

mgr inż. Janina Ilmurzyńska, Instytut Energetyki

Technologia zgazowania biomasy dla efektywnej generacji energii w małej skali

W artykule zaprezentowano wyniki prac Instytutu Energetyki dotyczące rozwoju koncepcji reaktora zgazowania biomasy, produkującego gaz o wyższej czystości niż w typowych technologiach. Gaz ten docelowo przeznaczony jest do generacji energii elektrycznej w układach sprzężonych ze stałotlenkowymi ogniwami paliwowymi (SOFC). Zaprezentowano realizację koncepcji układu reaktora KAJOT. Efektywność opracowanego reaktora, w stosunku do konwencjonalnych i znanych z zastosowań w małej skali reaktorów, wykazana została w testach porównawczych w skali 10-20 kW. Przedstawiono prosty układ do oczyszczania gazu procesowego, pozwalający na spełnienie wymagań jakościowych i czystościowych ogniw SOFC. Moc strumienia gazowego produkowanego w instalacji wynosi 16.7 kW, co odpowiada mocy elektrycznej 2.5-5 kW w układzie ze stosami ogniw paliwowych typu SOFC.

Biomasa jest odnawialnym źródłem energii o wysokim potencjale aplikacji, obejmującym wytwarzanie ciepła i energii elektrycznej oraz paliw ciekłych i chemikaliów [1, 2]. Z uwagi na rozproszony charakter tego źródła oraz duże zróżnicowanie własności paliwowych, biomasa jest paliwem dedykowanym do zastosowań małoskalowych. Obecnie małoskalowe instalacje wykorzystujące biomasę stały to instalacje produkujące ciepło w procesach spalania. Krajowi producenci urządzeń biomasowych to głównie producenci kotłów na biomasę stałą oraz urządzeń pomocniczych, np. podajników, pieców akumulacyjnych, jak również producenci linii do przetwarzania biomasy surowej poprzez pelletowanie lub brykietowanie [3]. Urząd-

zenia do spalania biomasy różnią się znacznie pod względem sprawności, wynoszącej od 50% w kotłach tradycyjnych do 90% osiąganych w nowoczesnych automatycznych kotłach na biomasę przetworzoną. Znaczne różnice obserwuje się również we wskaźnikach emisji zanieczyszczeń z różnych urządzeń [4]. Ciepło ze spalania biomasy może być wykorzystane do wytwarzania energii elektrycznej w obiegu parowym lub obiegu ORC (z ang. *Organic Rankin Cycle*). Znane są również układy kogeneracyjne oparte na procesie zgazowania biomasy zintegrowane z ogniwami paliwowymi typu SOFC, oferujące wyższe teoretyczne sprawności elektryczne [5, 6].

Zgazowanie jest procesem konwersji termochemicznej pozwalającym

na przekształcenie biomasy w gaz palny, który może być zastosowany jako nośnik energii w wielu technologiach. Potencjalne aplikacje gazu limitowane są jego jakością. W celu otrzymania gazu wysokiej jakości prace badawcze koncentrują się na oczyszczaniu gazu metodami pierwotnymi we wnętrzu reaktora zgazowania i obejmują projektowanie, optymalizację parametrów pracy i dodatki katalizatorów. Metody wtórne oczyszczania gazu polegają na usuwaniu lub konwersji produktów niepożądanych.

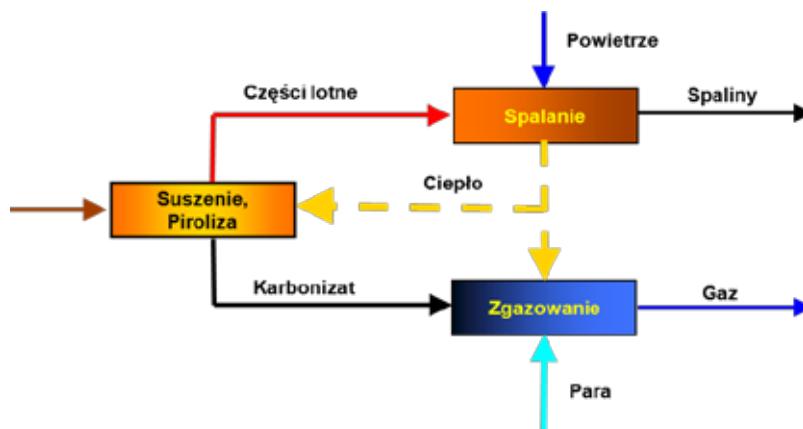
Rozważane były koncepcje reaktorów zgazowania jednostopniowych i wielostopniowych. W reaktorach jednostopniowych konwersja paliwa zachodzi w jednym reaktorze. Reaktor ten może być zasilany różny-

