

# Reduktion av kväveoxider på biokol

Kent Davidsson och Sara Janhäll  
RISE Research Institutes of Sweden

Stiftelsen Åforsk  
projekt 19-354

## Summary

The reduction of nitrogen oxides on biochar is studied by letting 5 l/min of argon with 300 ppm NO – here representing nitrogen oxides – pass a bed of biochar. The temperature of the bed is raised from 350 to 850 °C, and the concentration of NO is measured downstream of the bed. Varied parameters are a) pyrolysis temperature, which is the temperature at which the biochar was produced, b) the content of potassium, calcium and iron, and c) the process by which the biochar was produced. The most important parameter for the reduction of nitrogen oxides is the bed temperature. The reduction is 25 % already at 350 °C but it increases to over 90 and in some cases 100 % at 850 °C. The pyrolysis temperature has limited effect on the reduction, but lower pyrolysis temperature gives clearly higher reduction of nitrogen oxides. Also, the concentration of metal ions has a limited but clear effect. Potassium has a negative effect whereas calcium and iron have positive effects on the nitrogen oxide reduction. The process by which the biochar was formed also has a limited effect on the reduction, but flame combustion and steam activation produce more efficient biochars than pyrolysis in inert atmosphere. In summary, the efficiency of the biochar to reduce nitrogen oxides can be affected by the pyrolysis temperature, metal ion concentration, and production process, but the most important parameter is the reduction temperature. The reduction is so efficient that there is a great potential to adjust temperature and biochar bed height to obtain a given reduction.

## Sammanfattning

Reduktion av kväveoxider på biokol studeras genom att 5 l/min av argon med 300 ppm NO – som här representerar kväveoxider – strömmas genom en bädd av biokol. Bäddtemperaturen höjs från 350 till 850 °C och koncentrationen av NO mäts nedströms bädden. Parametrar som varierar är pyrolystemperaturen som är den temperatur som biokolet producerats vid, biokolets innehåll av kalium, kalcium och järn samt den process genom vilken biokolet producerats. Den viktigaste parametern för reduktionen av kväveoxider är bäddtemperaturen. Andelen kväveoxider som reduceras är redan vid 350 °C ca 25 % men den ökar till över 90 och ibland 100 % vid 850 °C. Pyrolystemperaturen har begränsad betydelse för reduktionen av kväveoxider men det är ändå tydligt att de reduceras effektivare på biokol med lägre pyrolystemperatur. Även innehållet av metalljoner i biokolet har begränsad men tydlig effekt. Kalium har negativ inverkan på reduktionsförmågan medan kalcium och järn har positiv effekt. Biokolets tillverkningsprocess har begränsad betydelse men det är ändå tydligt att pyrolyserat biokol har sämre reduktionsförmåga än biokol tillverkat genom flammförbränning och aktiverat biokol. Sammanfattningsvis kan alltså biokolets reducerande förmåga påverkas genom pyrolystemperaturen, metallinnehåll och tillverkningsprocess men den viktigaste parametern är bäddtemperaturen. Reduktionen är så effektiv att det finns stor potential att anpassa temperatur och bäddhöjd för att uppnå en given reduktion.

## Innehåll

Summary .....	2
Sammanfattning.....	2
Inledning.....	4
Bakgrund.....	4
Framtida bränslen och reglering av kväveoxidutsläpp .....	4
Litteratur om NO <sub>x</sub> .....	4
Mål.....	6
Övergripande.....	6
Specifikt.....	6
Genomförande .....	6
Tillverkning av biokol.....	6
Råvara .....	6
Pyrolys och annan preparering.....	7
Reduktion av NO med biokol.....	8
NO, NO <sub>2</sub> och NO <sub>x</sub> .....	10
Resultat .....	10
Övergripande.....	10
Högsta reduktionstemperatur .....	11
Pyrolystemperaturen.....	11
Metalljoner .....	12
Kalium .....	12
Kalcium.....	13
Järn.....	14
Omvandlingstekniker.....	14
Diskussion.....	15
Övergripande.....	15
Högsta reduktionstemperatur .....	15
Pyrolystemperaturen.....	16
Metalljoner .....	16
Omvandlingstekniker.....	16
Slutsatser .....	16
Referenser .....	17

# Inledning

## Bakgrund

Kväveoxider är föreningar av kväve och syre: NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> och N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> och några till. Vid förbränning bildas kväveoxider varav NO och NO<sub>2</sub> helt dominerar. Dessa har därför fått ett särskilt namn: NO<sub>x</sub>. NO<sub>x</sub> är alltså summan av NO och NO<sub>2</sub>, och oftast utgör NO mer än 90 % av NO<sub>x</sub>. Ett övergripande motiv till att studera bildning av NO<sub>x</sub> och reduktionen därav är att utsläpp av NO<sub>x</sub> utgör ett miljöproblem. Det bidrar till förurning genom bildning av salpetersyra, och till fotokemisk smog som innebär att marknära ozon bildas, vilket i sin tur är skadligt för andningsorganen. Typiska källor för bildning av NO<sub>x</sub> är flygmotorer, kraftvärme och framför allt förbränningsmotorer i fordon.

## Framtida bränslen och reglering av kväveoxidutsläpp

Den europeiska teknikplattformen för förnybar uppvärmning och kylning (RHC, Renewable Heating and Cooling) har angivit att uppvärmning utgör en stor del av Europas energianvändning.[1] Nästan 50 % av all energiomsättning i Europa syftar till uppvärmning eller kylning, och ca 75 % av denna energi kommer från fossila källor. Eftersom detta inte är förenligt med EU:s mål pekas biomassa ut som en möjlig ersättare av fossila källor. Bland andra mål märks att öka bränsleflexibiliteten med särskilt fokus på biomassa i avfall, och att minska utsläppen med 50% från större anläggningar.[2] Det finns alltså en strävan att använda ny bioråvara till värmeproduktion. Denna kommer sannolikt vara kväverikare än den som används idag, och därmed riskera att leda till större utsläpp av NO<sub>x</sub>.

I framtiden kommer det sannolikt att bli nödvändigt att åtgärda NO<sub>x</sub>-problematiken i anläggningar för termisk omvandling av biobränsle. Detta gäller för anläggningar från kW- till MW-storlek. I Sverige omfattas anläggningar som producerar mer el eller värme än 25 GWh/år av ett kväveoxidavgiftssystem. Statistiken från detta visar att trenden på 2000-talet är långsamt minskande NO<sub>x</sub>-utsläpp, som de senaste åren har legat på i genomsnitt 50 mg/MJ.[3] Avgiften är naturligtvis ett incitament att minska utsläppen men torde i praktiken gälla endast anläggningar med större effekt än ca 5 MW eftersom mindre anläggningar knappast kommer upp i 25 GWh/år. Enligt en nyligen antagen lag kommer skärpningar av utsläppskraven att göras för medelstora (1–50 MW) anläggningar.[4] Begränsningsvärdet för NO<sub>x</sub> är 300 mg/Nm<sup>3</sup>, som alltså inte får överskridas, och gäller från 2025 för anläggningar på >5 MW och från 2030 för anläggningar på 1–5 MW. Mindre anläggningar berörs från år 2020 av Ecodesigndirektivet som för fastbränslepannor ≤500 kW anger 100 mg/MJ (200 mg/Nm<sup>3</sup>) som en tänkbar utsläppsgräns.[5] De ovan angivna gränsvärdena är vid eldning av relativt rena träbränslen möjliga att uppnå. Grot (d.v.s. grenar och toppar), agrara bränslen och framför allt avfall kan innehålla många gånger mer kväve än rena träbränslen. En övergång till denna typ av bränslen kommer att göra framtida utsläppsgränser för NO<sub>x</sub> svårare att klara. Kväveoxidhalterna i städer är ofta över gränsvärdena och utveckling av biobränsleteknik med låga NO<sub>x</sub>-utsläpp torde ge klara konkurrensfördelar.

