



# INSTYTUT BIOPOLIMERÓW I WŁÓKIEN CHEMICZNYCH

## INSTITUTE OF BIOPOLYMERS AND CHEMICAL FIBRES



ul. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź, e-mail: [ibwch@ibwch.lodz.pl](mailto:ibwch@ibwch.lodz.pl), <http://www.ibwch.lodz.pl>,  
tel sekret. +42 6376744, fax sekret. +42 6376214 tel centr. +42 6376510, fax centr.+42 6376501

---

### Laboratorium Ochrony Środowiska

tel. 042 6380351, e-mail: [michniewicz@ibwch.lodz.pl](mailto:michniewicz@ibwch.lodz.pl), [nls@ibwch.lodz.pl](mailto:nls@ibwch.lodz.pl)

**Umowa/Zlecenie Nr:**  
3/BAT/2010 z dnia 02.02.2010r.

**Zleceniodawca:**  
Ministerstwo Środowiska  
ul. Wawelska 52/54  
00-922 Warszawa

**Kierownik tematu:**  
dr inż. Małgorzata Michniewicz

### SPRAWOZDANIE

z pracy: „Analiza stanu techniki w zakresie  
Najlepszych Dostępnych Technik dla branży celulozowo-papierniczej”

**Etap: III/2010**

**Wykorzystanie biomasy drzewnej – koncepcje nowych technologii i produktów**



Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, pochodzących z opłat rejestracyjnych, na zlecenie Ministra Środowiska



dr inż. Danuta Ciechańska  
Dyrektor

---

Łódź, wrzesień 2010

Autorzy pracy:

dr inż. Małgorzata Michniewicz

mgr inż. Michał Janiga

## Spis treści

	Strona
1. Wprowadzenie .....	2
2. Technologia gazyfikacji biomasy .....	3
3. Przykłady integracji procesów przetwarzania biomasy z wytwarzaniem masy celulozowej i papieru .....	5
3.1. Ekstrakcja ligniny z ługu czarnego .....	5
3.2. Produkcja energii z osadów i pozostałości biomasowych dla potrzeb procesu technologicznego wytwarzania masy włóknistej i papieru .....	6
3.3. Zintegrowany system regeneracji chemikaliów i wytwarzania paliw nowej generacji	6
3.4. Proces wytwarzania etanolu z hemicelulozy .....	7
4. Technologie wytwarzania nowoczesnych paliw biomasowych dla kotłów i pieców	7
5. Technologie wytwarzania nowoczesnych biopaliw dla sektora transportu .....	8
6. Podsumowanie .....	8
7. Literatura .....	9

Praca pt.: *Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Techniek dla branży celulozowo-papierniczej*, realizowana na zlecenie Skarbu Państwa – Ministra Środowiska, stosownie do umowy nr 3/BAT/2010, jest kontynuacją pracy na ten sam temat wykonywanej w latach 2006 ÷ 2009 w związku z obowiązkiem krajów członkowskich UE systematycznego śledzenia kierunków rozwoju technik i technologii w poszczególnych sektorach przemysłu. Obowiązek taki wynika z §16 dyrektywy Rady 96/61/WE o zintegrowanym zapobieganiu i ograniczaniu zanieczyszczeń (IPPC).

