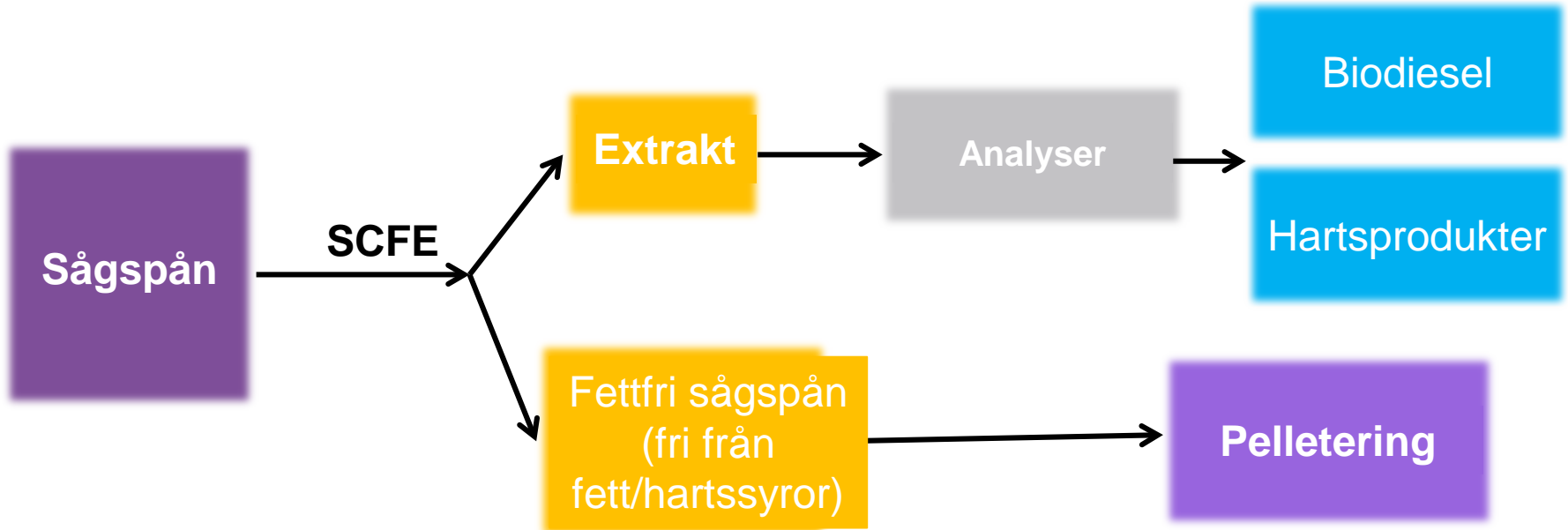
Hypotes

Om fett/hartssyror är orsaken till avgasning av VOC och permanenta gaser (CO , CO_2 och CH_4), så borde pellets gjorda av extraktivfri (fettfri) sågspån bete sig annorlunda än pellets gjorda av normal sågspån med avseende på avgasning.

Superkritisk CO₂ extraktion (SCFE)