Förbränning är dock inte den enda termiska omvandlingstekniken. Förgasning, förvätskning, pyrolys med flera är tekniker som för närvarande tilldrar sig stort intresse. Än så länge är slutprodukten oftast någon form av bränsle som exempelvis bioolja för framdrivning av fordon. Tekniken för att framställa oljan måste inte heller vara termisk utan kan vara mer kemisk till sin natur. Det viktiga att poängtera i detta sammanhang är att det är slutproduktens kväveinnehåll som är det viktiga eftersom den sannolikt förbränns. Det har särskilt påpekats att kväveinnehållet i bioolja bör ingå som en parameter i standarden för sådana bränslen.[2]

Givet att mer kväverika bränslen kommer att användas, och att utsläppskraven kommer att skärpas inställer sig frågan om vad man idag vet om NO<sub>x</sub>-processer. Detta har sammanställts i en litteraturstudie från RISE.[6]

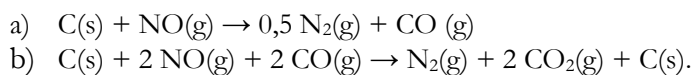
## Litteratur om NO<sub>x</sub>

NO<sub>x</sub> kan bildas genom tre processer: termiskt NO<sub>x</sub>, prompt NO<sub>x</sub> och bränsle- NO<sub>x</sub>. Termiskt NO<sub>x</sub> bildas av luftens kväve vid höga förbränningstemperaturer, och prompt NO<sub>x</sub> bildas i syrefattiga delar av flammor när kolvätefragment förekommer. I de förbränningsprocesser som avses här är termiskt och prompt NO<sub>x</sub>

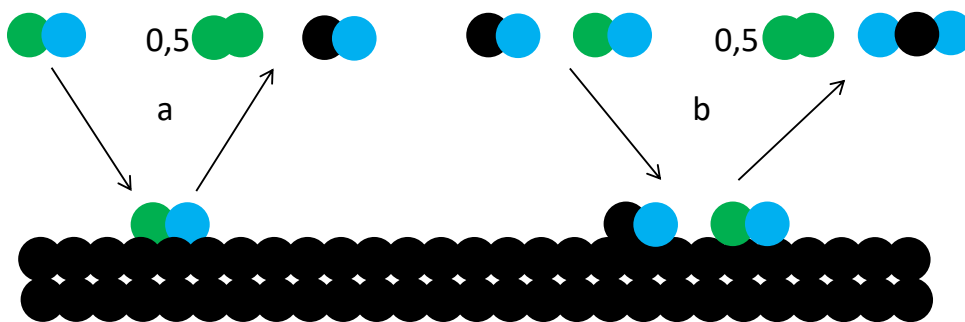
av mindre betydelse medan bränsle-NO<sub>x</sub> kan vara betydande beroende på hur mycket kväve som bränslet innehåller. Kvävet i bränslet delas vid den termiska omvandlingen upp mellan produkterna gas, tjära och den fasta återstod som kallas biokol om ursprunget är ett biobränsle, eller koks om ursprunget är kol. Av kväve i gasen och tjäran bildas HCN och NH<sub>3</sub> vilka sedan utgör reaktanter i en mekanism där NO<sub>x</sub> bildas. Biokolets eller koksens kväveinnehåll frigörs vid oxidering genom till exempel närvaro av syre varvid NO<sub>x</sub> bildas. Dessa kan ses som de primära vägarna till NO<sub>x</sub>. Utöver dessa finns reaktioner som involverar lustgas (N<sub>2</sub>O) och kvävgas (N<sub>2</sub>). N<sub>2</sub>O kan bildas genom reaktion mellan NO och NCO som är bundet i koks eller biokol. N<sub>2</sub>O kan bilda NO genom reaktion med syre. De intressantaste reaktionerna är dock de som reducerar NO till N<sub>2</sub>. Härigenom ombildas alltså NO<sub>x</sub> till helt ofarlig kvävgas. Det kan ske genom reaktion med NH<sub>2</sub> eller genom reaktion med N på biokolsytan.

Litteraturstudien visade att väldigt mycket av kunskapen om kvävekemin vid termisk omvandling rör kolförbränning.[6] När det gäller reaktioner i gasfas bör denna litteratur i stort gälla även omvandling av biobränsle eftersom gasmolekylernas ursprung inte påverkar deras reaktioner. De skillnader som finns kan dock påverka koncentrationerna av bildade gaser. Exempelvis bildas vid pyrolys av biobränsle betydligt större andel NH<sub>3</sub> än HCN som primära produkter medan det vid kolförbränning generellt är tvärt om.[6] Askbildande ämnen som alkalimetaller och alkaliska jordartsmetaller är vanliga i biobränsle, och kan gynna bildningen av NH<sub>3</sub>. [7][8] Biobränsle innehåller också mer syre vilket kan förklara att kväveavgången är mer temperaturkänslig än för kol.[9]

Biokolets eller koksens egenskaper beror på bränslets struktur och sammansättning vilket generellt innebär stora skillnader mellan biobränsle och kol. Reduktionen av NO på koks har studerats och i många fall beskrivits med en första ordningens hastighetsuttryck.[10] Biobränslen ger en porösare biokol med en annan asksammansättning än koks, och kan därför bli särskilt reaktiv och katalysera kemiska reaktioner. Som konstaterats ovan kan biokolet bidra till reduktion av NO<sub>x</sub>. Eftersom biokol skiljer sig markant från koks finns det anledning att studera hur biokol interagerar med NO<sub>x</sub>. Reduktionen kan ske enligt två principiella reaktionsvägar, där den förra reaktionen förbrukar biokol och den senare reaktionen innebär att biokolsytan katalyserar reaktionen mellan NO och CO [11]:



Dessa illustreras i Figur 1.



Figur 1. Två reaktioner (a och b) där NO reduceras till N<sub>2</sub> på en biokols-/koksytan. (grön = kväveatom, blå = syreatom, svart = kolatom)

NO<sub>x</sub>-reduktionen på biokol från eukalyptusträ och vetesträ undersöktes i en fastbädd och befanns vara betydligt större än som rapporterats för koks.[12] Denna större reaktivitet har även erhållits i fastbädd för biokol från sågspån, risskal och majsstrå,[13] och vetestrå [14]. Temperaturen vid vilken biokolet framställs kan ha betydelse. Biokol från vetestrå framställdes vid olika temperaturer och dess NO<sub>x</sub>-reducerande förmåga studerades i fastbädd, och visade sig vara störst hos biokol framställd vid 1073 K.[15] Närvaro av CO [14][16][17] och SO<sub>2</sub> [17] har visat sig öka den NO<sub>x</sub>-reducerande effekten. Den

katalytiska effekten av oorganiska ämnen i koks har diskuterats.[9] Exempelvis har urlakning av kalium och kalcium visat sig minska den NO<sub>x</sub>-reducerande effekten hos biokol från vetestrå.[14]

Litteraturstudien visar att vidare studier av NO<sub>x</sub>-processer vid termisk omvandling av biobränsle bör inriktas på biokolets effekter på kvävekemin. Därför studeras i detta projekt reduktionen av NO<sub>x</sub> på biokol.

