

Włodzimierz Kotowski, Eduard Konopka¹⁾

Miejsce biomasy drzewnej w procesach pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych

Technologia pirolizy

W funkcjonowaniu współczesnego przemysłu światowego, charakteryzującego się wysoką specjalizacją, ogromną rolę odgrywa towarowy transport samochodowy, w którym ponad 90% stanowią pojazdy z silnikami Diesla – najbardziej efektywną maszyną na paliwa płynne. Paliwa płynne natomiast są najwartościowszą – obok elektrycznej – postacią energii, bez których nie sposób wyobrazić sobie współcześnie życia na naszej planecie.

Tymczasem zasoby ropy są ograniczone, a obecnie udokumentowane wynoszą 153 miliardy ton, przy aktualnym jej przerobieniu 4,1 mld ton/rok. Stale rosnące zużycie pierwotnych nośników energii obciąża nasze środowisko emisją produktów ich spalania, czego syntetycznym wskaźnikiem może być systematyczny wzrost efektu cieplarnianego.

Paliw płynnych – nawet w dłuższym horyzoncie czasowym – nie da się zastąpić innymi nośnikami energii. Gdy zabraknie ropy, piasków i łupków bitumicznych trzeba będzie je wytwarzać energochłonnymi technologiami z węgla i gazu ziemnego, co już czyniono podczas II wojny światowej.

W tej sytuacji możliwości ich wytwarzania z upraw odpowiednich roślin i ich przetwarzanie należy traktować z najwyższym zaangażowaniem sił oraz środków.

Problematyka ta staje się dodatkowo motywowana równoczesnym rozwiązaniem trzech ważnych kompleksów tematycznych współczesnego społeczeństwa przemysłowego:

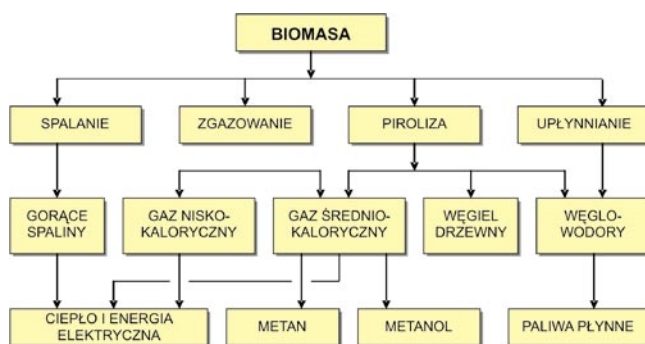
- 1) pełnym wykorzystaniem pokaźnych rezerw w leśnictwie oraz rolnictwie z równoczesną poprawą jego ekonomiki, co ma strategiczne znaczenie i w naszym kraju; wiąże się z tym nowe miejsca pracy;
- 2) obciążaniem środowiska naturalnego mniejszą emisją szkodliwych substancji; najważniejsze jest tu maksymalne zbliżenie się do pełnego zamknięcia obiegu dwutlenku węgla; ten, który powstaje ze spalania ekologicznych paliw płynnych, absorbują rośliny poprzez fotosyntezę w okresie ich wegetacji;
- 3) wytwarzaniem alternatywnych źródeł paliw płynnych, co podwyższa pewność ich dostaw.

Szacuje się, że całkowita ilość biomasy, tworzącej się rocznie w procesie fotosyntezy na naszej planecie, wynosi około 2×10^{11} ton materii organicznej [1–2]. Tymczasem roczne spożycie żywności przez mieszkańców ziemi wynosi obecnie około 1180 mln ton, co stanowi znikomą część przyrostu biomasy (poniżej 1%).

¹⁾ Prof. dr hab. inż. Włodzimierz Kotowski oraz prof. dr inż. Eduard Konopka są pracownikami naukowymi na Wydziale Mechanicznym Politechniki Opolskiej.

Przy okazji warto podać fakt, że zawartość energii w rocznym światowym przyroście biomasy (4×10^{21} J) stanowi 65% udokumentowanych zasobów węgla, ropy i metanu.

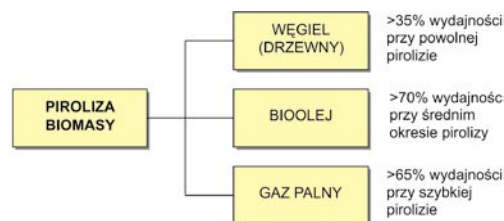
Biomasa łatwo przetwarza się w paliwo do postaci stałej, płynnej i gazowej [3]. Dziś gospodarka światowa dysponuje czterema technologiami przetwarzania biomasy, które wymieniono na rysunku 1.



