

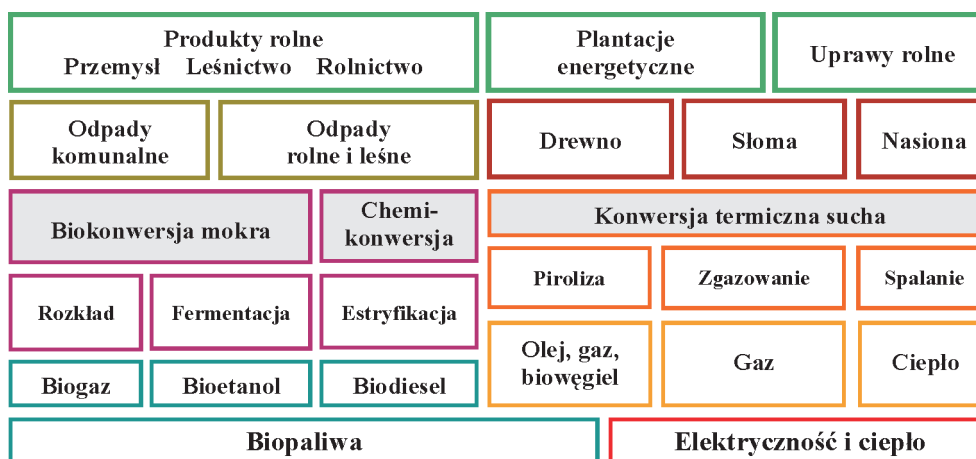
Witold M. Lewandowski, Michał Ryms, Piotr Meler
Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Gdańsk

Termiczno-chemiczna piroliza do biopaliw ciekłych i gazowych, jako metoda podnoszenia sprawności konwersji energii biomasy

Wprowadzenie

Wykorzystanie biomasy do produkcji ciepła w procesach bezpośredniego spalania lub współspalania jest ekonomicznie najmniej opłacalnym sposobem konwersji energii chemicznej w użyteczną. Efektywniejszym sposobem jest konwersja w układach kogeneracyjnych i trigeneracyjnych,

ze względu na ich wyższą sprawność. Jednak najbardziej opłacalna jest konwersja w biopaliwa ciekłe lub gazowe. Na rysunkach 1 i 2 zestawiono wszystkie metody konwersji biomasy w energię cieplną i elektryczną oraz w biopaliwa: stałe, ciekłe i gazowe [6].



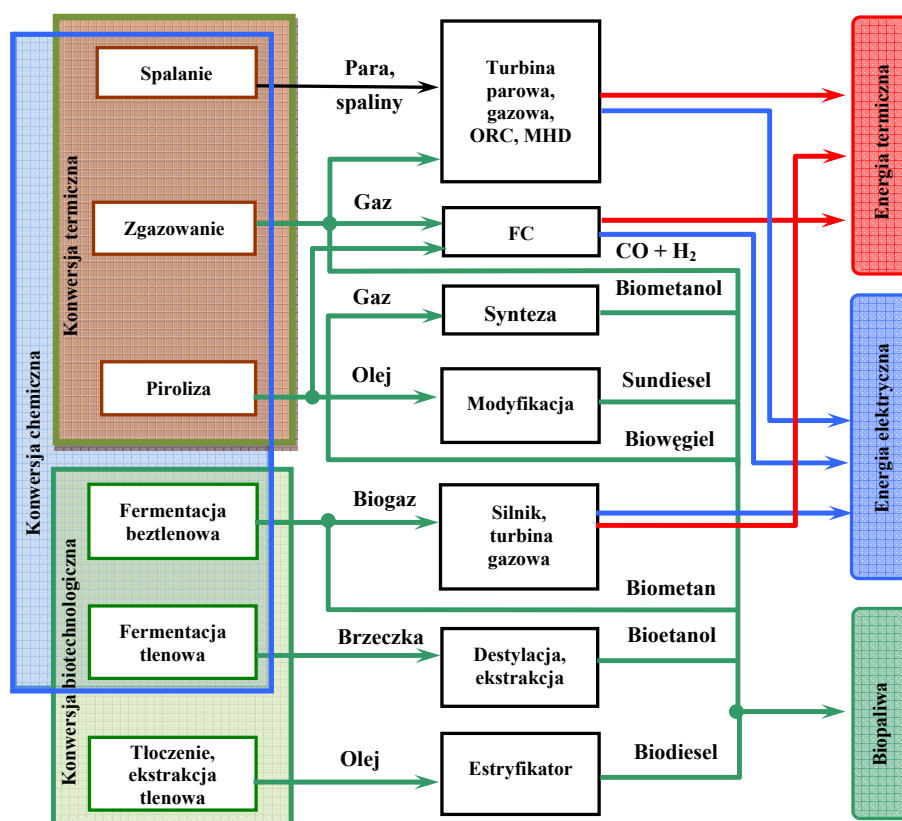
Rys. 1. Źródła i rodzaje biomasy oraz metody ich konwersji [6]