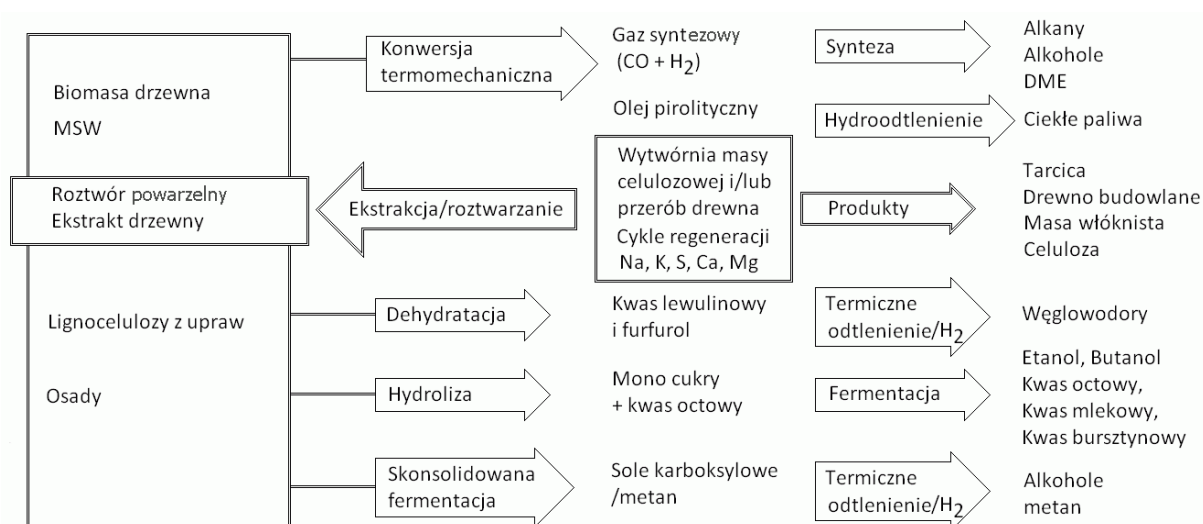
## 1. Wprowadzenie

Przemysł drzewny, w szczególności celulozowo-papierniczy wytwarza znaczne ilości odpadowej biomasy, która po odpowiednim przetworzeniu może być wykorzystywana do różnych celów, w tym jako surowiec wtórny do wytwarzania wielu produktów. W dotychczasowej praktyce przemysłowej biomasa ta była wykorzystywana, niekiedy w sposób dość prymitywny, do celów energetycznych (współspalanie z paliwami stałymi) lub w znacznej części kierowana na składowisko odpadów stałych. W ostatnich latach prowadzone są intensywne prace badawcze i wdrożeniowe nad nowymi rozwiązaniami / technologiami zwiększenia efektywności wykorzystania biomasy drzewnej (lignocelulozowej) [1-8].

Główne kierunki rozwoju technologii wykorzystania biomasy lignocelulozowej sprowadzają się do procesów biorafinacji, w wyniku których można uzyskać nowe produkty: biopaliwa, biomateriały i chemikalia [2]. Z uwagi na aspekty globalne, takie jak: zmiany klimatu, możliwy niedobór paliw kopalnych oraz ich cena istnieje duże zapotrzebowanie na wytwarzanie paliw z biomasy lignocelulozowej do celów energetycznych i dla transportu. Produkcja odnawialnych i neutralnych pod względem wpływu na efekt cieplarniany biopaliw i chemikaliów, obok tradycyjnych produktów takich jak papier, produkty higieniczne (tissue) i tektura, stanowi dużą szansę dla przemysłu celulozowo-papierniczego poprawy rentowności i kondycji ekonomicznej [1,2]. Tematyce tej była poświęcona jedna z głównych sesji na Międzynarodowej Konferencji PulPaper 2010 – jednej z największych cyklicznych konferencji papierniczych na świecie. W jednym z referatów stwierdzono, że przemysły oparte na surowcu drzewnym znajdują się w dobrej pozycji wyjściowej do rozwoju działalności opartych na bardzo obiecujących technologiach wytwarzania nowych produktów.

Ogólnie biorąc, celem biorafinacji biomasy lignocelulozowej jest:

- Konwersja nisko-jakościowej energii zawartej w tej biomacie w wyższe formy źródeł energii (biopaliwa),
- Wytwarzanie produktów chemicznych.



Rys. 1. Przykłady metod biorafinacji biomasy lignocelulozowej

Na rys 1 pokazano kilka możliwych dróg biorafinacji różnych rodzajów biomasy, które są zintegrowane z istniejącymi zakładami produktów drzewnych [2]:

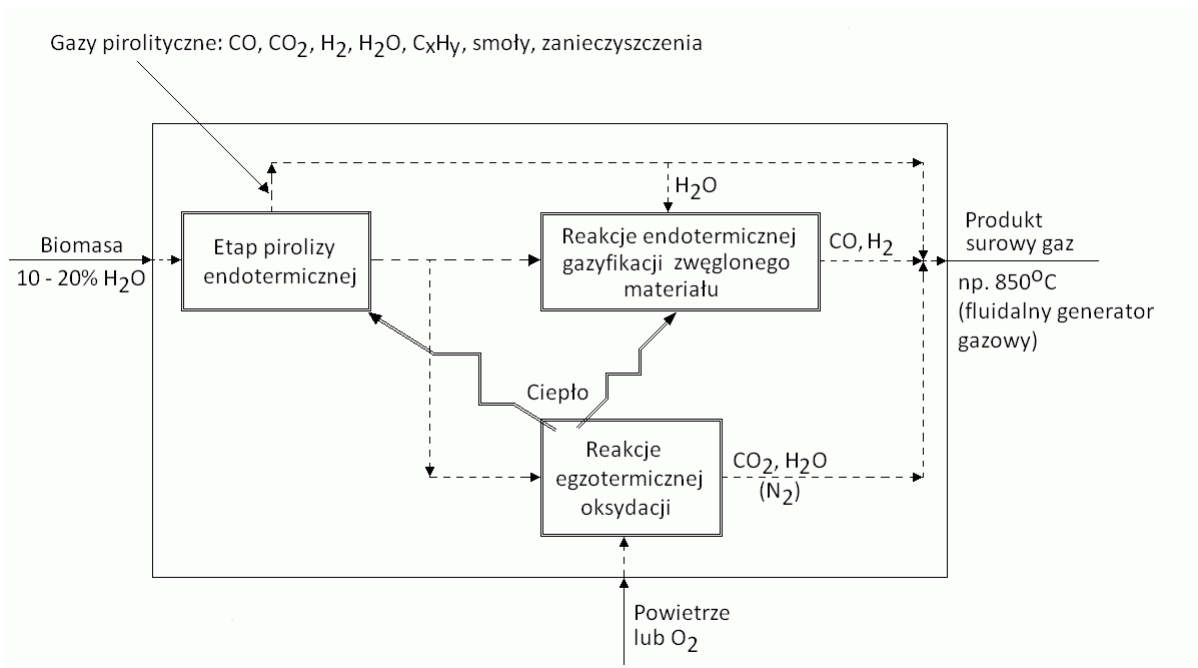
- (1) Konwersja termochemiczna w warunkach częściowego utleniania, prowadząca do wytworzenia gazu syntezowego ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), który może być poddany dalszej syntezie do produktów chemicznych: alkanów, alkoholi i eteru dimetylu (DME) [2] lub wykorzystany energetycznie [1];
- (2) Konwersja termochemiczna w warunkach bez dostępu tlenu, prowadząca do powstania cieczy pirolitycznej, która następnie zostaje poddana procesowi hydroodtlenienia, w wyniku czego otrzymuje się paliwa ciekłe;
- (3) Proces dehydratacji cukrów  $\text{C}_6$  i  $\text{C}_5$  do kwasu lewulinowego i furfurołu, a następnie termiczne odtlenienie i uwodornienie do węglowodorów;
- (4) Hydroliza do cukrów prostych i kwasu octowego a następnie procesy fermentacji w celu uzyskania różnych produktów chemicznych, jak: etanol, butanol, kwas octowy, kwas mlekowy, kwas bursztynowy;
- (5) Skonsolidowana fermentacja połączona z termicznym odtlenieniem i uwodornieniem, prowadząca do ostatecznego otrzymania metanu i alkoholi. I-szy etap procesu polega na powolnej, beztlenowej fermentacji, z udziałem mieszaniny naturalnych mikroorganizmów. Produktami tego etapu są sole kwasów karboksylowych oraz metan.

Biomasa, będąca surowcem do ww. procesów musi spełniać określone wymogi jakościowe, w szczególności co do zawartości wilgoci (max. 10-20% wag.), wielkości cząstek oraz jednorodności składu.