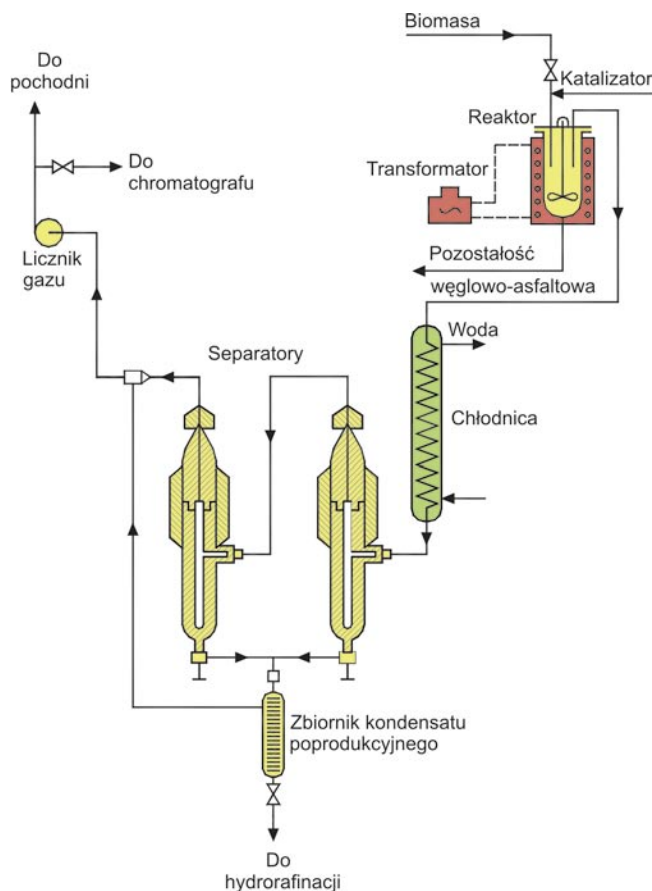
Rys. 1 Technologie, produkty pośrednie i końcowe termochemicznej konwersji biomasy [3]

Spośród technologii z rysunku 1 w niniejszym artykule omówiono pirolizę oraz spalanie, głównie drewna, obok słomy oraz osadów z oczyszczalni ścieków komunalnych.

Wiadomo od lat, że proces pirolizy jest termiczną konwersją substancji organicznej bez dostępu tlenu. Jako produkt końcowy uzyskuje się węgiel-koksik, frakcję ciekłą oraz mieszaninę palnych gazów. Rozróżnia się trzy odmiany pirolizy: konwencjonalną (jej przedstawicielem są koksownie węgla), oraz o średnim i szybkim czasie koksowania, co ma istotny wpływ na uzysk produktów (p. rys. 2). Wynika z niego, że w dłuższym czasie koksowania biomasy dominuje koks, w średnim okresie bioolej, a w krótkim czasie tego procesu – gaz palny.



Rys. 2. Wpływ czasu pirolizowania biomasy drzewnej na uzysk głównej masy produktów [3]



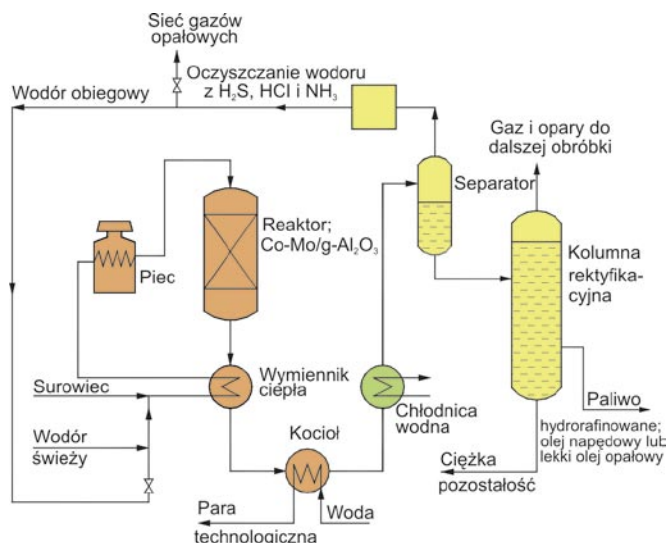
Rys. 3. Schemat procesowy laboratoryjnej instalacji do pirolizy drewna, słomy lub osadów pościekowych z udziałem glinokrzemowego katalizatora zeolitowego dla maksymalizacji uzysku oleju napędowego i/lub lekkiego oleju opałowego

W czasopiśmie *VDI – Nachrichten* z 15 lipca 2005 r. firma *Alphakat GmbH* w Buttenheim koło Norymbergi [4] poinformowała o możliwości zwiększenia ilości oleju napędowego podczas pirolizy drewna, słomy oraz osadów z oczyszczalni ścieków komunalnych poprzez zmieszanie tych surowców z katalizatorem glinokrzemowym w postaci zeolitu.

