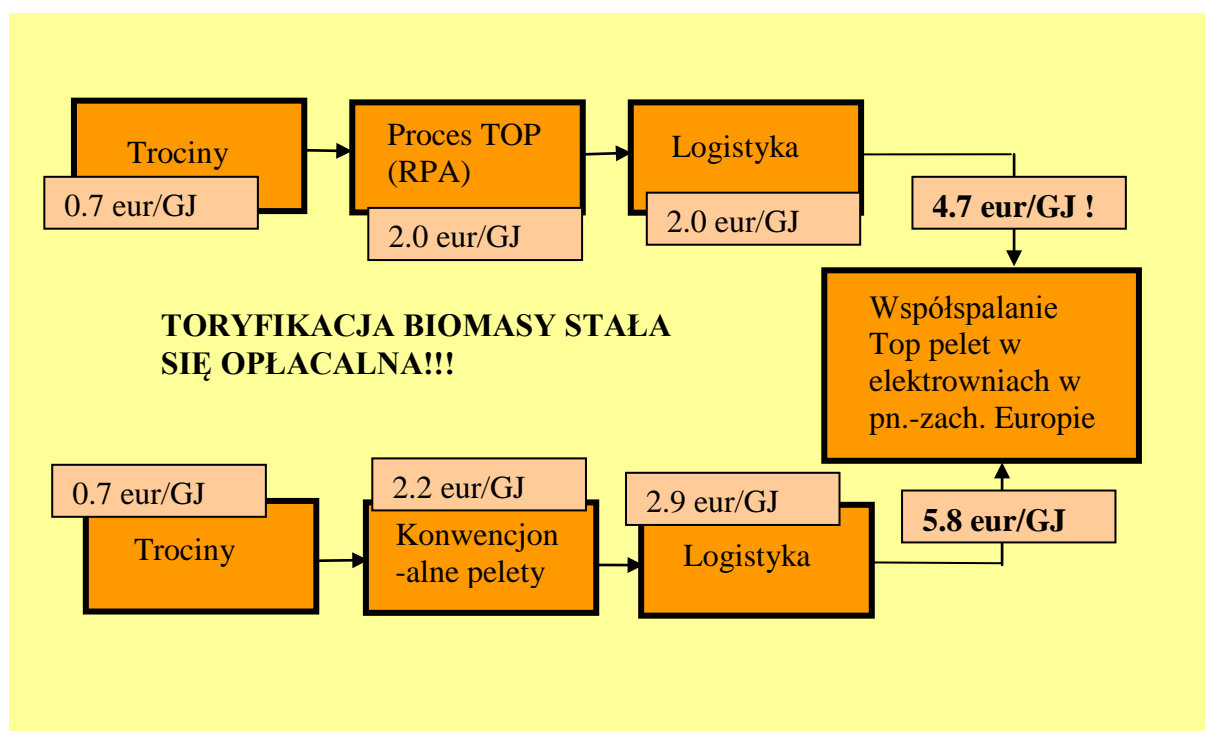
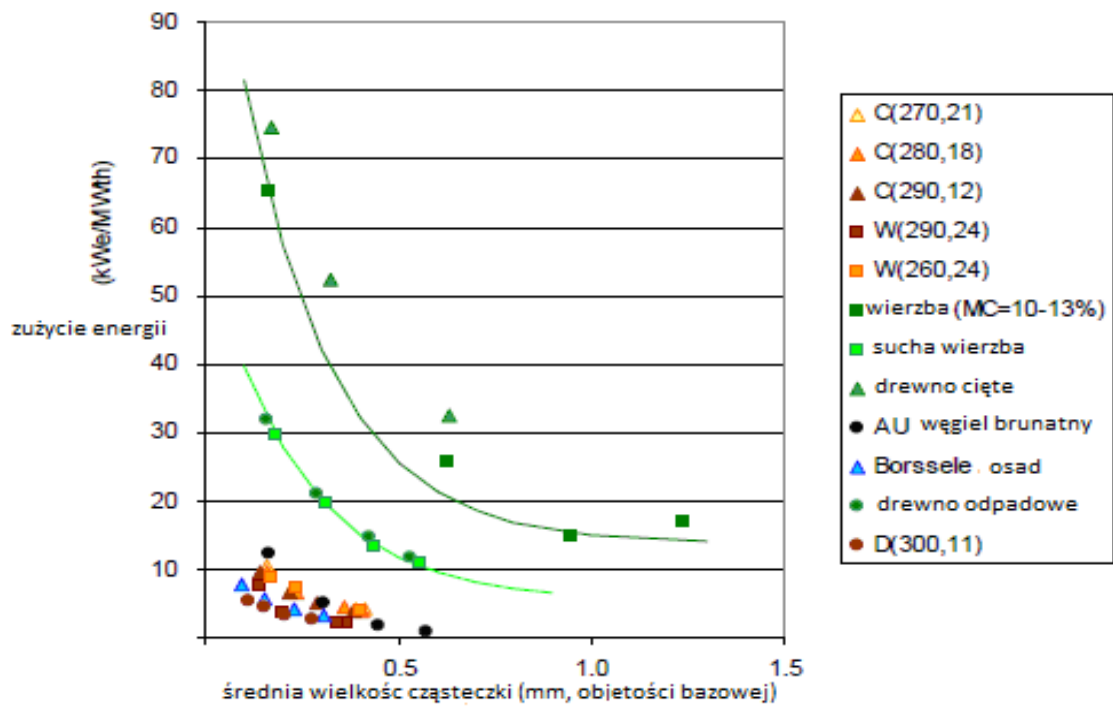