mi czynnikami zgazowującymi takim jak: powietrze, para, tlen lub ich mieszaniny. Podstawowe typy reaktorów jednostopniowych obejmują reaktory ze stałym złożem, złożem fluidalnym i przepływowe. Większość jednostopniowych reaktorów zgazowania biomasy produkuje gaz o niskiej jakości, co ogranicza jego aplikacje do spalania lub współspalania. W celu poprawy procesu zgazowania rozwijane są układy wielostopniowe, w których etapy suszenia paliwa, pirolizy, zgazowania i spalania prowadzone są w osobnych reaktorach. Wysoka zawartość części lotnych w biomase [7] umożliwia pełniejszą optymalizację parametrów roboczych każdego z etapów konwersji. Proces zgazowania zachodzi w kilku reaktorach powiązanych strumieniami masy i ciepła. Konceptje wielostopniowych układów reaktorów zgazowania można podzielić na „jednoproduktowe” i „dwuproduktowe”. W układach „jednoproduktowych” masa reakcyjna przepływa przez szeregowo usytuowane reaktory, a końcowym produktem odbieranym z układu jest jeden strumień masy w postaci gorącego gazu. W układach „wieloproduktowych” masa reakcyjna przepływa przez reaktory usytuowane równolegle, zaś z układu odbierane są co najmniej dwa strumienie masy o zróżnicowanych składach.

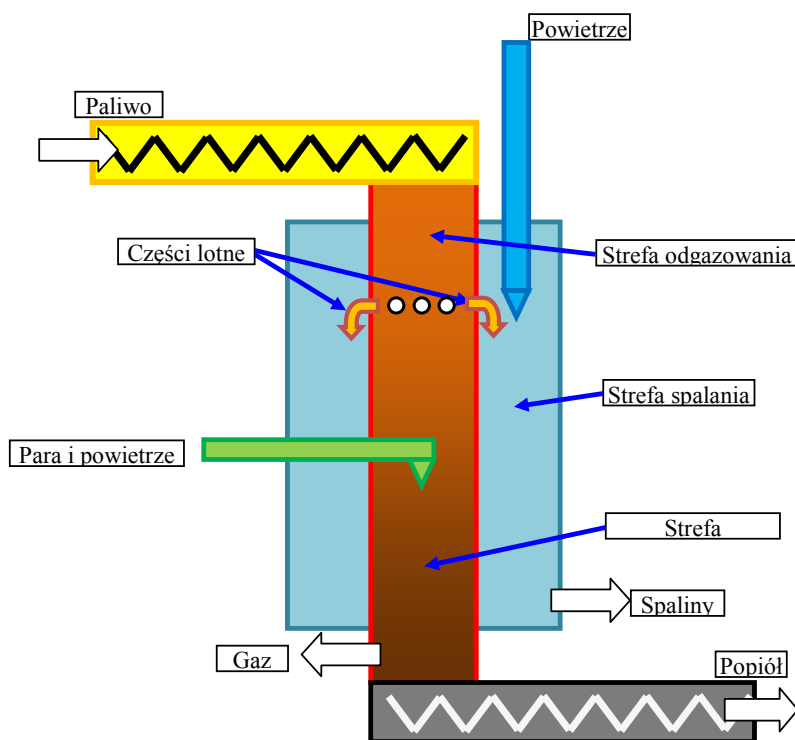
■ **Konceptja reaktora zgazowania do produkcji gazu do zasilania SOFC**

W Instytucie Energetyki rozwijana jest koncepcja reaktora KAJOT do produkcji gazu o niskiej zawartości smół i podwyższonej kaloryczności [8]. Koncepcja reaktora KAJOT jest wariantem koncepcji układu dwustopniowego i „dwuproduktowego” (rys. 1).