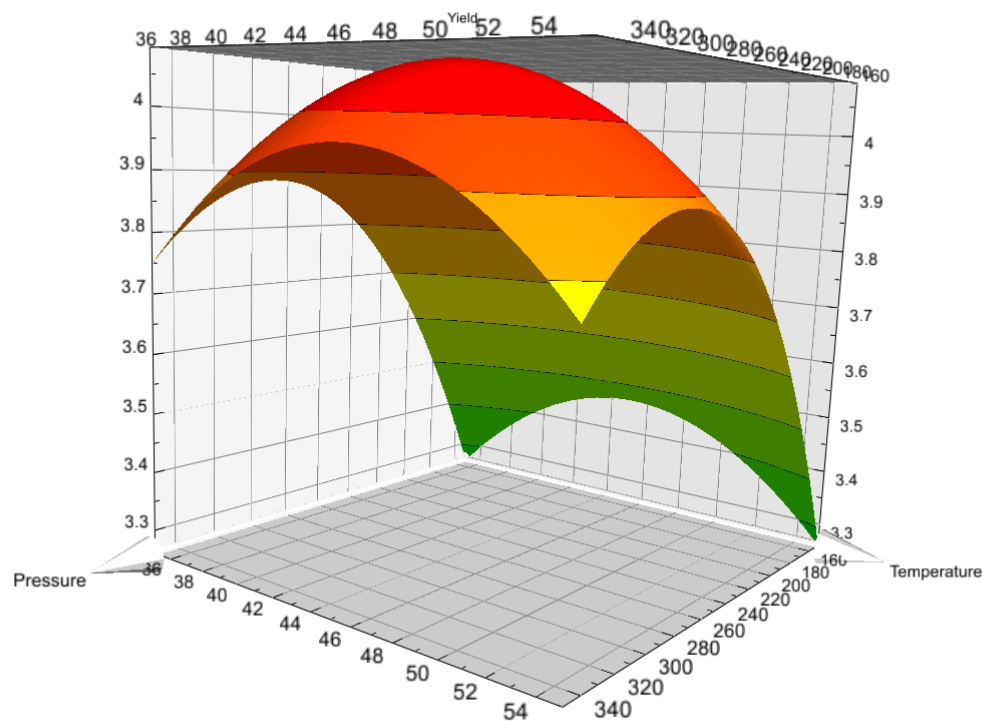


Superkritisk CO₂ extraktion (SCFE)



Superkritisk CO₂ extraktion

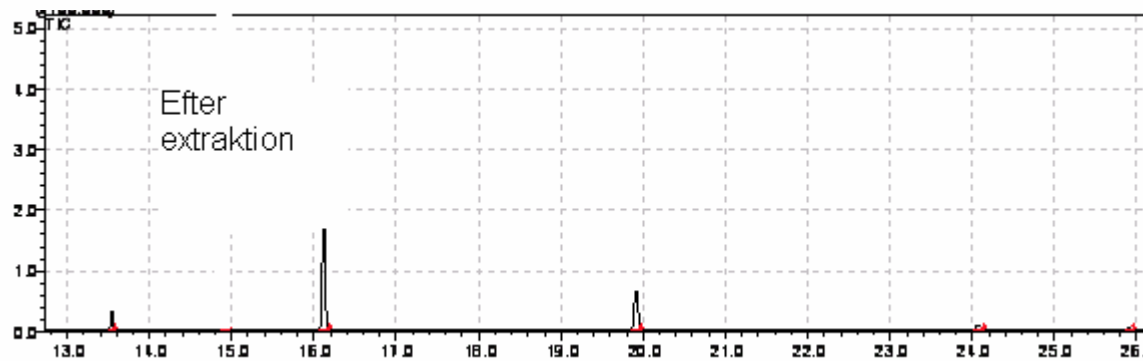
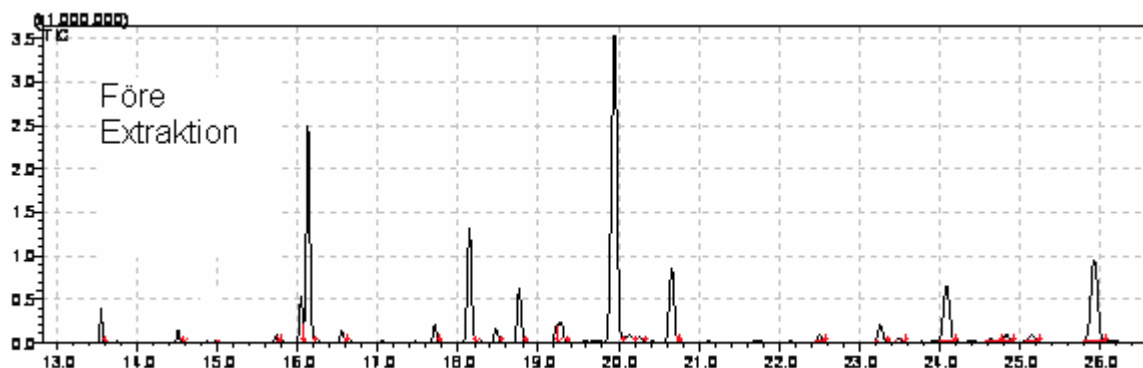
Investigation: York no ethanol (PLS, comp.=2)
Contour Plot