## Mål

### Övergripande

Det övergripande målet är förbättrad luftkvalitet samt förbättrad ekonomi och energitillförsel genom möjligheten att använda biobränsle med högre kväveinnehåll utan att samtidigt överskrida utsläppsgränserna för NO<sub>x</sub>.

### Specifikt

Det specifika målet är att kvantifiera biokolets NO<sub>x</sub>-reducerande förmåga vid variation av pyrolystemperaturen, reduktionstemperaturen, koncentrationer av oorganiska föreningar och omvandlingstekniker.

## Genomförande

Projektet genomfördes i två faser: tillverkning av biokol och reduktion av NO med biokol.

### Tillverkning av biokol

Biokol tillverkades genom pyrolys av träpellets och eventuell ytterligare preparering. En mer detaljerad beskrivning av pelletsen och prepareringen följer.

### Råvara

Råvaran var träpellets (Neova, diameter 8 mm, längd 5–30 mm). Träpellets har jämförts med de flesta biobränslen låga halter av fukt, askbildande ämnen och kväve. En bränsleanalys av typiska träpellets återges i Tabell 1.

Tabell 1. Bränsleanalys av träpellets. TS = torrsubstans.

Parameter	Enhet	Uppmätt värde
fukt	mass-%	7,0
aska	mass-%TS	0,3
effektivt värmevärde	MJ/kgTS	18,93
svavel	mass-%TS	<0,01
kväve		0,06
väte		5,9
kol		48,9
syre		44,8
klor		<0,01
kisel	mass-% TS	0,010
kalcium		0,066
aluminium		0,023
järn		0,004
kalium		0,028
magnesium		0,013
mangan		0,008
natrium		0,001
fosfor		0,005
titan		0,000

## Pyrolys och annan preparering

Referensbiokol framställdes genom pyrolys av träpellets vid en pyrolystemperatur på 900 °C. Detta biokol behandlades sedan enligt följande:

- Lakning med avjonat vatten: ger lakat biokol där lösliga oorganiska ämnen minimeras.
- Dopning med kalium/kalcium/järn: ytterligare biokol av varje dopämne med högre innehåll än i referensbiokolet erhålls.
- Flamförbränning: Tillförseln av syre avbröts då flammorna dog och biokolet återstod. På så vis erhöles ett biokol som har egenskaper som om bränslet användes i en förbränningsanläggning. Denna kallas naturligt biokol
- Aktivering: partiell förgasning med vattenånga den specifika ytan hos biokolet ökar drastiskt och därmed underlättas kemiska ytprocesser

Dessutom framställdes biokol

- genom pyrolys av träpellets vid pyrolystemperaturerna 700 respektive 800 °C.
- naturligt genom att träpellets fick brinna vid närvaro av syre till dess flammorna dog ut och processen avslutades.

Tabell 2 visar en kemisk analys av referensbiokol och lakat biokol.

Tabell 2. Kemiska analyser av referensbiokol och lakat biokol.

Ämne	Referensbiokol	Lakat biokol
	vikt-%	vikt-%
Kväve	0,31	0,27
Aluminium	0,024	0,025
Kisel	0,103	0,098
Järn	0,066	0,050
Titan	0,002	0,002
Mangan	0,063	0,061
Magnesium	0,094	0,094
Kalcium	0,595	0,549
Barium	0,008	0,008
Natrium	0,010	0,008
Kalium	0,222	0,125
Fosfor	0,039	0,038

Tabell 3 sammanfattar de olika biokolen samt inför beteckningar som hädanefter används. Beteckningarna inleds med bokstaven P följt av en siffra. Dessa anger pyrolystemperaturen där siffran står för antal hundra °C. I de fall där tillsats av kalium, kalcium eller järn gjorts, anger K, Ca respektive Fe följda av plustecken hur stor tillsatsen var. Bokstäverna L, N och A anger att biokolet lakats, tillverkats genom flamförbränning respektive aktiverats genom ångförgasning.

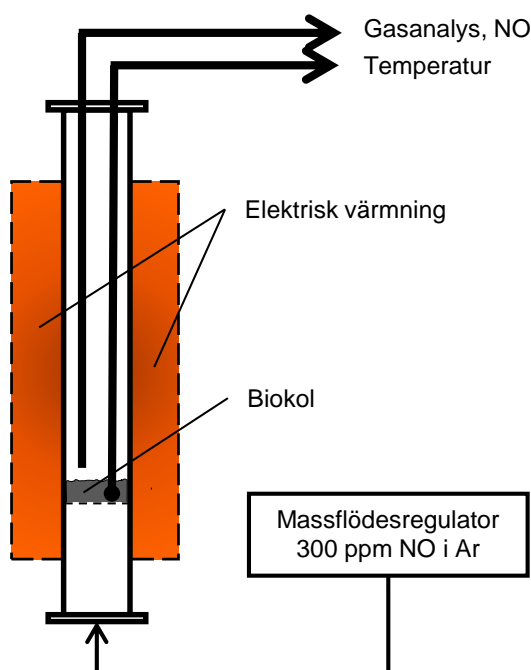
Tabell 3. Förteckning över biokol.

Beteckning	Namn	Pyrolystemperatur [°C]	Kaliumhalt viktandel på torr basis	Kalciumhalt viktandel på torr basis	Järnhalt viktandel på torr basis
P9	referensbiokol	900	0,00222	0,0595	0,00066
P8	-	800	-	-	-
P7	-	700	-	-	-

P9K+++	kaliumhalt hög	900	0,0091	-	-
P9Ca+	kalciuhalt medellåg	900	-	0,0842	-
P9Ca++	kalciuhalt medelhög	900	-	0,012	-
P9Ca+++	kalciuhalt hög	900	-	0,0166	-
P9Fe+++	järnhalt hög	900	-	-	0,00659
P9L	lakat biokol	900	0,00125	0,00549	0,0005
P9N	naturligt biokol	900	-	-	-
P9A	aktivt biokol	900	-	-	-