W pierwszym etapie procesu KAJOT zachodzi suszenie i piroliza paliwa z wydzieleniem wilgoci zawartej w paliwie oraz części lotnych. Stała pozostałość z procesu pirolizy, karbonizat, kierowany jest do etapu zga-



Rys. 1. Koncepcja układu zgazowania KAJOT

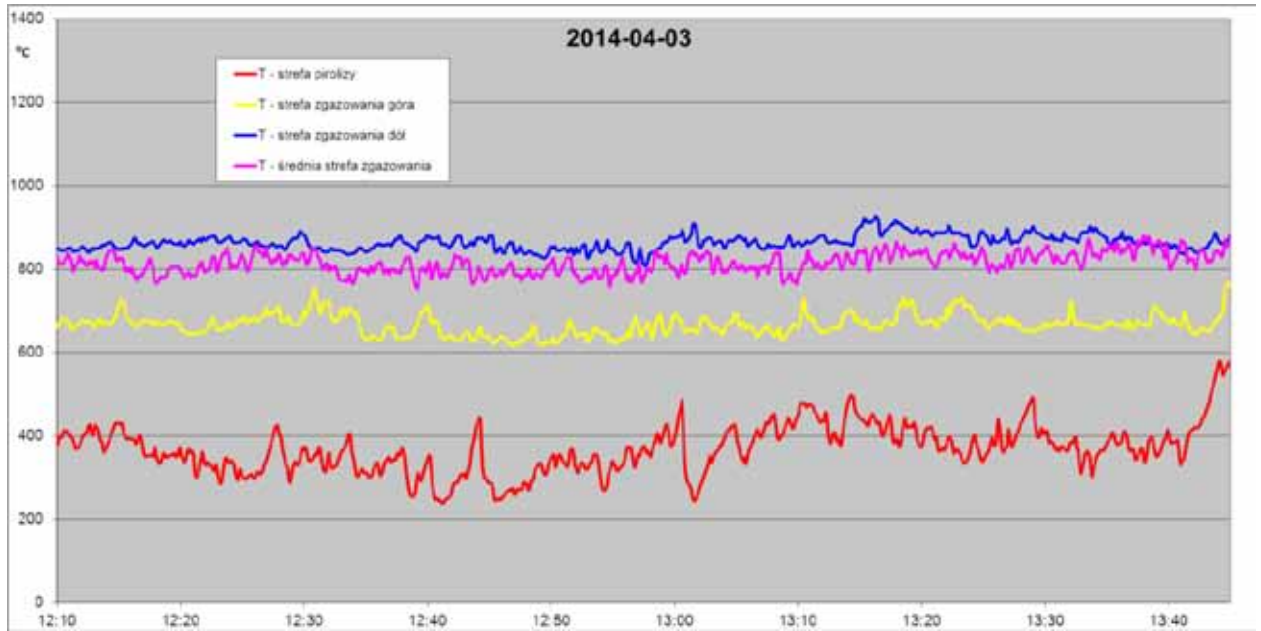


Rys. 2. Schemat reaktora KAJOT

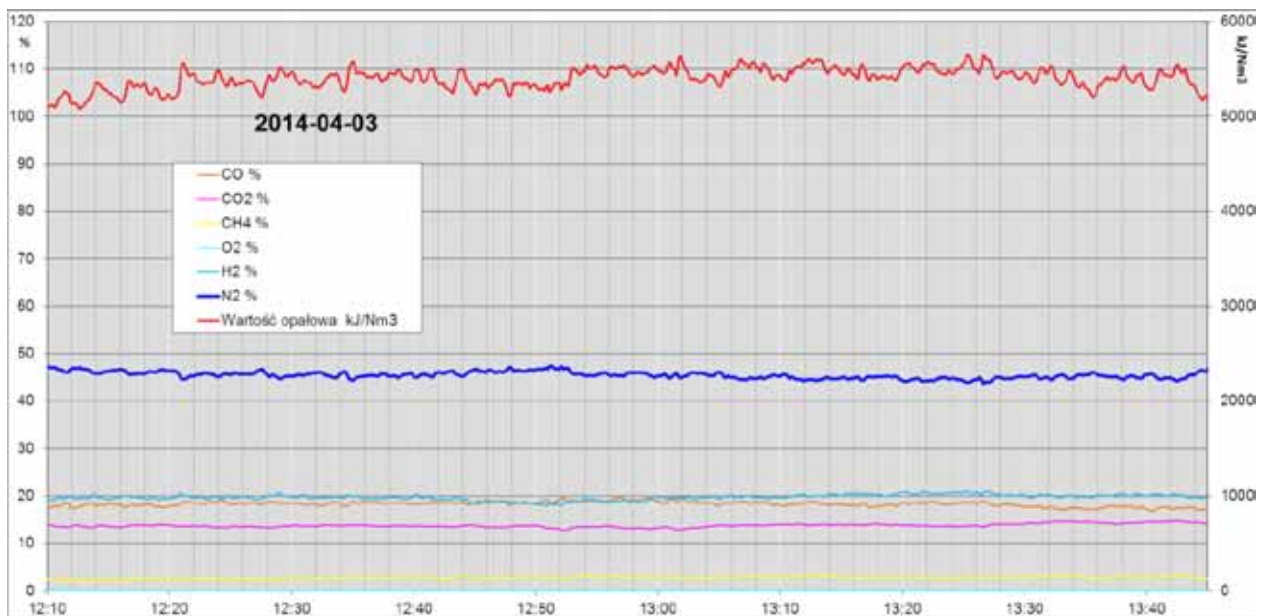
wania. W etapie tym pierwiastek węgla oraz węglowodory ulegają zgazowaniu w obecności pary wodnej. Części lotne kierowane są do etapu spalania, gdzie ulegają spalaniu w obecności powietrza. Ciepło wydzielone w wyniku spalania części lotnych kierowane jest do etapów pirolizy i zgazowania w celu zapewnienia odpowiedniej temperatury endotermicznych reakcji zachodzących w tych etapach.

Gaz wytworzony w etapie zgazowania i spaliny powstałe w etapie spalania części lotnych odbierane są w postaci osobnych strumieni. Wszystkie etapy procesu zachodzą w rozdzielonych strefach pojedynczego reaktora.

Smoly powstające w tradycyjnych procesach zgazowania pochodzą z części lotnych uwalnianych w procesie pirolizy. Prekursory smół uno-



Rys. 3. Temperatury w strefach pirolizy i zgazowania reaktora KAJOT



Rys. 4. Skład gazu odbieranego z reaktora KAJOT

szone wraz z gazem do etapu zgazowania częściowo ulegają zgazowaniu, a częściowo konwersji z wytworzeniem smół drugo- i trzeciorzędowych [9]. Koncepcja reaktora KAJOT oparta jest na założeniu, że obniżenie zawartości części lotnych w paliwie spo-

woduje obniżenie zawartości smół w gazie.