Kontur plot visar scCO₂ optimala temperatur och tryck förhållanden vid olika extraktions utbyte

Superkritisk CO₂ extraktion

- Superkritisk koldioxid kan extrahera bort merparten av extraktivämenen pelletsråvara → minskade emissioner

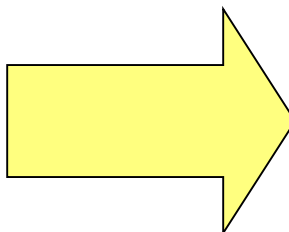


Varje topp visar en typ av fett och hartssyra analyserad med masspektrometri och man kan se att nästan allt är borta.

Supercritical CO₂ extraction of fatty/resin acids



Green alternative Supercritical Fluid Extraction (SFE) (ca 50-100 g)



Pilot scale (SFE)
(ca 2X1000 g)



Industrial scale

Pellets produktionsutrustning

Using a ring die
(press channel
specifics:
diameter = 6mm,
length = 30mm)
after prior
conditioning the
raw material to a
water content of
12-16%.



Pilot-scale pellet press as installed at the DBFZ in Leipzig, Germany. Photos give a) full view on pellet press, b) a close-up of the ring die and c) a close-up showing the rollers that press the raw material through the die

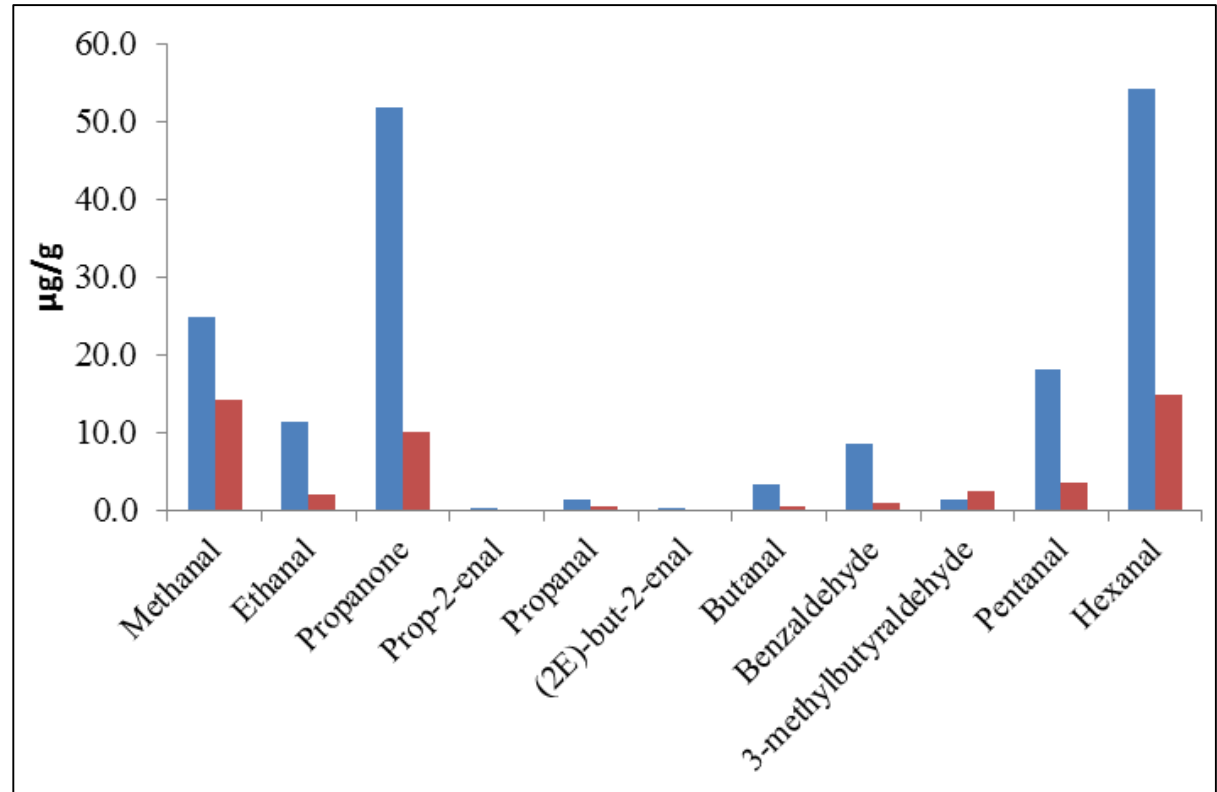
Sammansättning av fett och hartssyror i sågspån