## Reduktion av NO med biokol

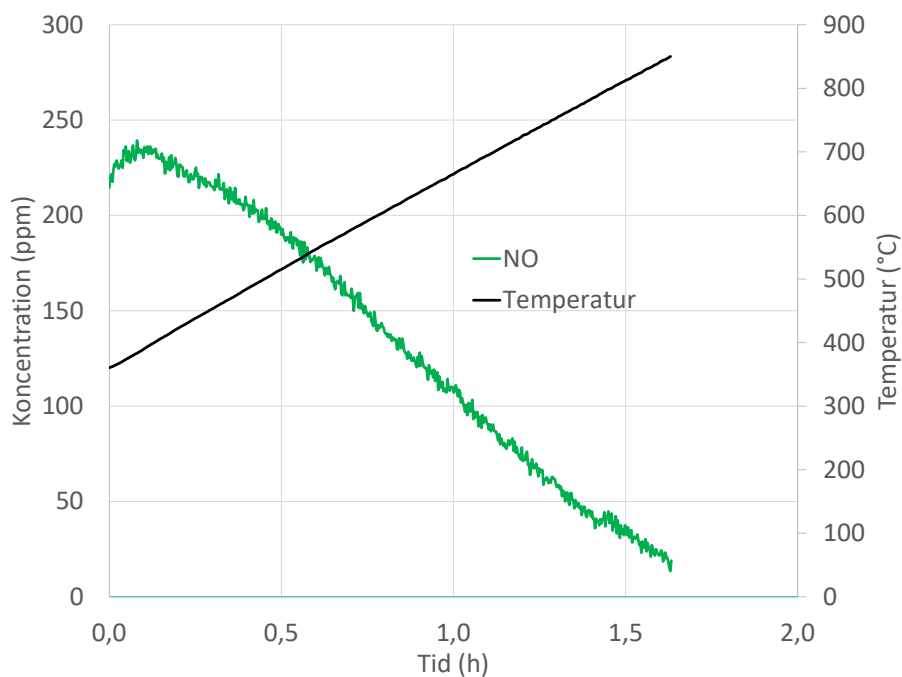
Reduktionsförsök genomfördes i en vertikal laboratoriereaktor (höjd 1,4 m, diameter 7 cm). En schematisk bild visas i Figur 2. Reaktorn var i detta fall tillverkad av kvartsglas för att undvika reaktioner med NO. Den värms utifrån med elektriska värmare. Gas bestående av Argon med 300 ppm NO genomströmmade reaktorn underifrån. På ca halva höjden finns ett poröst kvartsfilter som gasen kan passera. På detta vilade en bädd av ca 8 g biokol. Temperaturen mättes i bädden och gaser sögs ut för analys ovanför bädden. Temperatur och gaskoncentrationer loggades.



Figur 2. Schematisk bild av laboratoriereaktor med kringutrustning.

Ett typiskt försök tillgick så att reaktorn värmdes till 350 °C. Ca 8 g biokol hälldes i reaktorn ovanifrån. Efter att temperatur och uppmätta koncentrationer stabiliserats startades en temperaturramp om 5 °C/min. Temperaturen mäts i biokolet och kallas reduktionstemperatur. När temperaturen nått högsta reduktionstemperaturen avslutades experimentet. Högsta reduktionstemperaturen låg alltid 50 °C lägre än pyrolystemperaturen. Syftet med detta var att minska risken för att pyrolyreaktioner skulle ske under reduktionsförsöken. Resultatet av detta experiment är två datafiler: utgående gaskoncentrationer mot tid och reduktionstemperatur mot tid. Figur 3 visar ett exempel då referensbiokol P9 användes vid en temperaturramp till 850 °C.





Figur 3. Koncentration av NO och reduktionstemperatur avsatta mot tid vid ett reduktionsförsök med biokol P9 till 850 °C.

Genom bearbetning kan så gaskoncentrationerna avsättas mot temperatur.

Reduktionsförsöken genomfördes med ett biokol som hettades upp till ovan nämnda högsta reduktionstemperatur. Försöket definieras därmed av de två parametrarna biokol och reduktionstemperatur. Försöksbeteckningen består av beteckningen på biokolet följt av R6, R7 eller R8 där R står för reduktion och siffran är den första i högsta reduktionstemperaturerna 650, 750 eller 850 °C. Tabell 4 innehåller en förteckning över alla försök.

Tabell 4. Förteckning över försök.

Beteckning	Högsta reduktionstemperatur [°C]
P9R8	850
P8R7	750
P7R6	650
P9K+++R8	850
P9Ca+R8	850
P9Ca++R8	850
P9Ca+++R8	850
P9Fe+++R8	850
P9LR8	850
P9NR8	850
P9AR8	850

Av resultaten från dessa försök kan man studera ett antal parametrars betydelse för reduktionen av NO<sub>x</sub> på biokol. Hur försöken är kopplade till målen i projektet visas i Tabell 5.

Tabell 5. Koppling mellan mål och försök.

Mål	Försök
reduktionstemperaturen	I alla försök mäts koncentrationen av NO från reduktionstemperaturen 350 °C till högsta reduktionstemperaturen (650, 750 eller 850 °C).
pyrolystemperaturen	Genom att jämföra försöken P9R8, P8R7 och P7R6.

koncentrationer av metalljoner	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kaliumhalten: Genom att jämföra försöken P9LR8, P9R8 och P9K+++R8.</li> <li>• Kalciumhalten: Genom att jämföra försöken P9LR8, P9R8, P9Ca+R8, P9Ca++R8 och P9Ca+++R8.</li> <li>• Järnhalten: Genom att jämföra försöken P9LR8, P9R8 och P9Fe+++R8.</li> <li>• Oorganiska föreningar allmänt: Genom att jämföra försöken P9LR8 och P9R8.</li> </ul>
omvandlingstekniker	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Förgasning: Genom att jämföra P9AR8 och P9R8.</li> <li>• Förbränning: Genom att jämföra P9NR8 och P9R8</li> </ul>

För att undvika att parametrar, som den exakta mängden biokol i bädden eller hur bädden är packad – något som inte går att kontrollera i detalj i dessa försök – skall påverka resultatet, så divideras alla uppmätta koncentrationer med den uppmätta koncentrationen vid försökets start; d.v.s. då reduktionstemperaturen är 350 °C och systemet är stabilt. Det ger en s.k. normaliserad koncentration,  $\alpha(t)$ , enligt

$$\alpha(t) = [\text{NO}](t)/[\text{NO}](0),$$

där  $t$  är tid och  $[\text{NO}]$  är koncentrationen av ämne NO.  $\alpha(t)$  är mer jämförbar än  $[\text{NO}]$  mellan olika försök. Jämförelsen kan sedan göras vid vilken reduktionstemperatur som helst eller integrerat över hela tids- eller temperaturintervallet. Mest relevant torde dock vara att jämföra reduktionen vid högsta temperaturen om det är möjligt; d.v.s. där den är lika i två försök som jämförs. Ett argument för det är att det är vid dessa temperaturer som det vore tänkbart att praktiskt tillämpa reduktion med biokol i en större anläggning. För jämförelsen används reduktionsgrad,  $r$ , enligt

$$r = 1 - \alpha(\text{reduktionstemperatur}),$$

som alltså anger hur stor andel NO som reduceras vid en given reduktionstemperatur.