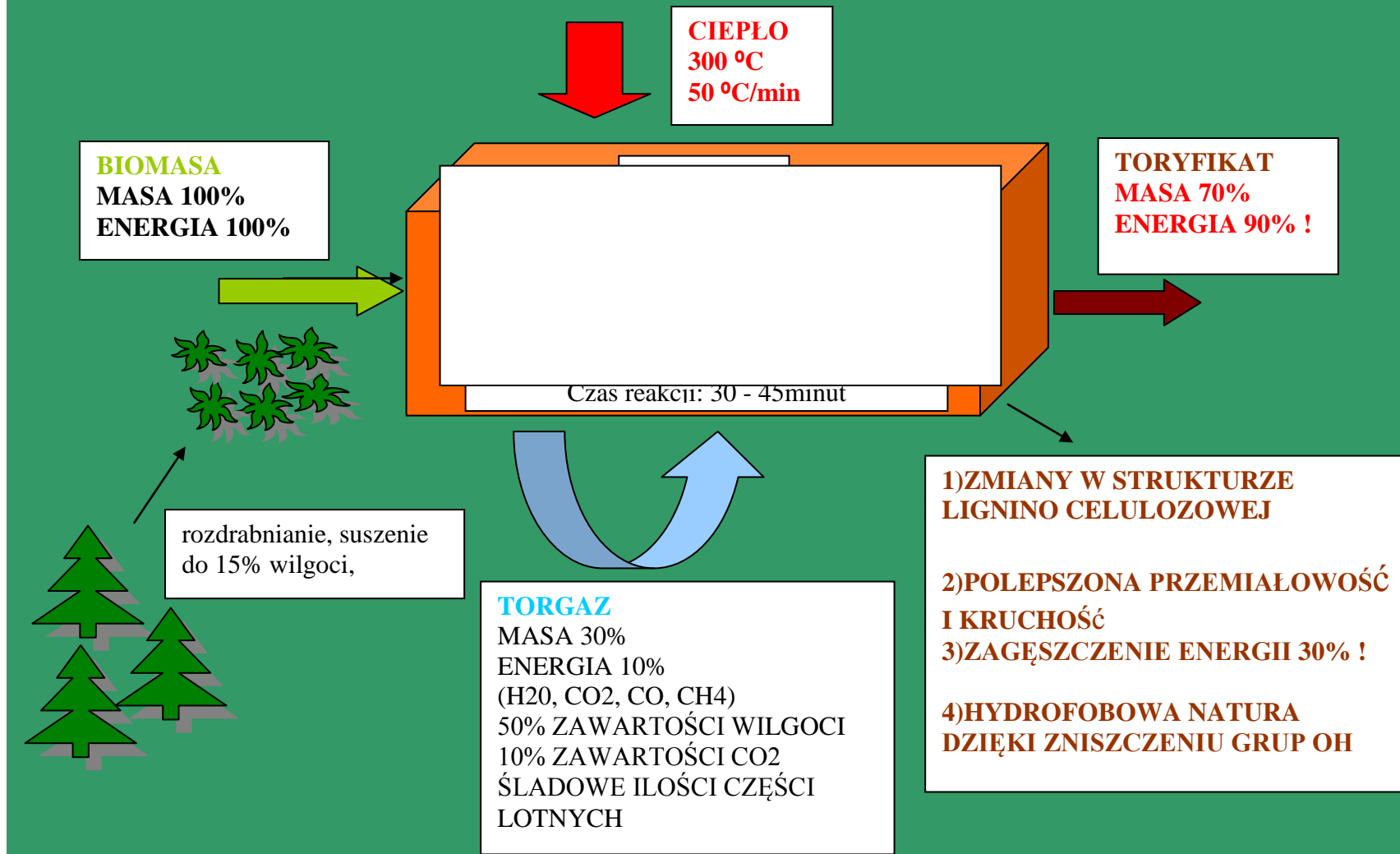
Peletyzacja z toryfikacją biomasy. Tylko połączenie peletyzacji biomasy z procesem toryfikacji daje dobre rokowania na przyszłości dla biomasy, która mogła by się stać substytutem paliwowym dla węgla. Największymi osiągnięciami naukowymi w dziedzinie paletyzacji toryfikatu może się poszczycić holenderki Instytut Naukowy ECN – *Energy Research Center of Netherlands*, w którym to centrum opatentowano metodę peletyzacji toryfikatu pod nazwą technologii ECN. Polega ona na zastosowaniu reaktora typu bezpośredniego, w którym to pod wpływem gorących gazów powstałych w wyniku toryfikacji (torgaz) surowiec zostaje dodatkowo przetworzony. Torgaz, który posiada około 10% energii pierwotnej zawartej w częściach lotnych biomasy w optymalnych warunkach może być wykorzystany do wstępnego suszenia biomasy i do samego procesu karbonizacji. Optymalne warunki oznaczają zawartość wilgoci w granicach 15 do 20%. Po bankructwie głównego inwestora technologii ECN firmy Econcern, odpowiedzialnego za budowę demonstracyjnej instalacji wykorzystującej technologię ECN pojawił się nowy inwestor, szwedzki Vattenfall, który będzie odpowiedzialny za budowę elektrowni z wykorzystaniem współspalania biopaliwa powstałego na bazie technologii ECN do roku 2012. Dzięki zintegrowaniu dwóch metod wstępnej obróbki biomasy, to jest peletyzacji z termiczną toryfikacją powstaje paliwo węglopodobne charakteryzujące się hydrofobową naturą, wysokim zagęszczeniem energii (od 16 do 20 GJ/m³) oraz polepszonymi właściwościami przemiałowymi przynoszącymi oszczędności w zużyciu energii na mielenie surowców pierwotnych.