Compounds	Reference sawdust µg g ⁻¹ RSD%	scCO ₂ extracted sawdust µg g ⁻¹ (RSD%)	Extraction efficiency (%)
Saturated fatty acids	520 (2)	84 (3)	84
Unsaturated fatty acids	1968 (3)	959 (3)	51
Total fatty acid	2488 (2)	1043 (3)	58
Total resin acids	7206 (3)	520 (4)	93
Total	9694 (3)	1594 (3)	84

(Average of 3 replicate analyses, RSD% given as RSD% of the mean.)

Emissions of aldehydes and ketones during storage of pellets. 48 hrs and 60 °C

From scCO₂-extracted sawdust total aldehydes/ketones 51 µg/g (n=6) as compared to the reference pellets that emit 174 µg/g (n=3), i.e. **71 % lower** aldehydes/ketones



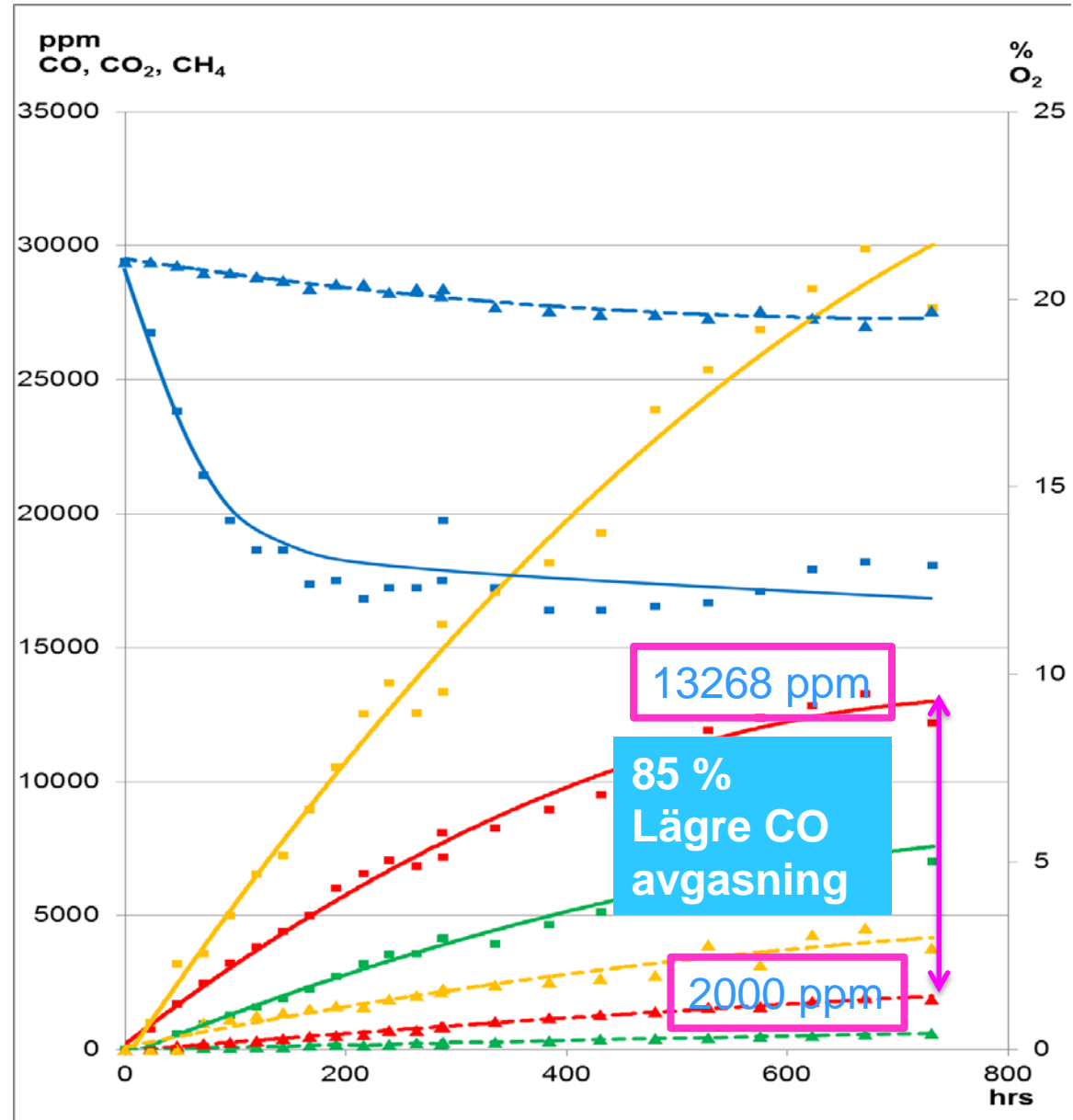
Blue=Reference pellets,

Red=Pellets from scCO₂ extracted sawdust

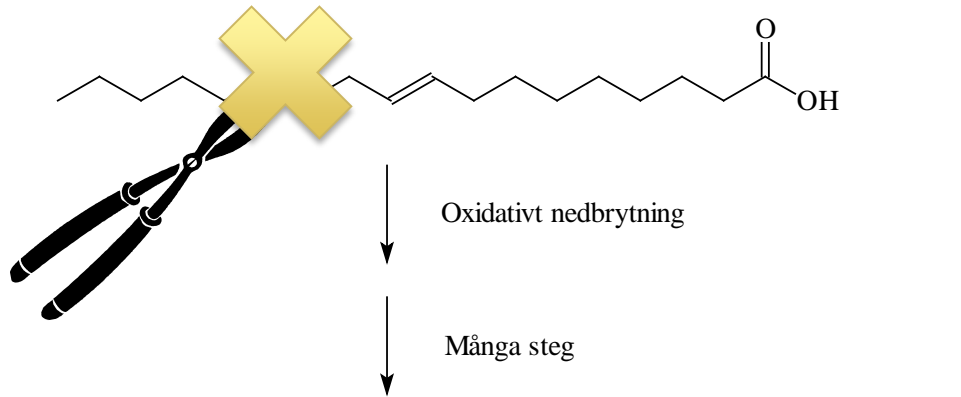
Concentration of CO, CO₂, CH₄ and O₂ measured during off-gassing experiment

SFE-extracted and Non-extracted pellets (reference), 30 days storage in 19 L test cylinder at 23 °C.

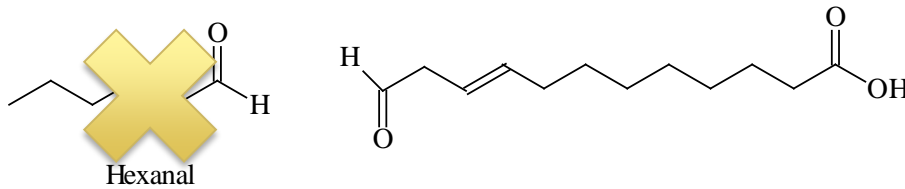
Dotted line: - - - ▲ -
 - - Super Critical Fluid extracted pellets, **Batch 32**. Solid line: _____
 ■ _____ Reference pellets (not extracted), **Batch 33**. ■ ▲ = O₂, ■ ▲ = CO₂, ■ ▲ = CO, ■ ▲ = CH₄.