Autorzy niniejszego artykułu powtórzyli te badania w instalacji laboratoryjnej, której schemat przedstawiono na rysunku 3. Zastosowano zmielone wysuszone drewno (a potem słomę) w mieszaninie z podanym katalizatorem. Uzyskano faktycznie godną uwagi wydajność biooleju, a w nim sporo frakcji o zakresie temperatur wrzenia od 180 do 370°C.

Uzyskany produkt zawierał jednak pokaźną ilość substancji żywicujących, przez co jego barwa szybko i silnie brązowieła. Po poddaniu produktu hydrowyodróżnieniu pod ciśnieniem 5 MPa w temperaturze 365°C na katalizatorze $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i rektyfikacji (p. rys. 4) uzyskano biodiesel zgodny z Polską Normą. Termiczna sprawność katalitycznego procesu pirolizy biomasy drzewnej wyniosła w temperaturze oscylującej wokół 400°C prawie 70%.

Dziś uprawa drzew i krzewów energetycznych silnie się rozwija w Polsce i w wielu innych krajach Europy, co stymuluje zakrojone na szeroką skalę działania badawczo-wdrożeniowe w tym obszarze. Według Autorów prezentowana technologia powinna być opłacalna przy cenie ropy powyżej 65 USD/baryłkę.

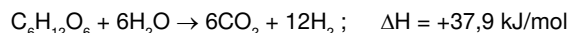


Rys. 4. Schemat hydrowyodróżnienia (lekkiej i średniej frakcji) z pirolizy drewna i innych rodzajów biomasy

Wodór i metan bezpośrednio z biomasy drzewnej w reakcji z wodą o parametrach nadkrytycznych

Silnie zawadnioną biomasę oraz jej odpady można efektywnie wykorzystać do bezpośredniego wytwarzania gazu z pokaźnym udziałem wodoru i to w reakcji z wodą o nadkrytycznych parametrach (powyżej 22,1 MPa i 374°C). Wytworzony w tym procesie gaz, bogaty w wodór, można wykorzystać w elektrociepłowniach lokalnych poprzez jego spalanie w silniku (Otta lub Stirlinga), sprzężonym z generatorem elektrycznym, lub w ogniwach paliwowych, ale nadaje się on również do przemysłowych procesów chemicznych, takich jak hydrowyodróżnienie lub hydrokraking różnorodnych półproduktów. W tej dziedzinie wiodącą pozycję w świecie zajmują obecnie Niemcy, którzy jako pierwsi zbudowali pilotową instalację o działaniu ciągłym [5–7].

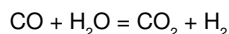
Celem niniejszego artykułu jest zaprezentowanie efektywnej metody wytwarzania wodoru z odnawialnych, silnie zawadnionych nośników energii, które powinny w przyszłości zastąpić w pokaźnej części węgiel, ropę i gaz ziemny. Rozwój tego procesu, określanego powszechnie skrótem SCWG (z angielskiego: *Super Critical Water Gasification*), przebiega intensywnie od lat 90. ubiegłego wieku. Jego istota polega na tym, że substancje organiczne (bez dodatku tlenu) reagują z wodą w jej nadkrytycznych parametrach. Węgiel przetwarza się w tych warunkach do CO_2 , a wodór uzyskuje się z substancji organicznych i obecnej w reaktorze wody. Przykładowo glukoza w tych warunkach, przy parametrach 700°C i 35 MPa reaguje wg równania:



Surowcami w tego typu procesach są odpady przemysłów: leśnego (drewno), rolno-spożywczego (słoma, zielona masa roślin trawiastych, odchody zwierzęce, wystodki z cukrowni itp.), organiczne odpady komunalne z osadami oczyszczalni ścieków włącznie.

Stoień przemiany surowca w tych procesach przekracza na ogół 90% mas. w temperaturze 600–700°C i pod ciśnieniem 25–35 MPa.