Termiczny rozkład biomasy

Termiczny rozkład biomasy, który jest procesem endotermicznym, wymagającym atmosfery beztlenowej, prowadzi do powstania trzech produktów:

- biokarbonatu – węgla drzewnego, w przypadku rozkładu drewna,
- oleju, który jest mieszaniną węglowodorów,
- gazu – również mieszaniny węglowodorów, ale gazo-

wych, o wartości opałowej ok. 12 MJ/kg. Jego skład zależy od temperatury rozkładu biomasy i tak, np. dla temperatury 482°C/926°C w procentach objętościowych jest on następujący: 5,56/32,48 H₂; 12,34/10,45 CH₄; 33,50/35,25 CO; 3,03/1,07 C₂H₆; 0,71/2,43 C₂H₂. W sumie gazy palne stanowią w tej mieszaninie 54,97% dla temperatury 482°C lub 81,68% dla 926°C [9].



Rys. 2 Przegląd metod konwersji biomasy w użyteczną energię elektryczną i termiczną oraz w biopaliwa stałe, gazowe i ciekłe

Proporcje gazu, oleju i biokarbonatu w produktach rozpadu zależą od tempa przyrostu temperatury, czasu rozkładu, temperatury i ciśnienia. Przy szybkim rozkładzie termicznym ponad 65% biomasy przetwarza się w gaz (gazyfikacja); przy średnim tempie z ponad 70% biomasy powstaje olej (piroliza) i przy rozkładzie powolnym otrzymuje się ponad 35% biokarbonatu (biokarbonizacja). Okazuje się, że jest jeszcze jeden czynnik mający wpływ na przebieg termicznego rozkładu biomasy, a mianowicie katalizator. Firmie Alphakat GmbH w Buttenheim k. Norymbergii, dzięki dodaniu zeolitu glinokrzemowego do termicznie rozkładanej biomasy (węgla, słomy oraz osadów z oczyszczalni ścieków komunalnych) udało się przesunąć przebieg reakcji rozkładu w kierunku otrzymywania większej ilości produktów ciekłych, kosztem produktów gazowych i stałych.

Proces termicznego rozkładu biomasy rozpoczyna się już od temperatury 200°C, przy czym górna wartość temperatury nie jest ograniczona; może nią być nawet temperatura plazmy. Produktem końcowym jest węgiel drzewny i gazy pirolityczne.

W temperaturze pokojowej z gazu pirolitycznego wykrapla się ok. 30-proc. (wagowo) mieszanina olejów, alkoholi, węglowodorów i innych związków organicznych.

Zgazowanie

Ze względu na wytrzymałość instalacji, temperatura gazyfikacji i częściowej pirolizy nie powinna przekroczyć 950°C. Temperaturę tę reguluje się ilością wprowadzanej do gazyfikatora pary wodnej, która reaguje endotermicznie z pozostałością po pirolizie – węglem drzewnym:



Otrzymany gaz jest mieszaniną pierwotnego gazu pirolitycznego z gazem wodnym, a jego wartość opałowa wzrasta o ok. 50% i wynosi ok. 11 MJ/kg [9].