Oxidation av fettsyror



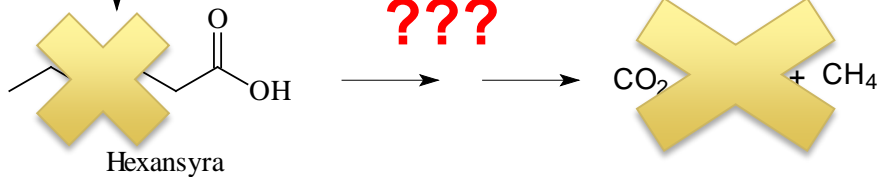
Stark lukt



Oxidation

Många steg

Stark lukt



Luktlös, brandfarlig

Svar: JA

Attard, T.M., Arshadi, M., Nilsson, C., Budarin, V.L., Valencia-Reyes, E., Clark, J.H. *et al.* 2016 Impact of supercritical extraction on solid fuel wood pellet properties and off-gassing during storage. *Green Chemistry*, **18**, 2682-2690.

Påverkas pelletskvaliteten?

Sågspån	Pellets	Pellets	Pellets	Pellets	Pellets	Pellets
	Densitet (g/cm ⁻³)	Bulk densitet (kg/m ⁻³)	Värmevärde (MJ/kg TS)	Värmevärde (kWh /kg TS)	Hållfasthet (%)	Fukthalt (%)
Extraherad	1.2	666	20.19	5.6083	89.6	7.85
Referens	1.1	591	20.44	5.6777	95.4	9.89
Extraktet	-	-	32.59	9.0527	-	

Extrakt utbyte = 2.3 % varav fett+hartser = 1.2 %

1 MJ = 0.277 kWh

Våt pellets (92% TS) = 4.9 kWh /kg (källa: Laxåpellets)

Torrt pellets (100%TS) = 5.326 kWh/kg

Energiförlusten i pellets gjord av extraktivfri spån = 0.0694 kWh/kg
(1.2 % lägre energi innehåll än vanlig pellets)

Ca 1 % fett/hartser = ca 1 % energiinnehåll

Vid lagring av pellets minskar fett/hartser

12 miljoner ton pellets producerades 2013 i Europa. Vid extraktionsutbyte: 1 % fett och hartser från sågspån:

En potential på cirka 120 000 ton extrakt kan vara tillgänglig per år för att producera värdefulla kemikalier eller flytande bränslen.

Pris råtallolja är cirka 5000 kr / ton

Priset för ren tallolja är cirka 15000 kr / ton

Totalt 1,8 miljarder kr

Ca 180 miljoner kr för svensk del.

Avgasning av CO och hälsorisken

- 35 ppm i 8 timmar, dvs maximal tillåten exponering på en arbetsplats under 8 timmar
- 200 ppm i 2-3 timmar, ger mild huvudvärk, yrsel.
- 400 ppm i 1-2 timmar, huvudvärk, hot för livet efter 3 timmar.
- 800 ppm i 45 minuter, medvetslöshet inom två timmar, dödsfall inom 2-3 timmar.
- 1600 ppm i 20 minuter, dödsfall inom 1 timme.
- 12800 ppm i 1-3 minuter, dödsfall.

Avgasning av CO₂ och hälsorisken

- Utomhus brukar en normal koldioxid koncentration ligga på mellan 350 och 400 ppm och inomhus ca 600 ppm
- 5000 ppm i 8 timmar, ersätts syre i vårt blod.
- Över **30000 ppm (dvs 3%)**, huvudvärk, yrsel, dåsighet, snabb andning och **dödsfall**