Rys.8. Schemat obrazujący koszty współspalania pelet toryfikatu i zwykłych pelet w przeliczeniu na euro/GJ.

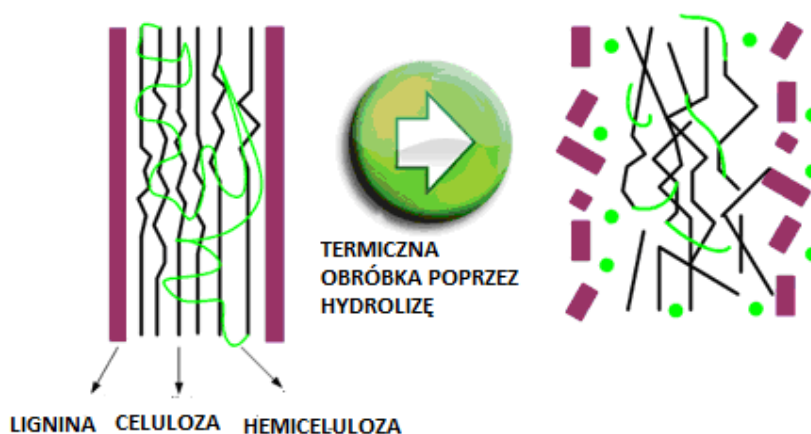


TORYFIKACJA BIOMASY



Piroliza biomasy jest to proces termicznego rozszczepiania cząsteczek związków chemicznych o dużej masie cząsteczkowej na mniejsze cząsteczki bez dostępu powietrza, który jest prowadzony w temperaturze powyżej 600 °C. Pirolizę można podzielić ze względu na różne warunki przebiegu procesu na pirolizę błyskawiczną, szybką i konwencjonalną. Piroliza to technologia, która jest procesem wstępnym dla gazyfikacji i spalania, i nie jest jeszcze tak dobrze poznaną technologią jak sama gazyfikacja czy spalanie. Dużą zaletą pirolizy nad spalaniem i gazyfikacją jest fakt, iż dzięki jej zastosowaniu powstaje produkt łatwy do transportowania, co znacznie ogranicza koszty transportu paliwa. Głównym produktem pirolizy jest biopaliwo w formie ciekłej nazywanej inaczej olejem pirolitycznym lub bioolejem, które są niczym innym jak złożoną formą węglowodorów utlenionych. Przebieg procesu szybkiej pirolizy biomasy składa się z następujących etapów: suszenie biomasy do zawartości wilgoci poniżej 10%, mielenie cząsteczek biomasy na bardzo małe w celu przyspieszenia reakcji, reakcja pirolizy biomasy-termiczny rozpad biomasy bez dostępu tlenu, wydzielanie produktów stałych pirolizy (węgiel drzewny około 12%), chłodzenie ciekłych produktów pirolizy (olej pirolityczny 60 do 75%), powstają również w niewielkiej ilości mieszaniny gazów palnych (około 13%), które są wykorzystywane jak źródło ciepła w wyniku spalania do dalszego procesu pirolizy [11]. Metoda ta polega na szybkiej dekompozycji biomasy o niskiej wilgotności w temperaturze 450 do 550°C, bezpośrednio do płynnej postaci oleju pirolitycznego charakteryzującego się wysoką gęstością energetyczną. Prawie każdy typ biomasy może być poddany procesowi pirolizy. Szybka piroliza jest procesem bardzo zaawansowanym technologicznie i wydajnym. Ponieważ produktem pirolizy jest paliwo płynne konieczna jest dedykowana infrastruktura do jego transportu i magazynowania oraz podawania do kotła. Proces ten wymaga dokładnej kontroli parametrów, szczególnie kontroli temperatury oraz czasu trwania kolejnych faz. Jednym z tych etapów jest faza chłodzenia produktów, która jest stosowana celem uniknięcia wtórnych reakcji degradacji termicznej powstałych produktów. Proces szybkiej pirolizy nie jest w chwili obecnej stosowany nigdzie na świecie w skali komercyjnej, natomiast istnieje wiele dużych instalacji demonstracyjnych do produkcji biooleju. Szybka piroliza prowadzona jest w reaktorach z recyrkulującym złożem fluidalnym. Alternatywną technologią do szybkiej pirolizy jest wolna piroliza, która prowadzona ze wstępnym płukaniem karbonizatu, który jest produktem końcowym pirolizy sprawia, iż jest on pozbawiony potasu i chloru i może ulegać współspalaniu z węglem co znacznie ogranicza zagrożenie ze strony korozji. Warto zauważyć, że w trakcie procesu szybkiej pirolizy surowiec drzewny zostaje przekształcony w paliwo płynne, które jest łatwiejsze w transporcie, a infrastruktura magazynowa i transportowa może ulec przy niewielkich nakładach dostosowana do składowania, dystrybucji i spalania tego typu paliwa. Olej pirolityczny uzyskany w procesie pirolizy może być stosowany w silnikach diesla, turbinach i kotłach energetycznych, mimo iż charakteryzuje się niższą wartością opałową a niżeli olej opałowy. Dodatkowym atutem pirolizy przemawiającym za jej stosowaniem w skali komercyjnej jest brak problemów związanych z procesem współspalania biomasy stałej z węglem jak korozja alkaiczna, szlakowanie i inne [12].