## NO, NO<sub>2</sub> och NO<sub>x</sub>

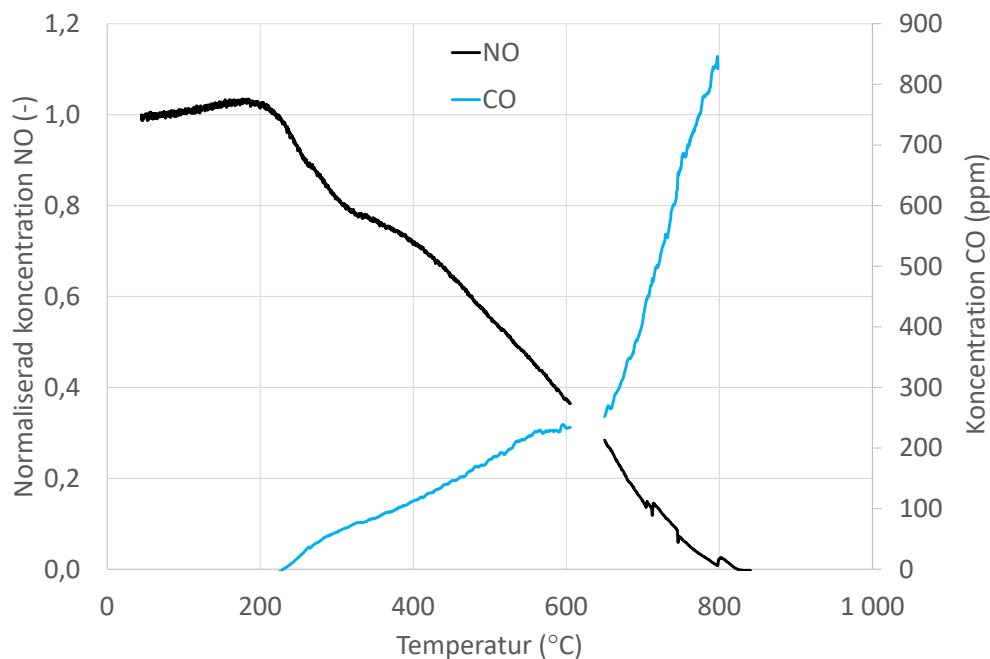
Projektet syftar till att reducera NO<sub>x</sub>. Mål, syfte och slutsatser avser alltså samlingsbegreppet NO<sub>x</sub>. Experiment genomfördes med NO. De primära resultaten avser alltså detta ämne och beskrivs så nedan. NO<sub>2</sub> har varken tillförts eller mätts i experimenten, men dels är NO och NO<sub>2</sub> likartade ämnen så det kan förväntas att även NO<sub>2</sub> skulle reduceras på biokol, och dels utgör NO<sub>2</sub> oftast en liten andel av NO<sub>x</sub> från förbränning av fasta bränslen som torde vara den sannolikaste processen för tillämpning av biokol i detta syfte.

## Resultat

Resultaten återfinns nedan under rubriker som svarar mot målen utom under den första där en övergripande beskrivning av förloppet under ett försök ges.

### Övergripande

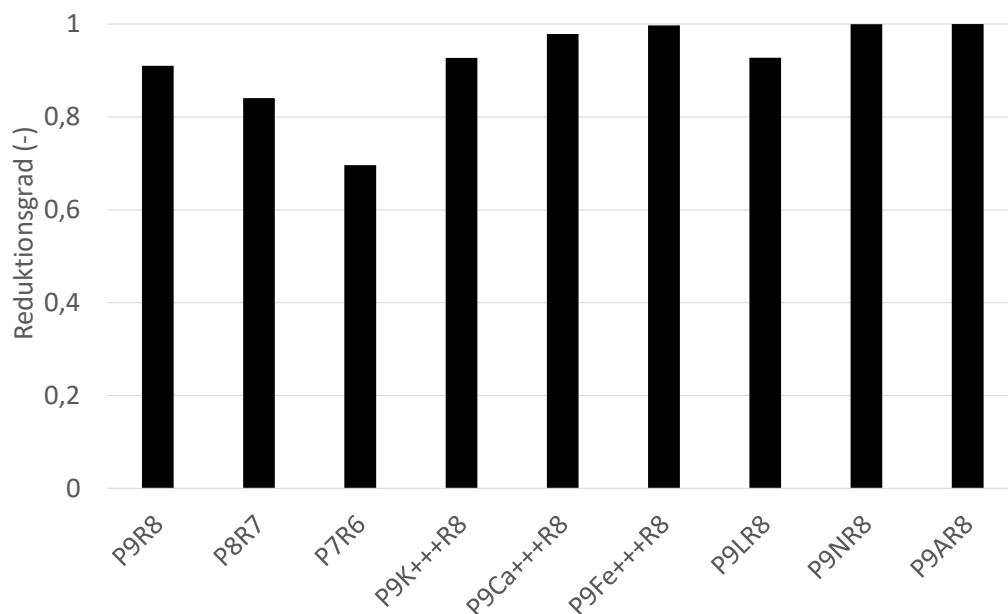
De flesta försök har skett med reduktionstemperaturer i intervallet 350 – 850 °C. Det sparar tid både vid uppvärmning och avsvälning samt gas (300 ppm NO i Ar) att inte starta från rumstemperatur. Det förefaller också osannolikt att kunna tillämpa NO<sub>x</sub>-reduktion i större skala vid lägre temperatur. I Figur 4 visas resultatet från ett försök som ändå startade från rumstemperatur. På grund av en del felaktiga data finns inte mätvärden från alla temperaturer med. Man kan ändå konstatera att NO-reduktion startar redan vid ca 200 °C. Vid ungefär samma temperatur ökar koncentrationen av CO. Koncentrationen av NO minskar stadigt med temperaturen och vid flödet 5 dm<sup>3</sup>/min blir det närmast total utsläckning vid 800 °C. Koncentrationen av CO ökar stadigt till ca 650 °C varefter den ökar kraftigare. Sammantaget är den viktiga slutsatsen att intervallet 350 – 850 °C är relevant att studera, men att man redan vid 350 °C har ca 0,25 reduktionsgrad. Reduktionsgraden ökar dock betydligt med temperaturen.



Figur 4. Normaliserad koncentration NO och koncentration CO avsatta mot reduktionstemperatur vid reduktion med biokol P9.

### Högsta reduktionstemperatur

Figur 5 visar reduktionsgraden vid högsta reduktionstemperaturen i de olika försöken. I alla försök där högsta reduktionstemperaturen varit 850 °C är reduktionsgraden 0,9 eller mer. I några av dessa försök har NO reducerats helt. I P8R7 och P7R6 är högsta reduktionstemperaturerna 750 respektive 650 °C, vilket ger en lägre reduktionsgrad.



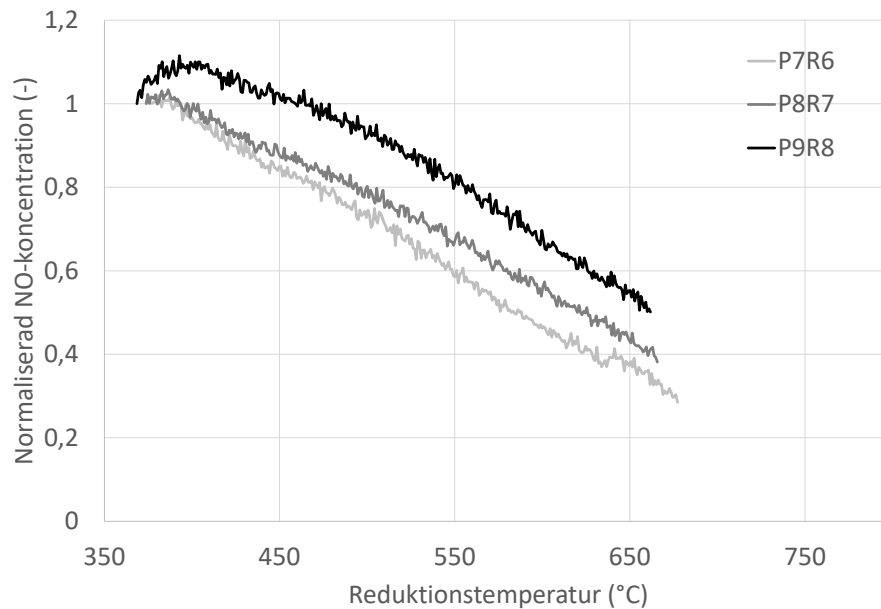
Figur 5. Reduktionsgrad vid högsta reduktionstemperatur i de olika försöken.

### Pyrolystemperaturen

Pyrolystemperaturen är den maximala temperatur som biokolet haft under tillverkningen. I försöken P9R8, P8R7 och P7R6 har denna varierats. Eftersom temperaturen under reduktionsförsöken inte skall

överstiga pyrolystemperaturen så blir den lägsta pyrolystemperaturen som kan jämföras i detta fall knappt 700 °C.