Dodatek do substratów związków sodu lub potasu w ilości 500 ppm sprzyja w powyższych parametrach przemianie tlenku węgla do wodoru wg reakcji:



Badania laboratoryjne

Autorzy w swoich badaniach posłużyli się aparaturą laboratoryjną podobną do niemieckiej (p. rys. 5), jednak z reaktorem o pojemności 0,25 litra i z pominięciem węzła wymywania CO₂. Można ją stosować w eksperymentach o ruchu ciągłym, a wodę z biomasą pobiera się z zasobnika pompą wysokociśnieniową, wzgl. okresowo i wówczas rozdrobioną biomasę z wodą wprowadzać można wprost do reaktora, przez który następnie przepuszcza się (po podgrzaniu) wodę o nadkrytycznych parametrach via zasobnik – pompa wysokociśnieniowa – grzejnik.

Najważniejszym aparatem instalacji jest reaktor, którym był autoklaw z mieszadłem o pojemności 250 ml. Został wykonany ze stali typu inconel 625 i wyposażony w automatycznie regulowany grzejnik elektryczny.

W badaniach okresowych zastosowano głównie rozdrobione drewno, a ubocznie słomy z oczyszczalni ścieków oraz zielone todygi kukurydzy. Tymi substratami zmieszany z wodą w masowym stosunku 1,5 : 5 załadowywano reaktor. Po osiągnięciu założonej temperatury w granicach 630–700°C przepuszczano dodatkowo wodę o tej samej temperaturze i ciśnieniu do 35 MPa z zasobnika via pompa wysokociśnieniowa oraz grzejnik.

Proces „zaskakiwał” już w chwili dochodzenia do założonej temperatury, co objawiało się wzrostem ciśnienia przez tworzące się gazy, upuszczane szybko po chłodnicy i separatorach zaworem redukcji ciśnienia na pochodnię. Równocześnie badano ich składy chemiczne oraz oznaczano licznikiem ilości do sporządzenia bilansów materiałowych.

We wszystkich eksperymentach okresowych stosowano – w przeliczeniu na suchą masę – po 6 gramów surowca.

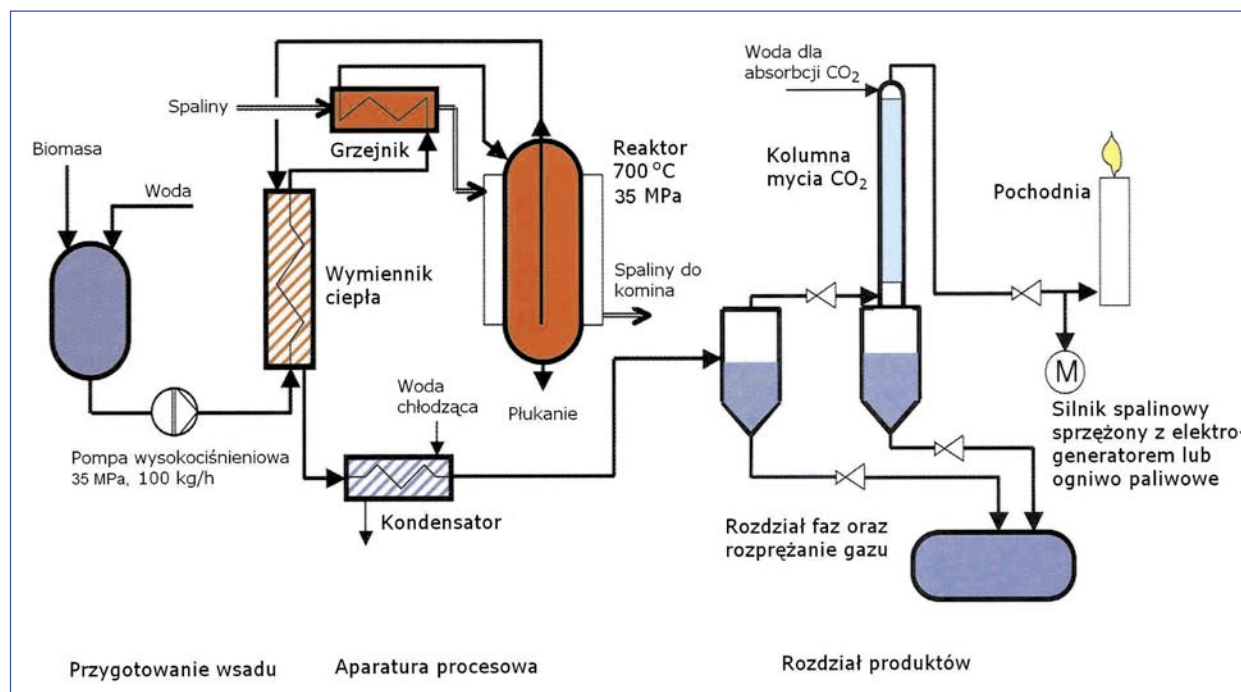
Uzyskano następujące ilości produktów i ich składy chemiczne:

<u>z drewna</u>	11,1 litrów gazu zawierającego 64% obj. H ₂ , 13% CH ₄ , 1% CO i 22% CO ₂
<u>ze szlamów</u>	8,9 litrów gazu zawierającego 53% obj. H ₂ , 18% CH ₄ , 2% CO i 27% CO ₂
<u>z zielonych todyg kukurydzy</u>	8,2 litrów gazu zawierającego 48% obj. H ₂ , 22% CH ₄ , 2% CO i 28% CO ₂

Są to wydajności powyżej 90% teoretycznie możliwych, co należy uznać za zadowalające oraz motywujące do kontynuowania tych badań w Polsce. W praktyce przemysłowej dwutlenek węgla będzie usuwany na ogół na drodze wymywania (najczęściej) wodą pod ciśnieniem 3 MPa, a metan konwertowany katalitycznie parą wodną do wodoru.

Niemieckie eksperymenty w instalacji pilotowej o ruchu ciągłym

W 2002 roku uruchomiono w Centrum Badawczym w Karlsruhe pierwszą w świecie instalację pilotową o działaniu ciągłym, z reaktorem o pojemności 35 litrów, zaprezentowaną na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat niemieckiej pilotowej instalacji VERENA o działaniu ciągłym dla przetwarzania biomasy i jej odpadów z udziałem wody o parametrach nadkrytycznych wodoru

Instalacja została zaprojektowana na przepustowość 100 kg/h uwodnionych składników biomasy oraz jej odpadów. Najczęściej przetwarzano w badaniach 10–15% mas. suchej biomasy z 90–85% wody. Reaktor można eksploatować w temperaturach do 700°C i pod ciśnieniem do 35 MPa.

Instalacja ta jest w świecie znana pod skrótem *VERNA* (pierwsze litery niemieckiej nazwy: *Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftliche Stoffe*). Zaprezentowany na rysunku 5 zestaw aparaturowy obejmuje standardowe rozwiązania techniczno-procesowe, co zapewnia relatywnie mierne koszty inwestycyjno-eksploatacyjne, wysoki stopień niezawodności eksploatacyjnej, a chemizm prowadzonych reakcji umożliwił osiągnięcie wysokiej wydajności opracowywanej technologii.

Gazy poreacyjne są rozprężane dwustopniowo: najpierw do 3 MPa – aby pod tym ciśnieniem wymyć wodą dwutlenek węgla – a potem do ciśnienia atmosferycznego. W tej postaci mogą być skierowane do silnika spalinowego (Otta lub Stirlinga), sprzężonego z generatorem elektrycznym lub do baterii ogniwo paliwowych. Ze względów ekonomicznych wskazane jest oczywiście poddawanie zawartego w gazie metanu katalitycznej konwersji z parą wodną – o czym była mowa wcześniej – a wówczas otrzymany wodór można skierować do fabryk przemysłu chemicznego.

Prezentowaną instalację przetestowano wodnym roztworem metanolu (otrzymanym na bazie zgazowania drewna), zawierającym 15% mas. CH_3OH . Instalację obciążono 95 kg/h tego roztworu. Po wymyciu z gazu dwutlenku węgla wodą o ciśnieniu 3 MPa, uzyskano 32 m³/h gazu o składzie 90% obj. H_2 , 6% CH_4 i 4% CO , którego wartość energetyczna osiągnęła 85 kW.

Jak wynika z rysunku 6 własne zużycie energii przez instalację osiągnęło wartość 41 kW, a zatem na sprzedaż (do zagospodarowania) uzyskano 44 kW z każdej godziny eksploatacji tej pilotowej instalacji.

Jest to znaczący efekt, który zachęca inne rozwinięte kraje do podjęcia tej tematyki badawczo-wdrożeniowej. Gospodarka światowa dysponuje pokaźnymi ilościami silnie zawodnionej biomasy oraz jej odpadów. Z tych względów prezentowany proces – uwzględniając nakłady energetyczne – nie ma sobie konkurencyjnego na uzyskiwanie nośników energii lub wodoru dla przemysłu z silnie zawodnionych, różnorodnych odmian biomasy oraz jej odpadów.