Proces zgazowania przeprowadza się w zamkniętych reaktorach zwykłych lub ze złożem fluidalnym. Uzyskany gaz; głównie wodór i tlenek węgla, może być spalany w kotle parowym, a wytworzoną parą można napędzać turbiny w elektrociepłowni. W innej wersji gaz z biomasy można zastosować w turbinie gazowej. Z jednej tony biomasy, np. drewna o wartości opałowej 16,2 MJ/kg, można w ten sposób otrzymać 1450 kWh energii elektrycznej. Gaz uzyskany ze zgazowania biomasy można również bezpośrednio przetworzyć na prąd elektryczny w ogniwoch paliwowych.

Gazyfikatory ze złożem stałym stosuje się przy mocach: do ok. 1,5 MW przy układzie współprądowym i ok. 2,5 MW dla zgazowania prowadzonego w przeciuprądzie. Reaktory fluidalne mogą przetwarzać do ok. 15 Gg/h suchej biomasy, wytwarzając energię o mocy od 25 MW do ok. 100 MW.

Doświadczenia zagraniczne

Na świecie pracuje już kilka instalacji tego typu. Poniżej wymieniono kilka przykładowych, działających w Europie [10]:

- Lahti Kymijarvi (Finlandia) – moc 160 MW, przetwarzająca odpady z przemysłu drzewnego, tekstylnego oraz torf,
- Värnamo (Szwecja) – uruchomiona w 1996 r., o mocy 6 MW energii elektrycznej i 9 MW energii cieplnej oraz sprawności generatora 80%. Cena sprzedaży wytworzonego w niej prądu wynosi 33 EUR/MWh, co przy cenie biomasy 6 EUR/MWh dobrze rokuje na przyszłość tej technologii,
- w Wielkiej Brytanii realizowany jest projekt elektrociepłowni opalanej wierzbą (*Salix viminalis*), o łącznej mocy 8 MW (docelowo 35 MW). Plantacja wierzby i rośliny *Misanthus sinensis* ma wynosić 7000 ha, co wraz drewnem odpadowym z lasów zapewni dostawy 150–170 Tg/a biomasy,
- w Bulle w Szwajcarii pracuje reaktor wytwarzający gaz o wartości energetycznej $4,9 \text{ MJ/m}^3$; instalacja ma moc 55 kW i gazyfikuje 60 kg/h drewna odpadowego,
- szwajcarska firma Xylowatt projektuje i wykonuje instalacje zgazowania biomasy głównie na potrzeby krajów rozwijających się. Odbiorcą sześciu instalacji, o mocach 80–2000 kW, w latach 1996–2001 były Indie,
- w Gueeing (Austria) eksploatowana jest elektrociepłownia na biomasę z wodno-parowym zgazowaniem biomasy, o mocy elektrycznej 2 MW i cieplnej 4,5 MW.

Więcej informacji o energetycznym wykorzystaniu biomasy do produkcji ciepła i energii elektrycznej w kogeneracji i o instalacjach tego typu pracujących w Europie można znaleźć na stronie European BIO CHP [5].

Doświadczenia Polski

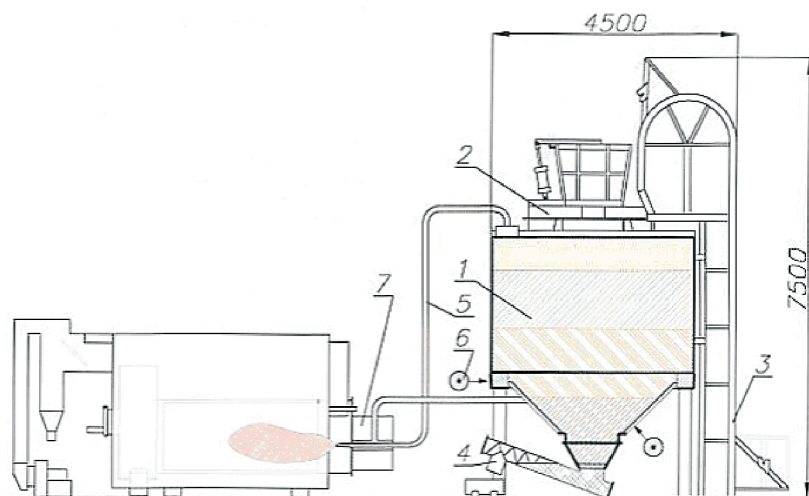
W Lubuskich Zakładach Garbarskich w Lesznie Górnym działa instalacja zgazo-