Figur 6 visar normaliserad NO-koncentration avsett mot reduktionstemperatur i försök med biokol framställda med olika pyrolystemperatur. En högre pyrolystemperatur ger en högre NO-koncentration. Vid pyrolystemperaturer i intervallet 700 – 900 °C är biokol framställt vid högre temperatur alltså mindre effektivt på att reducera NO än biokol framställt vid lägre temperatur.



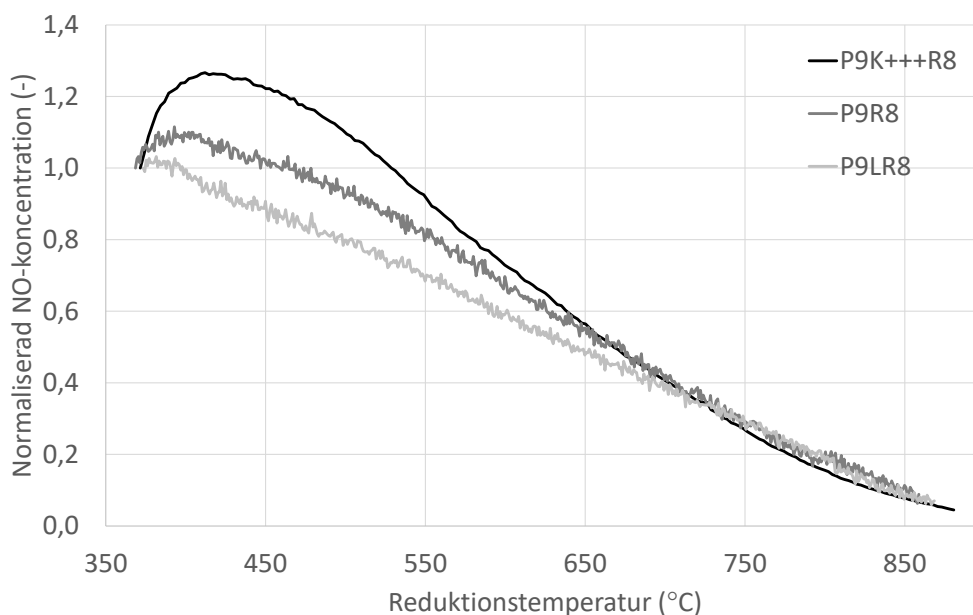
Figur 6. Normaliserad NO-koncentration för biokol med olika pyrolystemperatur avsett mot reduktionstemperatur.

## Metalljoner

Metalljonerna är kalium, kalcium och järn. Biokol med tillsats av respektive metalljon jämförs med lakat biokol och referensbiokol enligt Tabell 5.

### Kalium

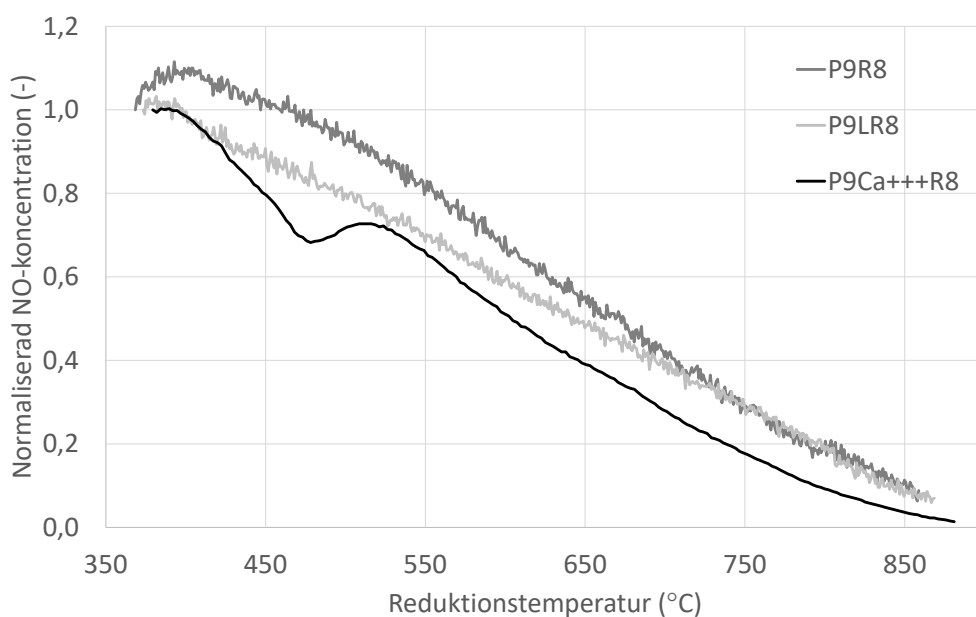
Figur 7 visar den normaliserade NO-koncentrationen avsett mot temperatur i försöken P9LR8, P9R8 och P9K+++R8, vilka i nämnd ordning hade biokol med ökande kaliumhalt (Tabell 3). Reduktionsgraden vid högsta reduktionstemperatur är nästan samma i alla försöken. Vid lägre temperaturer är den normaliserade NO-koncentrationen högst för kaliumrikt biokol och lägst för den med låg kaliumhalt. NO-koncentrationen stiger till och med något med referensbiokol och avsevärt med kaliumrikt biokol reduktionstemperaturintervallet 350 – 500 °C. Eftersom skillnaden i reduktion var liten mellan de olika försöken, så gjordes inte försök med ytterligare två koncentrationer mellan referensbiokolets och det kaliumrika.



Figur 7. Normaliserad NO-koncentration för biokol med olika kaliumhalt avsatt mot reduktionstemperatur.

### Kalcium

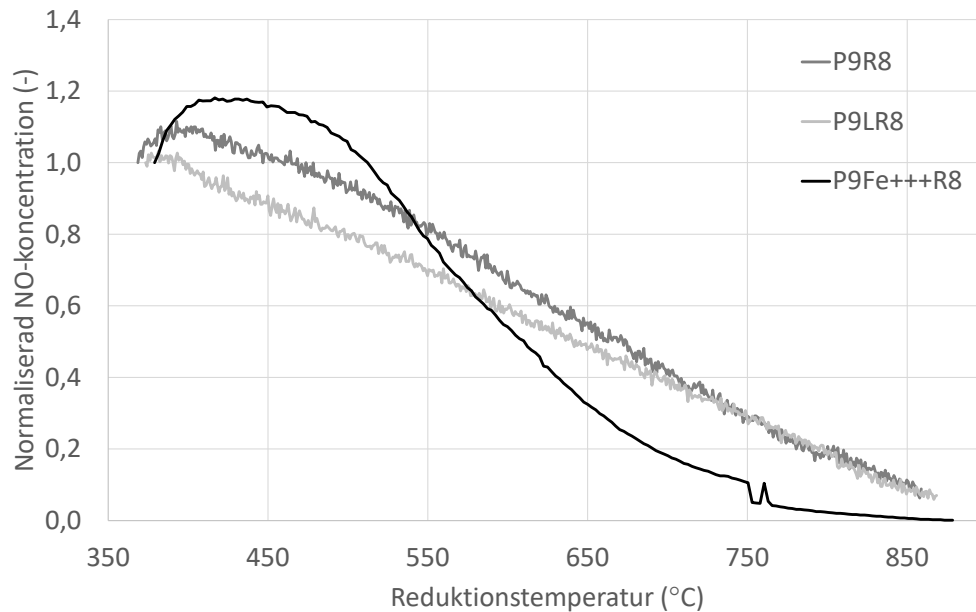
Figur 8 visar den normaliserade NO-koncentration avsatt mot temperatur i försöken P9LR8, P9R8 och P9Ca+++R8, vilka i nämnd ordning hade biokol med ökande kalciumhalt (Tabell 3). Till skillnad från i försöken med kaliumrikt biokol (Figur 7) så sker ingen ökning av NO-koncentrationen. Minimumet vid knappt 500 °C har inte funnits någon förklaring för. Troligtvis är det orsakat av någon störning snarare än något fundamentalt i NO-reduceringsprocessen. Eftersom kalciumrikt biokol ger högre NO-reduktion i hela temperaturintervallet så verkar det som att kalcium har en effekt. Den är dock inte så stor i koncentrationenheter räknat. Ytterligare försök med biokol med kalciumkoncentrationer mellan referensbiokolets och det kalciumrika gjordes ej.