■ Testy reaktora KAJOT

Reaktor zbudowany według założeń koncepcji KAJOT, w skali 20-30

kW, w paliwie składa się z dwóch rur o różnych średnicach umieszczonych koncentrycznie (rys. 2) [10].

Paliwo podawane jest do wnętrza reaktora, do górnej części rury wewnętrznej, gdzie ulega ono suszeniu i częściowemu odgazowaniu. Wy-

dzielone części lotne przepływają do przestrzeni międzyrurowej, gdzie ulegają spalaniu. Pozostały w rurze wewnętrznej karbonizat jest zgazowywany w stałym złożu pod wpływem czynnika zgazowującego, będącego mieszaniną pary wodnej i powietrza. Czynniki zgazowujące podawane jest do górnej części złoża, do środkowej części złoża oraz pod ruszt. Ciepło wydzielone w procesie spalania części lotnych dostarczane jest przeponowo do stałego złoża wypełniającego rurę wewnętrzną oraz podgrzewa strumień czynnika zgazowującego. Gaz wytworzony w strefie zgazowania odbierany jest z dolnej części rury wewnętrznej, spaliny odbierane są jako osobny strumień z przestrzeni między rurowej. Skład obu strumieni analizowany jest on-line za pomocą analizatorów gazów. Popiół wraz z nieprzereagowanym węglem wygarniany jest z dołu rury pirolitycznej za pomocą podajnika ślimakowego. Proces zgazowania prowadzony jest w taki sposób, aby utrzymać temperaturę w strefie pirolizy na poziomie 300-400°C, a temperaturę w dolnej części strefy zgazowania na poziomie 850°C lub powyżej. Przebieg temperatur w złożu i składów gazu w typowym procesie prowadzonym w reaktorze KAJOT zilustrowano na rys. 3-4.