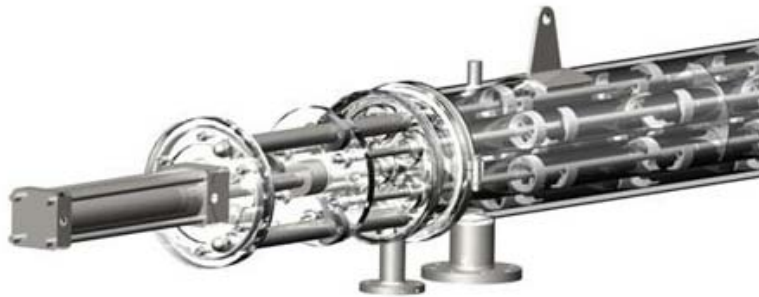
Hydroliza. Termiczna hydroliza biomasy to proces, w którym długie łańcuchy cząsteczek celulozy i hemicelulozy ulegają skróceniu w środowisku wodnym w wyniku dostarczenie energii cieplnej. Jest kolejnym sposobem obróbki wstępnej biomasy, w wyniku którego uzyskuje się etanol lub biogaz. Biomasa zbudowana jest z ligniny, celulozy i hemicelulozy, w trakcie procesu fermentacji celuloza ulega przemianom w cukry, które z kolei są przekształcane w etanol lub biogaz. Każdy rodzaj biomasy jest potencjalnym materiałem na biopaliwo, tzw. biopaliwa pierwszej generacji w wyniku hydrolizy stają się materiałem bogatym w cukry, z których w wyniku kolejnej obróbki produkuje się etanol i biogaz. Największym producentem na świecie bioetanolu pierwszej generacji są: Brazylia, w której używa się trzciny cukrowej w celu pozyskania cukrów do produkcji etanolu, USA, gdzie skrobia kukurydziana jest źródłem cukrów do produkcji etanolu, Europa, w której skrobia pszenna stanowi główne źródło do wytwarzania bioetanolu. Dużą wadą bioetanolu pierwszej generacji jest to, iż produkuje się go z roślin uprawnych przeznaczonych do spożycia dla człowieka, co w krajach trzeciego świata takich jak Brazylia, Indie czy Chiny oznacza podwyższone zagrożenie głodem w niektórych regionach tych krajów. Najlepszym kandydatem zastępującym rośliny uprawne, którymi żywią się ludzie jest biomasa drzewna typu ligninocelulozowego. Każdy rodzaj biomasy, w której składzie znajduje się lignina, celuloza i hemiceluloza jest dobrym źródłem do produkcji etanolu, ponieważ celuloza i hemiceluloza zbudowana jest z polimerów cukrów i wolnych cząsteczek cukrów, które można zamienić w bioetanol lub biogaz wykorzystując tradycyjne metody fermentacji. Biomasa typu drzewnego występuje na Ziemi w olbrzymiej ilości, w związku z czym jest bardziej atrakcyjnym źródłem mogącym być używanym do produkcji etanolu i energii z tego biopaliwa. W celu przetworzenia biomasy celulozowej należy zastosować takie procesy jak hydroliza w celu przełamania bariery krystalicznej jaką tworzy struktura ligniny okalająca celulozę i hemicelulozę biomasy drzewnej. Dodatkowym problemem jest podzielenie polimerów celulozy i hemicelulozy na podstawowe składniki jakimi są cukry i wprowadzenie różnych mikroorganizmów, które będą powodować fermentację tych cukrów.