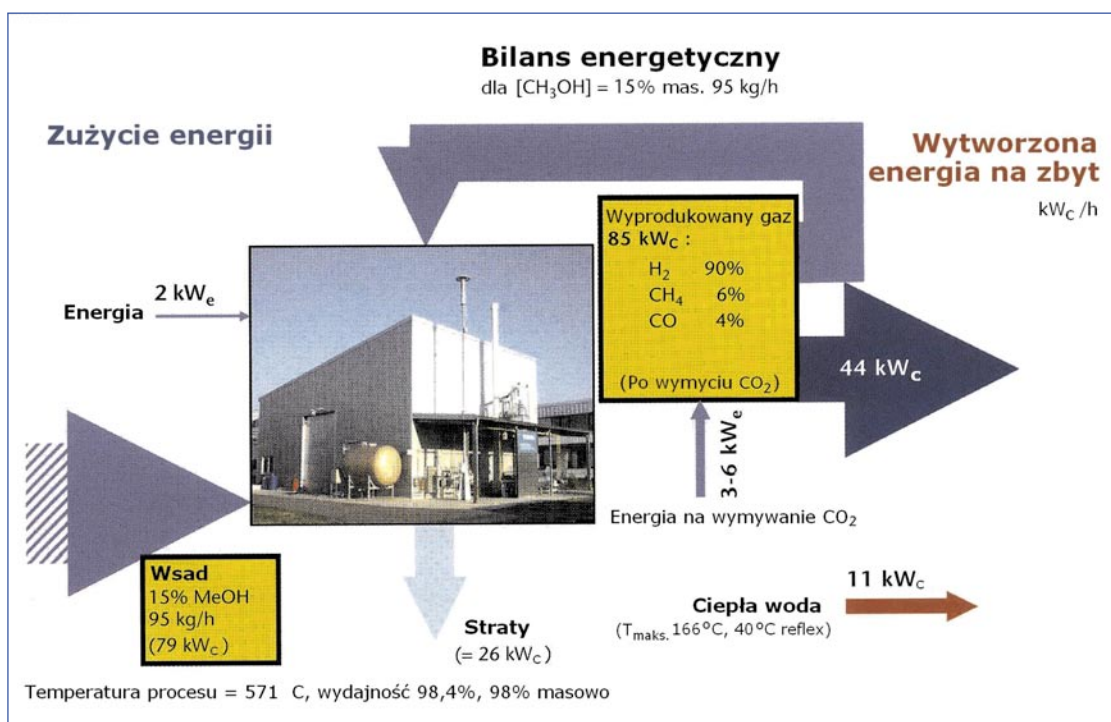
Lokalna elektrociepłownia opalana drewnem z organiczną substancją w obiegu

Istnieje wiele technologii w obszarze rozproszonej energii, ale ta pod nazwą Organic Rankine Cycle (Proces ORC) firmy austriackiej, bazującej na odpadowym drewnie, zasługuje na szczególną uwagę specjalistów przede wszystkim w naszym kraju.