W warunkach optymalnych gaz surowy na wyjściu z reaktora bez uwzględnienia pary wodnej zawiera ok. 24% H₂, ok. 24% CO, ok. 10% CO₂, 1-1.5% CH₄ i ok 40% N₂, zaś jego wartość opałowa wynosi ok 5.5 MJ/Nm³. Wartość opałowa gazu obliczona została addytywnie na podstawie wartości opałowych jego składników.

Reaktor zgazowania KAJOT został zaprojektowany z myślą o zasilaniu gazem z biomasy stosu ogniw paliwowych typu Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) o mocy elektrycznej 2.5 kW. Krytycznymi parametrami gazu są zanieczyszczenia związkami siarki i chloru, które muszą być z gazu usunięte do poziomu poniżej 1 ppm i 10 ppm, odpowiednio [14]. Obecność smół może również wpły-

Tab. 1. Własności gazu produkowanego w procesie jednostopniowym i procesie KAJOT

Skład gazu suchego, %mol	Proces jednostopniowy	Proces KAJOT
H ₂	13-14	23-25
CO	19-22	22-24
CH ₄	2,5-3,5	1,2-1,9
CO ₂	12-14	10-11
N ₂	50-54	40-42
Wartość opałowa gazu suchego, kJ/Nm ³	4500-5500	5900-6200
Zawartość produktów ubocznych, g/Nm ³ , w tym:		
benzen	1,9-2,5	0,22-2
smoły klasy 2 i 3	1,5-2	0,02-1
smoły klasy 4	0,07-0,25	0
smoły klasy 5	0,13-0,27	0
Punkt rosy smół, °C	170-190	-35
Zawartość H ₂ S, ppm	5-20	1-10
Zawartość pary wodnej, %mol	2-5	10-30
Pył, g/Nm ³	8	0,4-1
sprawność, η, %	69-75	65-70

wać niekorzystnie na działanie ogniwa paliwowego poprzez osadzanie się stałego węgla na powierzchniach anody ogniwa. Prowadzi to do obniżenia osiągnięć ogniwa. Kryterium ilościowe dla dopuszczalnej zawartości smół w gazie do ogniw typu SOFC nie zostały określone, ponieważ zjawisko depozycji węgla zależy od materiału anody, warunków pracy ogniwa, składu gazu w szczególności stężenia pary wodnej oraz składu smół. Analiza termodynamiczna wskazuje, że im cięższe węglowodory wchodzi w skład smół, tym depozycja węgla jest bardziej prawdopodobna z uwagi na wyższy stosunek zawartości węgla do wodoru. Obecność pary wodnej istotnie zmniejsza ryzyko osadzania stałego węgla [11]. Eksperymentalnie wykazano, że w ogniwie SOFC z komercyjną anodą niklową (pracującą w temperaturze <650°C, przy gęstości prądowej 300 mA/cm², zasilanym modelowym gazem zawierającym benzen depozycja węgla nie zachodzi, jeżeli stężenie benzenu nie przekracza 5 g/Nm³ [12]. W pracy [13] opisano niezakończoną pracę ogniwa SOFC zasilanego gazem z biomasy o zawartości smół 10-20 g/Nm³, jednak w opisanych eksperymentach stosowano gaz specjalnie nawilżony do 73% mol. Stosowanie tak wysokich dodatków pary wodnej do gazu komplikuje system oraz obniża sprawność procesu.