Rys.10. Schemat obrazujący proces hydrolizy termicznej biomasy drzewnej, rozpad polimerów celulozy i hemicelulozy na cukry [13]

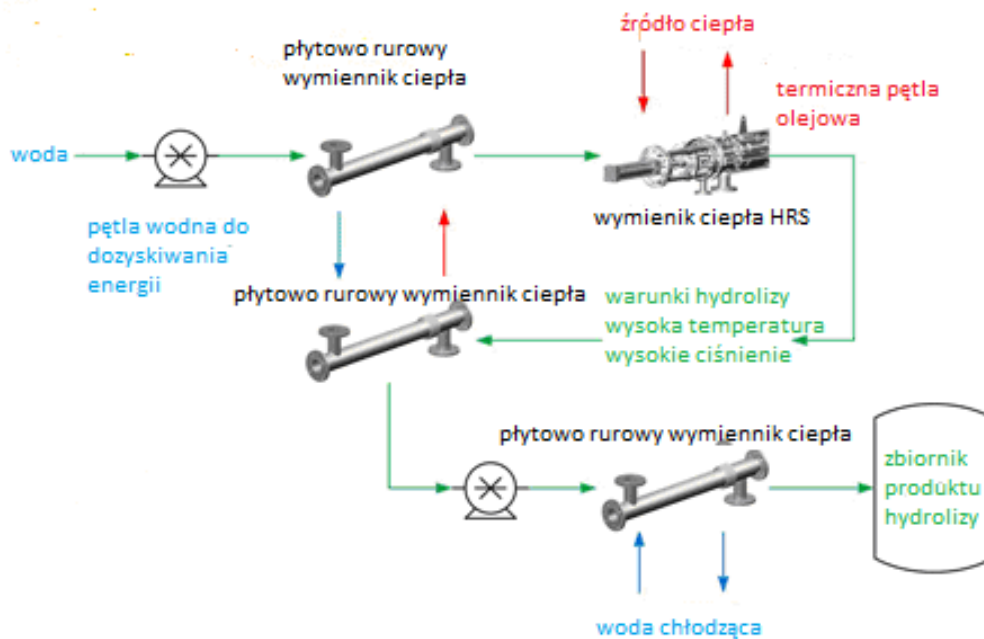
Tradycyjny proces termicznej hydrolizy biomasy polega na podgrzewaniu biomasy pod temperaturą 160 °C do 180 °C i wysokim ciśnieniem. Problemem w trakcie procesu hydrolizy jest fakt, że biomasa posiada duże ilości fosforu, chloru, i innych substancji silnie korodujących i negatywnie wpływających na funkcjonowanie wymienników ciepła. Specjalne wymienniki ciepła HRS mają pomóc w rozwiązaniu problemów korozji spowodowanej wysoką temperaturą i ciśnieniem. Tego typu wymiennik jest szeroko stosowany w produkcji

żywności i procesie przemysłowej, którego stosowanie znacznie ogranicza zużycie energii w trakcie procesu.



Rys.11. Wymiennik ciepła HRS stosowany do termicznej hydrolizy biomasy drzewnej
Zalety stosowania termicznej hydrolizy do produkcji biopaliwa z biomasy drzewnej:

- Ciągłość procesu ułatwiający produkcję
- Specjalna budowa wymiennika ciepła zapewnia ograniczenie korozji i osadzanie się zanieczyszczeń na jego ekranach
- Odzysk energii z gorącej biomasy do biomasy zimnej daje znaczne oszczędności w procesie
- Proces może być stosowany w celu transformacji biomasy drzewnej różnego typu
- Technologia ta może być stosowana w istniejących już instalacjach w celu poprawy wydajności procesu
- W zależności od rodzaju produktu końcowego czas procesu może ulec zwiększeniu (do produkcji biopaliw lepszej jakości) bądź zmniejszeniu (stosując mniejsze komory fermentacyjne)



Rys.12. Schemat obrazujący proces hydrolizy termicznej bez stosowania pary [13].

3. Współspalanie biomasy z węglem w kotłach energetycznych, potencjał, wady i zalety

Współspalanie biomasy. Spalanie biomasy w połączeniu z węglem w konwencjonalnych kotłach energetycznych to kierunek rozwoju obecnej energetyki zawodowej w Polsce i w wielu innych krajach Europy i świata. Dokonując dogłębnej analizy zasobów energii odnawialnej w Polsce uzyskujemy jeden istotny wniosek: biomasa posiada największy potencjał energetycznych, ponieważ to w niej zakumulowana jest większość energii możliwej do pozyskania ze źródeł odnawialnych. Niestety stosowanie biomasy nieprzetworzonej (o dużej zawartości wilgoci i substancji organicznych oraz mineralnych chloru, sodu, potasu) powoduje szereg problemów technicznych i eksploatacyjnych w kotłach opalanych węglem [14]. Negatywny wpływ biomasy na zanieczyszczenie powierzchni ogrzewalnych kotła został scharakteryzowany i opisany poniżej:

- 1) Dodawanie paliwa o niższej wartości opałowej i wyższej zawartości wilgoci, jakim jest biomasa drzewna, powoduje wzrost strumienia wody wtryskowej, który przy dostarczaniu 20% paliwa biomasy do głównego strumienia paliwa jaki kierowany jest do palników wzrasta o 50% w stosunku do stanu podczas spalania samego węgla. W celu rozwiązania tego problemu stosuje się zasilanie drewnem dolnych palników kotła aby obniżyć jadro płomienia, czasem niestety konieczna jest rozbudowa instalacji wtryskowej.
- 2) Współpalając z węglem biomasę typu słoma należy brać pod uwagę fakt, że charakteryzują się one niską zawartością substancji mineralnych co powoduje, że w trakcie współspalania uzyskuje się zmniejszony strumień popiołu pomimo powiększenia łącznego strumienia paliwa.
- 3) Współspalanie słomy wywiera najmniejszy wpływ na wymianę ciepła w kotle. Słoma natomiast spalana razem z węglem powoduje poważne zagrożenie korozją chlorkową. Problem ten można rozwiązać poprzez właściwe dobranie charakterystyki węgla.
- 4) Niemalże wszystkie typy biomasy drzewnej charakteryzują się dużo większą a niżeli węgiel skłonnością do tworzenia osadów popiołowych. Wynikiem tego jest podwyższenie straty wylotowej i spadek sprawności kotła.
- 5) Zanieczyszczenia kotłów podczas współspalania biomasy z węglem można ograniczyć stosując specjalnie przygotowane zdmuchiwanie popiołu.

Podczas łączenia spalania biomasy z węglem dochodzi do wzrostu ilości popiołu unoszonego spalinami. W wyniku tego efektywność grzewcza powierzchni ogrzewalnych kotła maleje razem ze wzrostem udziału biomasy w główny strumieniu paliwa. Dodatkowo dochodzi do wzrostu zanieczyszczeń na skutek dostarczania do popiołu lotnego składników o bardzo drobnej granulacji, które powstają w wyniku kondensacji i zestalenia lotnych frakcji mineralnych [15]. Zwłaszcza podczas współspalania biomasy o dużej zawartości sodu i potasu zjawisko to może mieć bardzo duże znaczenie. Spadek stopnia efektywności grzewczej wymienników rekuperacyjnych powoduje zmniejszenie sprawności kotła, gdyż wzrasta temperatura spalin wylotowych i strata wylotowa z nią związana [16].