Figur 8. Normaliserad NO-koncentration för biokol med olika kalciumhalt avsatt mot reduktionstemperatur.

## Järn

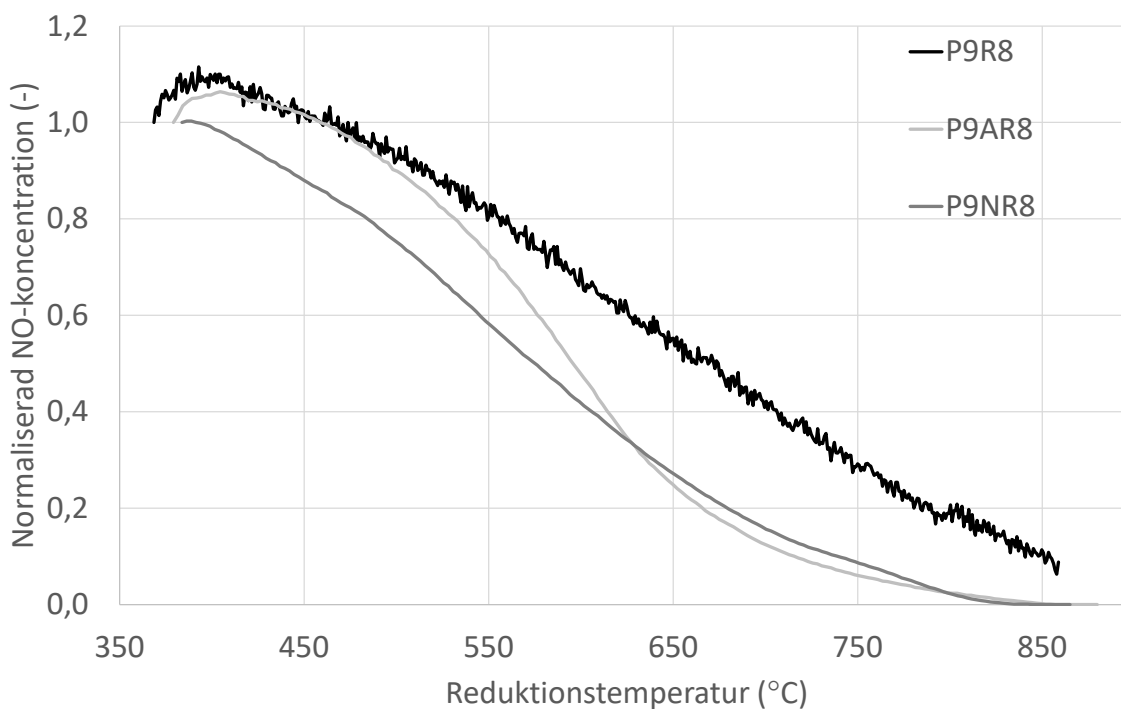
Figur 9 visar den normaliserade NO-koncentrationen avsatt mot temperatur i försöken P9LR8, P9R8 och P9Fe+++R8, vilka i nämnd ordning hade biokol med ökande järnhalt (Tabell 3). Liksom i fallet med kaliumrikt biokol ökar NO-koncentrationen i den lägre delen av temperaturintervallet. NO produceras alltså. Från ca 600 °C sjunker i stället koncentrationen och är signifikant lägre än när referensbiokol används.



Figur 9. Normaliserad NO-koncentration för biokol med olika järnhalt avsatt mot reduktionstemperatur.

## Omvandlingstekniker

Figur 10 visar den normaliserade NO-koncentrationen i försök med biokol som tillverkats med olika omvandlingstekniker: pyrolys (referensbiokol), partiell ångförgasning (aktiverat biokol) respektive flammförbränning (naturligt biokol). Naturligt biokol ger större NO-reduktion i hela temperaturintervallet medan aktiverat biokol ger ungefär samma reduktion som referensbiokol i det nedre temperaturintervallet, och ungefär samma reduktion som naturligt biokol i det högre temperaturintervallet.



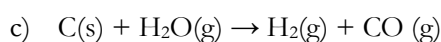
Figur 10. Normaliserad NO-koncentration avsatt mot reduktionstemperatur vid reduktionsförsök med biokol tillverkat genom pyrolys, flammförbränning respektive aktivering.

## Diskussion

### Övergripande

Reduktionstemperaturen har stor betydelse för reduktionsgraden (t.ex. Figur 4). Allt annat lika är alltså hög reduktionstemperatur önskvärd om man vill ha hög reduktionsgrad. Av praktiska och andra skäl kan en lägre reduktionstemperatur krävas. Försöken visar att reduktionen är avsevärd över 300 °C. **Slutsatsen** är att NO<sub>x</sub>-reduktion på biokol kan anpassas efter olika förutsättningar på grund av att reduktionen är påtaglig i ett stort temperaturintervall.

I alla försök ökar CO-koncentrationen när NO-reduktionen ökar (Figur 4). Det stämmer kvalitativt med reaktion a (se ovan Framtida bränslen och reglering). Däremot bildas det nästan dubbelt så mycket CO än det borde enligt den reaktionen. Varifrån detta överskott på CO kommer är oklart. Det skulle kunna vara så att biokolet reagerar med vattenånga enligt



Biokolet förvarades i tättslutande behållare men biokol är bra på att suga upp fukt så det kan inte uteslutas att fukt bidragit till CO-produktionen. Den bildade mängden CO svarar inte heller mot minskningen i provets massa. Vägning av biokolet före och efter försök genomfördes och massminskningen svarar mot en flera gånger större CO-produktion än den uppmätta. Utöver att det är svårt att mäta små förändringar på ett par tiondels gram i relativt grov utrustning som den aktuella reaktorn, så kan andra ämnen än kol avgå från provet. Det gäller exempelvis för kalium, som beroende på vilken förening kaliumet ingår i, kan börja förångas vid temperaturer på drygt 700 °C. Fukt i provet kan också och återigen vara en orsak till massminskningen. **Slutsatsen** är att reaktion a är verksamt, men om även reaktion b är det, är oklart.