Gaz z reaktora KAJOT zawiera mniejszą sumaryczną ilość smół niż gaz z reaktora jednostopniowego. Jednocześnie smoły te charakteryzują się mniejszym ciężarem cząsteczkowym i niższymi prężnościami pary. W tab. 1 porównano składy gazu i parametry procesu uzyskane w reaktorze KAJOT, pracującego w trybie reaktora jednostopniowego (strumień spalin nie był wyprowadzany z układu) i wielostopniowego. Zanieczyszczenia smołowe zostały zaklasyfikowane do 5 klas na bazie ich własności fizykochemicznych [15]:

- klasa 1. Związki nieoznaczalne metodą GC,
- klasa 2. Związki heterocykliczne (np. fenole, pirydyna),
- klasa 3. Związki aromatyczne (lekkie węglowodory aromatyczne)
- klasa 4. Lekkie węglowodory poliaromatyczne (2-3 pierścieniowe WWA),
- klasa 5. Ciężkie węglowodory poliaromatyczne (4-5 pierścieniowe WWA).

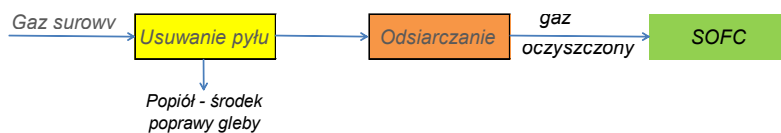
Temperatury punktu rosy smół obliczone zostały za pomocą symulatora Aspen Plus 7.2 na podstawie stężeń składników smół w gazie.

Gaz z procesu KAJOT charakteryzuje się wyższymi stężeniami H₂ i CO oraz mniejszą zawartością CH₄ i CO₂. Korzystną cechą dla zastosowań ga-

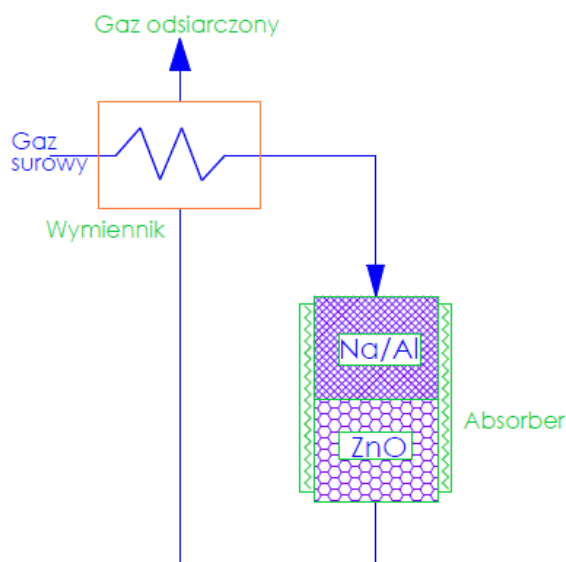
zu w ogniwie paliwowym SOFC jest wyższy stosunek H_2 do CO. W gazie z procesu KAJOT wynosi on powyżej 1 i jest wyższy niż w gazie z procesu jednostopniowego (ok. 0,6). W połączeniu z wyższą zawartością pary wodnej sprawia to, że gaz z procesu KAJOT będzie mniej podatny na depozycję węgla. Mniejsza podatność gazu na depozycję węgla z procesu KAJOT wynika również z mniejszej zawartości węglowodorów, takich jak benzen i smoły. Łączna zawartość benzenu i smół w gazie z procesu jednostopniowego jest bliska krytycznej dla osadzenia węgla (wg autorów pracy [12]) wartości 5 g/Nm^3 . W procesie KAJOT wartość ta nie przekroczyła 3 g/Nm^3 . Istotną cechą gazu oprócz zawartości smół jest również ich skład. Obecność wyższych węglowodorów sprzyja depozycji węgla oraz wykrapaniu się smół w miejscach schłodzenia gazu. Syntetycznym wskaźnikiem oceny stężenia i składu smół jest ich punkt rosy. Punkt rosy określony jest temperaturą, w której zaczynają się wykraplać ciekłe składniki. Może to powodować zakłócenia procesu. W przypadku gazu z procesu jednostopniowego temperatura punktu rosy przekracza 150°C , podczas gdy wskaźnik ten dla gazu z procesu KAJOT wynosi poniżej -30°C . Wymienione cechy sprawiają, że gaz z procesu KAJOT jest lepszym paliwem do aplikacji w ogniwie paliwowym typu SOFC niż gaz z procesu jednostopniowego. Surowy gaz po usunięciu pyłu może być bezpośrednio zastosowany do generacji energii elektrycznej w silniku gazowym sprzężonym z agregatem prądotwórczym.