wania biomasy EKOD-1, o mocy 3 MW, opracowana przez firmę SEGI-AT Sp. z o.o. (rysunek 3). Jest ona przeznaczona do utylizacji odpadów w zakładach garbarskich i przetwarza 8 Mg/24 h mokrych ścinków skóry w ciepło, produkując 4 Mg/h pary wodnej o ciśnieniu 1,3 MPa.

Proces zgazowywania odpadów przebiega dwustopniowo. W pierwszym etapie zgazowania, przy niedoborze powietrza i w temperaturze 600–800°C powstaje gaz palny i pozostałość mineralna. W drugim etapie procesu gaz jest spalany w komorze dopalania, w temperaturze 1000–1200°C. Reaktor uzyskał sprawność eksploatacyjną 92%. Dzięki wykorzystaniu energii z EKOD-1 w Zakładach Garbarskich można było zainstalować nowy kocioł opalany gazem otrzymanym ze zgazowania odpadów produkcyjnych i wyeliminować część dotychczas spalane go węgla, niezbędnego do wytwarzania pary technologicznej w ilości około 10 ton pary o ciśnieniu 1,3 MPa na godzinę [4]. Katalogowe parametry zgazowarki EKOD-1 są następujące: wydajność – 2,5 MW, przerób – 850 kg/h biomasy o wymiarach do 40 cm, moc elektryczna zainstalowana – 25 kW i masa – 43 tony [12].

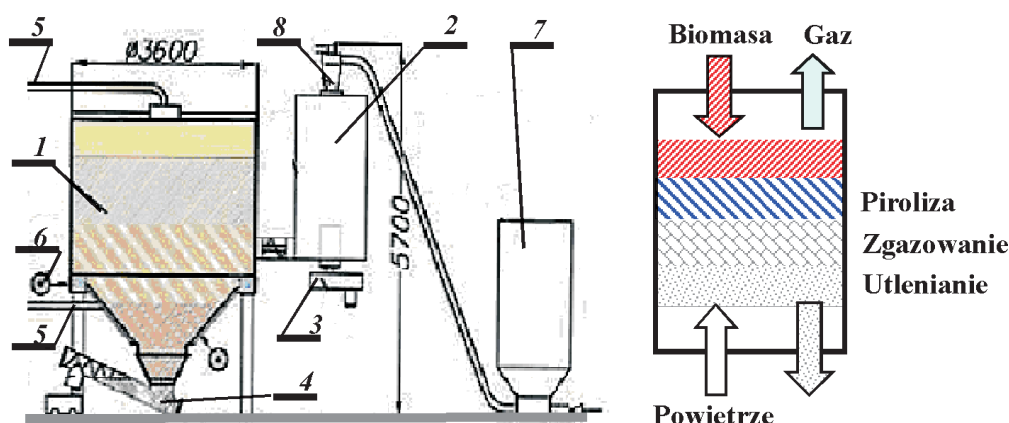
Na rysunku 4 przedstawiono schemat kolejnej zgazowarki, EKOD-2, produkowanej w Zakładach Mechanicznych ZAMER w Kraszewie k. Lidzbarka Warmińskiego, która ma następujące parametry katalogowe: moc – ok. 2,8 MW, przerób – 1000 kg/h, moc elektryczna zainstalowana – 35 kW i masa – 40 ton.

Badania eksploatacyjne przeciuprądowej zgazowarki EKOD, w której zgazowanie przebiega zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 4, przeprowadzono w Zakładzie Meblarskim Holzwerk sp. z o.o., w Drygałach.