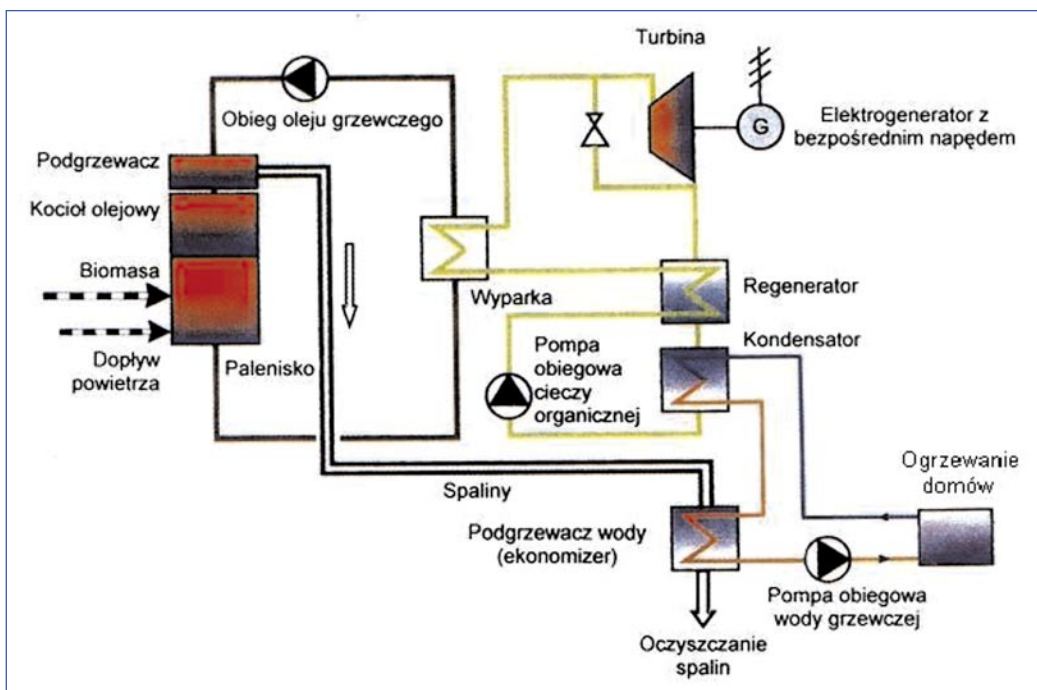
Zasada wytwarzania energii elektrycznej i ciepła użytkowego w konwencjonalnym układzie kogeneracyjnym z udziałem wody i jej pary jest tylko bazą procesu ORC. Różnica polega na tym, że zamiast wody (o relatywnie bardzo wysokim cieple parowania) stosuje się tu substancję organiczną o specyficznych właściwościach termodynamicznych – stąd nazwa procesu: Organic Rankine Cycle (ORC).

Schemat tego procesu prezentują rysunki 7–8.

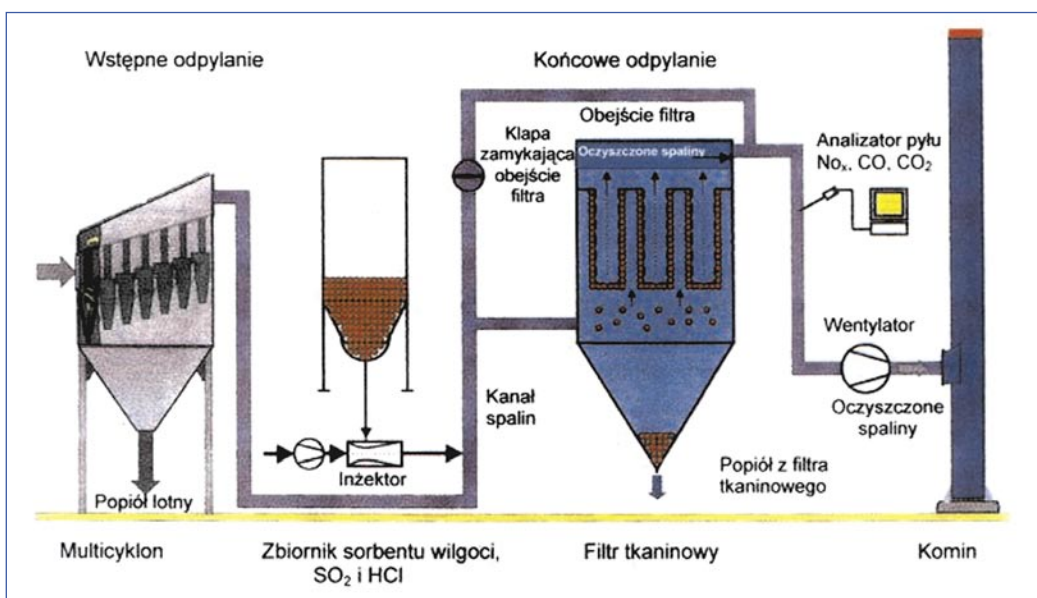
Proces ORC wykazuje szereg zasadniczych zalet w porównaniu z kogeneracją na bazie wodno-parowej. W klasycznej, lokalnej elektrociepłowni para wodna jest kierowana na turbinę, sprzężoną z elektrogeneratorem o temperaturze 450°C i pod ciśnieniem 3,7 MPa. Tymczasem w przypadku izo-pentanu (który można zakupić w rafinerii przerabiającej ropę) jego opary płyną na turbinę o temperaturze 250°C i pod ciśnieniem 2,2 MPa.