■ Oczyszczanie gazu procesowego

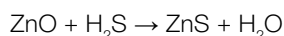
Gaz surowy z reaktora KAJOT nie może być zastosowany bezpośrednio w ogniwie SOFC z uwagi na zbyt wysoką zawartość siarki. Siarka występuje w gazie syntezowym głównie w postaci siarkowodoru H_2S . Znaną metodą usuwania tego związku jest jego adsorpcja na tlenku cynku ZnO w reakcji:



Rys. 5. Linia oczyszczania gazu do ogniw paliwowych typu SOFC



Rys. 6. Odsiarczanie: schemat połączeń adsorbera siarki



Drugą przeszkodą jest stosunkowo wysoka zawartość pyłu, który mógłby osadzać się we wnętrzu ogniwa. W celu usunięcia tych zanieczyszczeń zaprojektowano, zbudowano i przetestowano prostą linię oczyszczania gazu. Linia ta składa się z trzech typowych aparatów: chłodnicy, cyklonu oraz adsorbera siarkowodoru i chlorowodoru. Na wstępie gaz jest chłodzony w chłodnicy wodnej do temperatury 400°C . Chłodzenie jest konieczne z uwagi na okno temperaturowe ZnO: $200\text{-}400^\circ\text{C}$. Następnie gaz przepływa do cyklonu, gdzie następuje wydzielenie cząstek stałych. Odpylony gaz o temperaturze ok. 350°C kierowany jest do adsorbera. Zastosowany adsorber umożliwia jednocześnie usuwanie H_2S i HCl. Wieża adsorpcyjna została wypełniona dwoma sor-

bentami. Górną część wieży wypełnia wodorowęglan sodu, który wiąże HCl. Wcześniej usunięcie HCl jest konieczne, gdyż związek ten może powodować zatrucie drugiego sorbentu, jakim jest ZnO. W dolnej części wieży gaz przepływa przez złożo ZnO utrzymywane w temperaturze $200\text{-}400^\circ\text{C}$, gdzie obecny w gazie H_2S ulega adsorpcji i reakcji w złożu ZnO (rys. 5, 6).

Właściwości tak oczyszczonego gazu pokazano w tab. 2. Wskazują one na możliwość bezpośredniego zasilania ogniwa SOFC tak oczyszczonym gazem.

Instalacja zgazowania biomasy w postaci zrębków drzewnych o mocy $10\text{-}30 \text{ kW}$ pracuje optymalnie przy zasilaniu paliwem w ilości ok. 5 kg/godz. produkując gaz w ilości ok. 10 kg/godz. , Moc strumienia gazowego wynosi 16.7 kW . Instalacja może

Tab. 2. Własności oczyszczonego gazu z procesu KAJOT do aplikacji w systemach ogniw paliwowych typu SOF

Skład gazu suchego, %mol	
H ₂	24,4
CO	23,6
CH ₄	1,3
CO ₂	10,3
N ₂	40,5
Wartość opałowa gazu suchego, kJ/Nm ³	6000
Zawartość produktów ubocznych, g/Nm ³ , w tym:	
benzen	0,2
smoly klasy 2 i 3	0,02
smoly klasy 4	0
smoly klasy 5	0
Zawartość H ₂ S, ppm	<0,5
Zawartość pary wodnej, %mol	10-30
Pył, ppmw	50

być zintegrowana z układem krótkiego stosu ogniw paliwowych o mocy elektrycznej 2.5-5 kW.