Rys. 3. Gazyfikator EKOD-1, współpracujący z kotłem wodnym (komin na rysunku pominięto)

1 – generator gazu, 2 – śluza, 3 – zespół transportowo-załadawczy, 4 – zespół usuwania popiołu, 5 – rurociąg, 6 – instalacja powietrzna, 7 – zespół palnika i komory spalania [12]



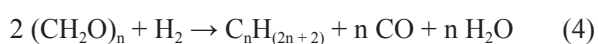
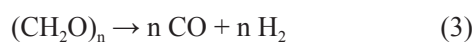
Rys. 4. Przeciwnapływowy gazyfikator biomasy rozdrobnionej EKOD-2 oraz schemat i etapy procesu zgazowania

1 – generator gazu, 2 – zasobnik, 3 – zespół napędowy, 4 – zespół usuwania popiołu, 5 – rurociągi, 6 – instalacja powietrzna, 7 – zbiornik biomasy, 8 – cyklon [12]

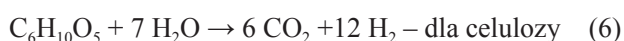
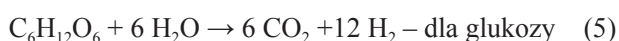
Średni pomiarowy strumień paliwa, którym było drewno opadowe z procesu produkcyjnego o wartości opałowej 17,6 MJ/kg, wynosił 488 kg/h. Zgazowarka współpracowała z kotłem wodnym o mocy 3,5 MW, produkującym ciepło na potrzeby zakładu. W stanie ustalonym pracy układu, przy mocy wyjściowej 2 MW, zgazowanie przebiegało w temperaturze: 768, 762 i 770°C (górną reaktora, środek i dolną część stożkową), przy ciśnieniu atmosferycznym, i z 1 kg paliwa uzyskiwano 2,6 Nm³ gazu o wartości opałowej 5,76 MJ/Nm³. W warunkach tych sprawność zgazowania wyniosła 84% [3].

Biodegradacja termiczna połączona z uwodornieniem

Jest to również proces ciśnieniowego beztlenowego zgazowania biomasy, ale prowadzony w taki sposób, aby produktem końcowym była jak największa ilość węglowodorów płynnych. Reakcja przebiega dwuetapowo; w pierwszym etapie powstaje gaz wodny, który następnie redukuje biomasę do węglowodorów płynnych:



Wodór do uwodornienia można także pozyskać w wyniku zgazowanie hydrotermalnego mokrej biomasy w warunkach okołokrytycznych wody ($T_c = 374,15^\circ\text{C}$; $P_c = 22,14 \text{ MPa}$). Biomasa reaguje wówczas:



W procesie zgazowania hydrotermalnego powstają: wodór, tlenek węgla, znaczne ilości metanu i wyższe

węglowodory. Proces ten można prowadzić dwiema metodami:

- niskotemperaturową: $T = 350\text{--}600^\circ\text{C}$, z katalizatorem ZrO_2 ,
- średnotemperaturową: $T = 500\text{--}800^\circ\text{C}$, z katalizatorami KOH , KHCO_3 oraz K_2CO_3 .

Zdaniem specjalistów, sposób przetwarzania biomasy w biopaliwa płynne jest [11] ekonomicznie najbardziej uzasadniony. Ich zdaniem, zyski z przetworzenia biomasy na ciepło, przetworzonej na energię elektryczną lub w paliwa płynne, mają się do siebie jak:

$$\text{ciepło} : \text{energia elektryczna} : \text{paliwo płynne} = 1 : 3 : 9 \quad (7)$$

Dotychczasowa cena paliw nie była motorem napędowym poszukiwania nowych technologii. Obecnie, gdy sytuacja się zmieniła i znaczenie biopaliw wzrosło, można przewidzieć wzrost zainteresowania biodegradacją termiczną biomasy w kierunku pozyskiwania z niej biopaliw.