4. Wnioski płynące z dotychczasowej analizy metod obróbki biomasy

Wszystkie opisane metody wstępnego przygotowania biomasy pozytywnie wpływają na właściwości biomasy jako paliwa spalanego wspólnie z węglem w przemysłowych kotłach energetycznych. Suszenie, rozdrabnianie, peletyzacja, brykietowanie, toryfikacja czy piroliza sprawiają, że biomasa zaczyna bardziej przypominać swoimi właściwościami węgiel i mogą zostać jego częściowym substytutem. Tylko jedna technologia, która łączy proces suszenia, rozdrabniania, paletyzacji i toryfikacji sprawia, że świeża biomasa może ulec tak dalekiej modyfikacji termicznej, która w praktyce jest opłacalna i technicznie możliwa do zastosowania w konwencjonalnych elektrowniach i elektrociepłowniach. Przedstawiona holenderska technologia ECN autotermicznej waloryzacji paliw z grupy biomasy drzewnej (słoma, trociny, wierzba energetyczna, zrębki drzewne, rośliny z upraw jednorocznych) pozwala ich wysoce efektywne suszenie i zwiększenie stopnia uwęglania, dzięki transformacji termicznej do formy biowęgla [17]. Produktem technologii ECN jest tzw. *TOP Pellet*, który jest peletem karbonizatu biomasy charakteryzującym się właściwościami fizykochemicznymi bliskimi węgla (wartość opałowa *TOP Pellet* w stanie roboczym sięga 25 MJ/kg, natomiast zawartość pierwiastka węgla to prawie 80%) przy zawartości wilgoci sięgającej 1%. Dodatkowym atutem tak obróbjonej termicznie biomasy jest wysoka reaktywność oraz znacznie obniżona zawartość zanieczyszczeń (siarka <0,1%, znikoma koncentracja rtęci i chloru) [18]. Powstały w wyniku technologii ECN Top biowęgiel porównywany do produktów innych metod obróbki biomasy (suszenie, brykietowanie, rozdrabnianie) może bez przeszkód zostać wprowadzany do kotła przy użyciu tej samej infrastruktury transportowej co węgiel i ulegać spalaniu w dowolnej ilości w każdego rodzaju kotle (fluidalnym, pyłowym lub rusztowym) [19]. Tego typu sposób realizacji procesu współspalania biomasy eliminuje praktycznie koszty inwestycyjne, które są związane z rozbudową i utrzymaniem dodatkowego układu podawania biomasy do paleniska. Dzięki tak zbliżonym właściwościom pelet karbonizatu do węgla może nastąpić przekroczenie bariery 10% udziału biowęgla w głównym strumieniu paliwa do kotła do 20% lub nawet 30%, bariery która wiąże się z ograniczeniem wydajności młynów spowodowanej złą przemiałowością biomasy. Bardzo ważną zaletą karbonizatu jest możliwość produkowania z niego pelet drugiej generacji takich jak na przykład holenderskie *TOP Pellet*, które są trwalsze i bardziej kaloryczne co pozwala na ich łatwiejsze magazynowanie i transport niż tzw. bio-pelety nie poddane obróbce toryfikacji. Technologia toryfikacji jest bardzo bliska komercjalizacji, jej produkt jest bardzo oczekiwany w energetyce. W naszym kraju widać bardzo duże zainteresowanie firm energetycznych tą technologią, a także producentów peletów. W związku z rosnącym zainteresowaniem zarówno przemysłu i jak i naukowców nad stworzeniem substytutu węgla możemy się spodziewać kolejnych przełomów w odkrywaniu nowych obiecujących metod wstępnego przygotowania biomasy do jej wydajniejszego spalania.

Literatura:

- [11] Jyuung-Shauu Cher, Allan N.Hayhurst: A simple theoretical analysis of the pyrolysis of an isothermal particie of coal, *Combustion and Flame* 157 (2010) 925-933, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, University of Cambridge, UK.
- [12] T.Abbas, M.M. Awais, F.C. Lockwood: An artificial intelligence treatment of devolatilization for pulverized coal and biomass in co-fired flames, *Combustion and Flame* 132 (2003) 305-318.
- [13] <http://www.hrs-heatexchangers.com/pl/wnioski/przemysl/thermal-hydrolizy-biomasy-biogaz-biopaliwa-bioetanolu>, Termiczna hydroliza biomasy
- [14] J. Taler i inni: Procesy cieplne i przeplywowe w duzych kotlach energetycznych, Modelowanie i monitoring, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010
- [15] S. Jimenez, P. Remacha, J. C. Ballesteros, A. Gimenez, J. Ballester: Kinetics of devolatilization and oxidation of a pulverized biomass in an entrained flow reactor under realistic combustion conditions, *Combustion and Flame* 152 (2008) 588-603
- [16] J. P. Smart, R. Patel, G. S. Riley: Oxy-fuel combustion of coal and biomass, the effect on radiative and convective heat transfer and burnout, *Combustion and Flame* 157 (2010) 2230-2240.
- [17] Sjaak van loo, Jaap Koppejan: *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*
- [18] F. R. Calle, P. de Groot, S. L. Hemstock, J. Woods: *The Biomass Assesment Handbook, Bioenergy for sustainable environment*
- [19] R.Chirone, P.Salatino, F.Scala, R.Solimene, M.Urciuolo: Fluidized bed combustion of pelletized biomass and waste-derived fuels, *Combustion and Flame* 155 (2008) 21-36.
- [20] <http://www.topellenergy.com/technology/torbed-reactor-system/>