Wnioski

Rozwój małoskalowych technologii generacji energii na bazie zgazowania biomasy uzależniony jest głównie od rozwiązania problemów związanych z jakością gazu i metodami jego oczyszczania. W Instytucie Energetyki opracowano układ reaktora KAJOT produkujący gaz o wyższej czystości niż w typowych technologiach. Skład gazu i stopień jego oczyszczenia wskazują, że surowy gaz z procesu KAJOT po oczyszczeniu w bardzo prostej linii oczyszczania może być zastosowany do zasilania ogniwa paliwowego typu SOFC. Gaz w linii oczyszczania jest chłodzony do temperatury powyżej 200°C, oznacza to, że woda w nim zawarta nie wykrapla się. Nie powstaje zatem kłopotliwy odpad, jakim jest kondensat powstający zwykle w niskotemperaturowych liniach oczyszczania gazu z procesu zgazowania biomasy. Drugą zaletą prowadzenia procesu oczyszczania gazu w temperaturze wyższej od temperatury kondensacji pary wodnej jest fakt, że gaz nie wymaga dodatkowego nawilżenia przed wlotem do ogniwa. Woda w nim zawarta sprawia, że układ termodyna-

micznie znajduje się powyżej granicy wydzielenia stałego węgla. Efekty zastosowania wysokotemperaturowej linii oczyszczania gazu oraz jej prostota były możliwe dzięki uniknięciu obecności wyższych węglowodorów (smoly klasy 4) w surowym gazie wytwarzanym w wielostopniowym reaktorze KAJOT.

□

Literatura

- Ahrenfeldt J., Thomsen T. P., Henriksen U., Clausen J.R., *Biomass gasification cogeneration - A review of state of the art, technology and near future perspectives*, *Progress in Energy and Combustion Science* 46 (2015) 72-95.
- Bio-based Chemicals, Value Added Products from Biorefineries*, www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Task-42-Bio-based-Chemicals-value-added-products-from-biorefineries.pdf, dostęp 2017.01.05.
- Analiza możliwości rozwoju produkcji urządzeń dla energetyki odnawialnej w Polsce dla potrzeb krajowych i eksportu, Warszawa 2010, www.mg.gov.pl.
- Kubica K., *Techniczne uwarunkowania produkcji czystej energii z paliw stałych dla sektora komunalno-bytowego w odniesieniu do krajowej i UE strategii poprawy jakości powietrza*, Konferencja „Czyste niebo nad Polską”, Katowice 2014.
- Praca własna Instytutu Energetyki, CPC/11/STAT/12.

- Morandin M., Marechal F., Giacomini S., *Synthesis and thermos-economic design optimisation of wood-gasifier-SOFC systems for small scale applications* *Biomass and Bioenergy*, 49 (2013) 299-314.
- Ilmurzyńska J., *Wykorzystanie biomasy w stanie nieprzetworzonej, w: Odnawialne źródła energii. Rolnicze surowce energetyczne*, pod red. B. Kołodziej i M. Matyki, PWRiL, 2012.
- PL 219483, 2011 r.
- Milne T. A., Abatzoglu N., Evans R.J., *Biomass Gasifier „Tars”: Their Nature, Formation and Conversion*, National Renewable Laboratory, NREL/TP-570-255357, 1998.
- Janina Ilmurzyńska, Krzysztof Remiszewski, Arkadiusz Baran, Agnieszka Pełka, Karol Białobłocki, Beata Murlikowska, *„Technologia zgazowania biomasy dla efektywnej generacji energii w małej skali”*, WNITE, Warszawa 2015, ISBN 978-83-7789-389-0.
- Lorente E., Millan M., Brandon N.P., *Use of gasification syngas in SOFC: Impact of real tar on anode materials*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 7271-7278.
- Mermelstein J., Millan M., Brandon N.P., *The interaction of biomass gasification syngas components with tar in a solid oxide fuel cell and operational conditions to mitigate carbon deposition on nickel-gadolinium doped ceria anodes*, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5027-5034.
- Hofmann Ph., Panopoulos KD, Aravind PV, Siedlecki M, Shweiger A, Karl J, i in., *Operation of solid oxide fuel cell on biomass product gas with tar levels >10 g Nm⁻³*, *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, 34, 9203-12.
- Błesznowski M., Jewulski J., Zieleniak A., *Determination of H₂S and HCl concentration limits in the fuel for anode supported SOFC operation*, *Cent. Eur. J. Chem* 11(6), 2013, 960-967.
- Energy Research Centre of the Netherlands, *“Theresites, the tar dew point site”*. [Online] www.thersites.nl/classification.aspx. [dostęp: 10.01.2017].