Piroliza biomasy

Pirolityczny termiczny rozkład biomasy jest procesem złożonym, w którym wzajemnie nakładają się na siebie następujące reakcje: dehydratacji (odwodnienia), izomeryzacji, aromatyzacji, zwęglenia, utlenienia i inne. Towarzyszą im reakcje wtórne, np.: termiczny rozkład wody do gazu wodnego, krawing, reakcje syntezy syngazu i kondensacji itd. Produktami – w zależności od parametrów technologicznych, głównie temperatury i tempa jej wzrostu – są: para wodna, tlenki węgla, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, smoły, polimery, wodór i węgiel. Zmienność składu i udziałów poszczególnych składników w produktach rozkładu pirolitycznego drewna, w funkcji temperatury, podano w tablicy 1.

Tablica 1. Skład gazu wolnej, suchej destylacji biomasy (drewna), w funkcji temperatury

Proces	Temp.	H ₂	CO	CO ₂	HC
	[°C]	[% mol.]			
Dehydratacja	155–200	0	30,5	68,0	2,0
Powstają tlenki węgla (utlenienie)	200–280	0,2	30,5	66,5	3,3
Pojawiają się węglowodory (HC)	280–380	5,5	20,5	35,5	36,6
Powstają węglowodory	380–500	7,5	12,3	31,5	48,7
Dysocjacja	500–700	48,7	24,5	12,2	20,4
Powstaje wodór	700–900	80,7	9,6	0,4	8,7

Pozostałe przykłady technologii pirolitycznych

W tablicy 2 zebrano większość najpopularniejszych, stosowanych obecnie technologii pirolitycznego przetwarzania biomasy w energię użyteczną.

Tablica 2. Zestawienie najpopularniejszych i najnowszych technologii pirolitycznych [10]

Technologia	Producent	Surowiec	Wydajność	Temp.
			[kg/h]	[°C]
BTG Flash Pyrolyse	BTG Biomass Technology Group	Biomasa	250, 5000 w rozruchu	500
Pyrocycling Process	Pyrovac Group Inc., Ecosun b.v.	Biomasa	3500	475
ENTECH Pyrolytic Gasification System	ENTECH Renewable Energy Technologies PTY Ltd.	Biomasa i odpady organiczne	Typoszeregi 200–36000	500
Waste Gas Technology	Waste Gas Technology Ltd.	Suche osady ściekowe	500	750–850
Sucha destylacja metodą Ragaillera	RATech	Odpady komunalne i biomasa	b.d.	450–560
HD-PAWA-THERM	UC Prozesstechnik GmbH	Osady ściekowe	b.d.	600–700

Podsumowanie

Produktem termicznego rozkładu biomasy są: biowęgiel, biopaliwa ciekłe i palny gaz (wodny, generatorowy). Dzięki zwiększonej gęstości energii w tych przetworzonych biopaliwach, ich transport, magazynowanie i dalsze przetwarzanie jest ekonomicznie i ekologicznie bardziej opłacalne niż surowej biomasy, która jest lekka i ma małą kaloryczność.

Zaprezentowane w niniejszym opracowaniu metody przetwarzania biomasy w energię użyteczną stanowią zaledwie niewielki wycinek z dostępnych na rynku możliwości. Celem autorów nie było jednak wyczerpanie tematu, lecz zebranie najważniejszych, zaawansowanych technicznie procesów w jednej pracy – co pomaga usystematyzować aktualną wiedzę na ten temat.

Artykuł nadesłano do Redakcji 18.02.2010 r. Przyjęto do druku 18.05.2010 r.

Recenzent: doc. dr inż. Andrzej Froński

Literatura

- [1] Andre' P.C. Faai: *Bio-energy in Europe: changing technology choices*. Energy Policy, 34, pp. 322–342, 2006.
- [2] Centrum Doskonałości CONBIOT, *Termochemiczna konwersja paliw stałych, piroliza, zgazowanie, spalanie biomasy i odpadów*. Materiały elektroniczne, <http://conbiot.ichpw.zabrze.pl/piroliza.htm>
- [3] Chmielniak T., Żuromski Z.: *Zgazowanie biomasy w układach małej mocy na przykładzie gazogeneratora firmy ZAMER*. http://conbiot.ichpw.zabrze.pl/24_Zgazowanie_biomasy_w_uk3adach_ma3ej_moc.pdf
- [4] *Energetyczne użytkowanie biomasy roślinnej*. Odnawialne Surowce Energetyczne. GLOBEnergy, nr 0.2–0.3(04),