Rys. 6 Bilans energetyczny pilotowej instalacji przetwarzania biomasy i jej odpadów wodą o parametrach nadkrytycznych do wodoru



Rys. 7. Schemat elektrociepłowni ORC



Rys. 8. Schemat oczyszczania spalin elektrociepłowni ORC

Jeżeli uwzględni się o 83% niższe ciepło parowania izopentanu od wody, to ma się wystarczające udokumentowanie faktu, że koszty inwestycyjne i eksploatacyjne są o prawie 30% niższe dla elektrociepłowni z obiegiem cieczi organicznej od tej z cyrkulującą wodą.

Dwustopniowa turbina, zasilana oparami (z reguły określonym izowęglowodorem – przykładowo i-C₅H₁₂, którego ciepło parowania wynosi jedynie 17% tego, co wody) substancji organicznej pracuje na małych obrotach i w dodatku jest sprzężona z elektrogenatorem bez kosztownej przekładni. Taki układ jest tani inwestycyjnie i eksploatacyjnie, a w dodatku charakteryzuje go wysoka sprawność. Oczywiście ciecz organiczna i jej opary są w hermetycznie szczelnym obiegu i nie ma tu kosztownej demineralizacji wody kotłowej.

W dodatku ciecz organiczna jest ogrzewana syntetycznym olejem silikonowym, który cyrkuluje przez kocioł pod normalnym ciśnieniem, a nagrzewany bywa do temperatury 300°C. To wszystko minimalizuje liczbę personelu obsługi, koszty inwestycyjno-remontowe i zapewnia wysoki stopień niezawodności ruchu. Układ aparatów procesowych tak zbudowanej elektrociepłowni jest szczególnie dogodny i ekonomicznie wysoko rentowny, gdy zostanie sprzężony z ogrzewaniem domów osiedla, co schematycznie ujęto na rysunku 7.

Odpadowe ciepło tej elektrociepłowni przejmują po regeneracji oparów turbiny wody, która cyrkuluje przez kondensator (zainstalowany powyżej), a która następnie jest dogrzewana do 75–95°C w ekonomizerze (wymienniku ciepła), zabudowanym na ciągu spalin przed instalacją ich oczyszczania.

Aby sprostać wymogom ochrony środowiska wg wytycznych Unii Europejskiej nr 2000/76/EG opracowano nowoczesne urządzenia i zainstalowano instalację oczyszczania spalin (p. rys. 8), będącą pod stałą kontrolą przez zestaw analizatorów rejestrujących zawartość tlenków azotu, tlenku i dwutlenku węgla w gazach emitowanych do atmosfery.

Wyływające z kotła spaliny są wstępnie oczyszczane z większych cząstek popiołu w multicyklonie, z którego podajnikiem ślimakowym są odprowadzane do kontenera. Następnie dodaje się do spalin – poprzez inżektor – drobno zgranulowany wodorotlenek wapnia w celu ich osuszenia, chemisorpcji HCl, HF oraz SO₂. Stąd spaliny – zawierające poniżej 5% tlenu – przepływają do wysokosprawnego filtra tkaninowego, na którym następuje prawie całkowite wydzielenie pyłu, bo do poziomu 3 mg/m³. Okresowe usuwanie pyłu popiołu z rękawów filtra dokonuje się odwrotnie kierowanym przedmuchem powietrza, gromadząc odpad w odpowiednich kontenerach.

Termiczna sprawność elektrociepłowni wynosi 74,4%, elektryczna (netto) 14,1%, co stanowi łącznie 88,5%.

LITERATURA

- [1] Hal D.O., Rao O.O.: Fotosynteza, WNT, Warszawa 1999
- [2] Z. Gnutek, J. Lamperski; III Sympozjum „Paliwa ekologiczne w Polsce i na świecie”. Kędzierzyn-Koźle, 12 czerwca 2002
- [3] Kendry P. Mc.: Energy production from Biomass – Overview of Biomass. *Bioresource Technology*, 83, 2002
- [4] Samulat G.: *VDI-Nachrichten*, 15 lipca 2005
- [5] Boukis N., Dahmen N., Dinjus E., Scheffer K.: Wasserstoff und Brennstoffzellen-Energieforschung im Verbund. *ForschungsVerbund Sonnenenergie* 70, 2004
- [6] Diem V., Boukis N., Hauer E., Dinjus E.: Hydrothermal Reforming of Alcohols and Bio Crude Oil. *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 4, 99, 2004
- [7] Boukis N., Galla U., Diem V., Jesus P. D., Dinjus E.: Hydrogen generation from wet biomass in supercritical water. 2nd World Conference and technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection. Rome, 10–14 May 2004