### Högsta reduktionstemperatur

Kemiska reaktionshastigheter ökar exponentiellt med temperaturen så den kraftiga reduktionen vid 850 °C är kanske inte förvånande givet att man har en tydlig reduktion redan vid 300 °C. De 8 g biokol som

användes i försöken ger upphov till en biokolsbädd som består av ett maximalt 10 mm tjock lager med biokolspellets som nått och jämnt täcker det porösa kvartsfiltret (se ovan Reduktion av NO med biokol). Vidare är gashastigheten 8,3 cm/s vid 850 °C, vilket innebär en genomsnittlig uppehållstid i biokolsbädden för en NO-molekyl på 0,12 s. Det som alltså kan vara förvånande är att reduktionen av NO är minst 0,9 trots den korta uppehållstiden, och alltså att maximalt 0,1 av NO-molekylerna kan passera det tunna lagret av biokol. I detta avseende bidrar en högre temperatur till ökad diffusionshastighet vilket borde leda till ökad kontakt mellan gasmolekyler och biokol. **Slutsatsen** blir att biokolsreduktionen är så effektiv att det finns stor flexibilitet att anpassa temperatur och tjockleken på biokolsbädden för att uppnå en given reduktionsgrad.

## Pyrolystemperaturen

Pyrolystemperaturens betydelse för reduktionsgraden är påtaglig (Figur 6). Ju högre pyrolystemperatur desto större förhållanden mellan kol och väte samt mellan kol och syre i biokolet; det vill säga att biokolet består till större och större del av kol. Avgången av materia från biokolet ökar alltså med pyrolystemperaturen och ger ett porösare biokol med större specifik yta. Andelen polyaromatiska kolväten minskar också. Om temperaturen går över 700 °C kan, som nämnts ovan, kalium avgå. En ökande yta och kanske även en minskande halt polyaromatiska kolväten bör vara gynnsamt för den NO<sub>x</sub>-reducerande förmågan. Minskande kaliumhalt bör vara missgynnande om man får tro litteraturen,[14] men i föreliggande projekt hade kaliumhalten en omvänd effekt (Figur 7). Trots det ovanstående så minskade den NO-reducerande förmågan med ökande pyrolystemperatur (Figur 6). Det behövs ytterligare studier för att utröna varför det blir så. **Slutsatsen** är ändå att då den NO<sub>x</sub>-reducerande förmågan redan är god hos biokolet finns det inte någon anledning att höja pyrolystemperaturen.

## Metalljoner

Höjd halt av kalcium och framför allt järn genom tillskott till biokolet ökade den NO-reducerande förmågan. Huruvida kalciumtillskott vore lönsamt vid tillverkning i stor skala är en annan fråga men om man vill maximera reduktionsförmågan så bör det övervägas. Både kalcium och järn är förmodligen ganska opåverkade av pyrolyprocessen även om den sker vid höga temperaturer, så ett annat sätt att få höga halter av dessa ämnen i biokolet vore att välja en råvara med höga halter. Kalciumrika biomaterial finns – exempelvis bark – medan det är svårare att hitta järnrika. Kaliumrika såsom strå bör med motsvarande resonemang undvikas. **Slutsatsen** är att val av råvara har betydelse för den NO<sub>x</sub>-reducerande förmågan och att förmågan kan påverkas av tillskott av järn eller kalcium.

## Omvandlingstekniker

Skillnaden mellan omvandlingsteknikerna är att aktivt biokol har en större specifik yta än referensbiokolet på grund av reaktionen c ovan. Det är troligt att ytan är flera gånger större.[19] Naturligt biokol har en yta som exponerats för strålningsenergin från flammor. Detta kan leda till högre yttemperatur på biokolet och därmed andra ytegenskaper; något som kan vara av vikt för den NO<sub>x</sub>-reducerande förmågan. Att aktivera biokol har alltså en positiv effekt men det blir en mer komplicerad process varför nyttan måste ställas mot kostnaden. Att tillverka biokol med flamförbränning har potential att vara mindre komplicerat än att pyrolysera och sedan förbränna gaserna i två steg eller reaktorer såsom sker i många pyrolysanläggningar. Flamförbränning ger förmodligen mindre av polyaromatiska kolväten i biokolet och ytan blir som synes bra för NO<sub>x</sub>-reduktion. Svårigheten att göra biokol på detta sätt i stor skala torde ligga i dels att få en jämn produktion så att de flesta partiklar brinner med flamma till dess flammen dör ut på grund av att pyrolysgaser ej längre produceras, och dels i att avbryta förbränningen då detta sker. **Slutsatsen** är att aktivering och flamförbränning kan vara alternativa tillverkningsmetoder av prestandaskäl respektive produktionskostnadsskäl.

## Slutsatser

1. NO<sub>x</sub>-reduktion på biokol är så effektiv att det finns stor flexibilitet att anpassa temperatur och tjockleken på biokolsbädden för att uppnå en given reduktionsgrad.



2. Reaktionen  $C(s) + NO(g) \rightarrow 0,5 N_2(g) + CO(g)$  är verksamt, men om även reaktionen  $C(s) + 2 NO(g) + 2 CO(g) \rightarrow N_2(g) + 2 CO_2(g) + C(s)$  är det, är oklart.
3. Det finns ingen anledning att höja pyrolystemperaturen för att få bättre  $NO_x$ -reducerande förmåga hos biokolet.
4. Råvarans innehåll av kalcium och järn har betydelse för den  $NO_x$ -reducerande förmågan och förmågan kan påverkas av tillskott av dessa metaller.
5. Aktivering och flammförbränning kan vara alternativa tillverkningsmetoder för biokol av prestandaskäl respektive produktionskostnadsskäl.

## Referenser

- [1] Mischech och Caviedes (editorer) Strategic research and innovation agenda for climate-neutral heating and cooling in Europe, <http://www.rhc-platform.org/>, 2020.
- [2] Alekangas, E. *et al.* Biomass technology roadmap, European Technology platform on renewable heating and cooling, 2014.
- [3] <http://www.naturvardsverket.se/Miljoarbete-i-samhallet/Miljoarbete-i-Sverige/Uppdelat-efter-omrade/Energi/Kvaveoxidavgiften/Resultat-for-kvaveoxidavgiften/>
- [4] SFS 2018:471
- [5] Kommissionens förordning (EU) 2015/1189.
- [6] Davidsson, K. Tullin C., Ryde, D., Hjörnhede, A. *Kvävekemi i framtidens biobränsle och termiska processer – förstudie*, 2014.
- [7] Ohtsuka Y, Zhiheng W, Furimsky E. Fuel 1997, 76, 1361.
- [8] Tsubouchi N, Ohshima Y, Xu C, Ohtsuka Y. Energy Fuels 2001, 15, 158.
- [9] Glarborg P, Jensen AD, Johansson JE. Progress in Energy and Combustion Science 2003, 29, 89.
- [10] Aarna I, Suuberg E M. Fuel 1997, 76, 475.
- [11] Aarna I, Suuberg E M. Energy & Fuels 1999, 13, 1145.
- [12] Garijo EG, Jensen AD, Glarborg P. Energy Fuels 2003, 17, 1429.
- [13] Dong L, Gao S, Song W, Xu G. Fuel Processing Technology 2007, 88, 707.
- [14] Sörensen CO, Johnsson JE, Jensen A. Energy Fuels 2001, 15, 1359.
- [15] Wang X, Si J, Tan H, Zhao Q, Xu T. Bioresource Technology 2011, 102, 7401.
- [16] Zhao K, Glarborg P, Jensen AD. Energy Fuels 2013, 27, 7817.
- [17] Dong L, Gao S, Xu G Energy Fuels 2010, 24, 446.
- [18] Svenska Dagbladet, Brännpunkt vinter/vår 2015.
- [19] Atongka P., Davidsson K., Thunman H. Industrial Energy and Chemistry Research 2015, 54, 3761.