- 2003, <http://www.globe-energy.pl/index2.php?id2=004&id3=030&dz=biopaliwa>
- [5] European BIO CHP, <http://www.dk-teknik.dk/cms/site.asp?p=1042>
- [6] Grant Ballard-Tremer, Opportunities for Biomass Energy Programmes – Experiences & Lessons Learned by UNDP in EU & the CIS, Final Report, 2007.
- [7] Lewandowski W.M., Ryms M., Meler P.: *Termiczno-chemiczna konwersja biomasy w biopaliwa ciekłe i gazowe*. Prace Instytutu Nafty i Gazu, nr 162, s. 219–223, Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna: *Efektywność Energetyczna 2009*, Kraków, 21–23.09.2009.
- [8] Lewandowski W.M., Ryms M.: *Koncepcje rozwiązań aparaturowych do pirolitycznej produkcji biopaliw ciekłych, stałych i gazowych z biomasy, ze szczególnym uwzględnieniem lignocelulozy i gumy*. Projekt kluczowy nr POIG.01.01.02-00-016/08. Zlec.: Centrum Badań Energii Odnawialnej Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. *Modelowe kompleksy agroenergetyczne jako przykład kogeneracji rozproszonej opartej na lokalnych i odnawialnych źródłach energii*, s. 35, 2009.
- [9] Pilawski M., Grzybek A., Rogulska M.: *Energetyczny recykling odpadów organicznych*. Ekologia i Technika nr 2(44), 2000.
- [10] Piwowarczyk J.: *Energetyczne użytkowanie biomasy roślinnej*. GLOBEnergy, nr 0.2–03, s. 32–38, 2003.
- [11] Popczyk J.: *Development of bioenergy sector in the light of European energy and climate policies*. Oil & Fuels for Sustainable Development AUZO, Gdańsk, 2008.
- [12] Zgazowarki biomasy EKOD-1, EKOD-2, ZAMER Spółka Komandytowa, Lidzbark Warmiński, www.zamer.com.pl/



Prof. Witold M. Lewandowski – ukończył Wydział Chemiczny i B.M. Politechniki Gdańskiej. Przewodniczący Rady Programowej Fundacji Poszanowania Energii w Gdańsku, członek Sekcji Termodynamiki Komitetu Termodyn. i Spalania PAN i Polskiego Towarzystwa Pomp Ciepła. Autor 8 książek, 73 publikacji, 20 patentów, 111 referatów i 115 opracowań przemysłowych.



Mgr inż. Michał RYMS – ukończył studia na Wydziale Fizyki Techn. i Matem. Stosow. Politechniki Gdańskiej. Obecnie doktorant na Wydz. Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Stypendysta programu InnoDoktorant – II edycja. Autor 3 rozdz. w książkach, 20 publik. i referatów, 2 prac badawczych zleconych i 1 zgłoszenia patentowego. Zainteresowania – głównie alternatywne źródła energii.



Mgr inż. Piotr MELER – absolwent Wydz. Budownictwa Lądowego oraz Wydz. Oceanotech. i Okrętown. Politechniki Gdańskiej. Pracownik oraz doktorant na Wydziale Chemicznym PG. Współautor 4 rozdziałów w książkach, 14 publikacji i referatów oraz zgłoszenia patentowego. Stypendysta projektu InnoDoktorant. Zainteresowania: OZE, informatyka, innowacje.

Praca współfinansowana przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Projekt systemowy Województwa Pomorskiego pn.: „InnoDoktorant – stypendia dla doktorantów, II edycja”.

This research work was supported by the European Union in the framework of the European Social Fund. The system project of the Pomorskie Voivodeship „InnoDoktorant – Scholarships for PhD students, II edition”.



HUMAN CAPITAL
NATIONAL COHESION STRATEGY



POMORSKIE
VOIVODESHIP

EUROPEAN
SOCIAL FUND