## 2. Technologia gazyfikacji biomasy

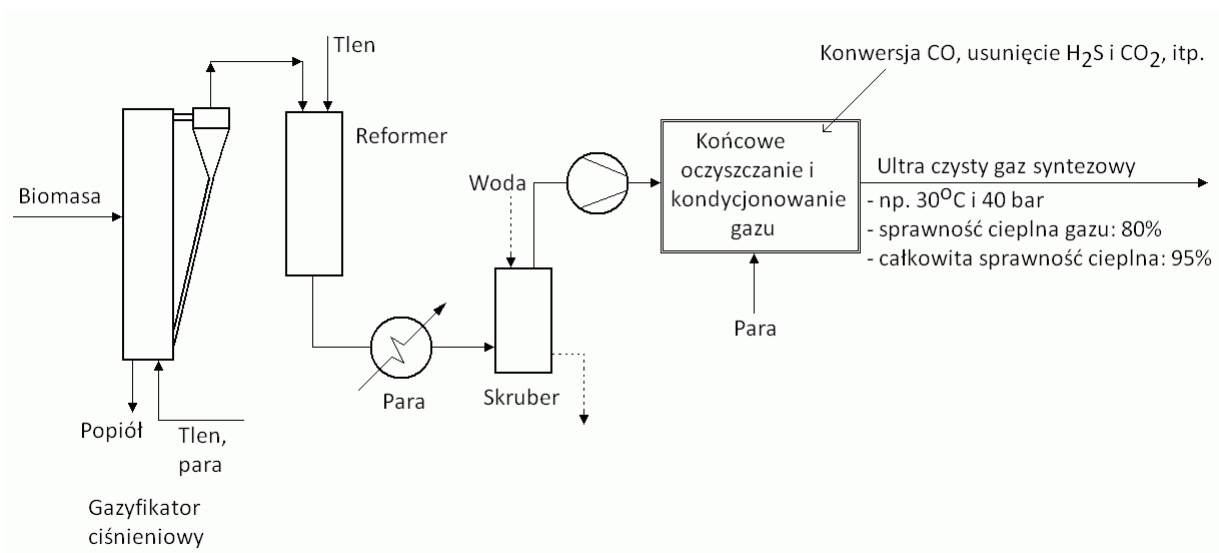
Gazyfikacja materiału lignocelulozowego należy do metod konwersji termochemicznej w warunkach częściowego utleniania [1, 2, 4, 6]. Kluczowe etapy procesu gazyfikacji paliw stałych przedstawiono w sposób uproszczony na rys. 2 [1]. Reakcje utleniania w stopniu egzotermicznym dostarczają ciepło konieczne do przebiegu procesów termicznego rozkładu (pirolizy) oraz reakcji gazyfikacji zwęglonego materiału. Alternatywnie można dostarczać potrzebną energię cieplną ze źródła zewnętrznego. Istotnym wymaganiem jest by wilgotność biomasy zasilającej instalację do gazyfikacji była w zakresie 10-20% wag. Mokre odpady biomasowe muszą zostać poddane wstępnej obróbce w celu usunięcia nadmiaru wilgoci.

Dla materiałów biomasowych proponowane jest wykorzystanie dwóch typów gazyfikatorów: przepływowego (entrained-flow gasifier) oraz ze złożem fluidalnym. Dla biomasy w stanie ciekłym jak np. ług czarny z procesu kraft bardziej odpowiedni jest gazyfikator przepływowy natomiast dla stałych odpadów biomasowych - gazyfikatory ze złożem fluidalnym. Stosowane są dwa typy gazyfikatorów do materiałów w stanie stałym: CFB (złóże cyrkulujące) lub BFB (złóże barbotażowe). Gazyfikatory przepływowe charakteryzują się wyższą temperaturą, ok.  $1250^{\circ}\text{C}$  w porównaniu z urządzeniami ze złożem fluidalnym –  $850^{\circ}\text{C}$  – dzięki czemu uzyskuje się gaz palny pozbawiony substancji smolistych.



Rys. 2. Schemat ogólny procesu gazyfikacji, opartej na częściowym utlenianiu

Gazyfikacja pozwala na bardziej efektywne wykorzystanie potencjału energetycznego biomasy w stosunku do procesu bezpośredniego spalania. Produktem jest gaz opałowy, którego głównymi składnikami palnymi są tlenek węgla i wodór. Dalsza obróbka, w tym oczyszczanie surowego gazu zależy od jego dalszego zastosowania, czyli wymagań dotyczących czystości. Kilku stopniowe procesy oczyszczania pozwalają na otrzymanie ultra czystego gazu syntezowego (rys. 3).



Rys. 3. Przykładowy schemat procesu gazyfikacji biomasy i produkcji gazu syntezowego

### 3. Przykłady integracji procesów przetwarzania biomasy z wytwarzaniem masy celulozowej i papieru

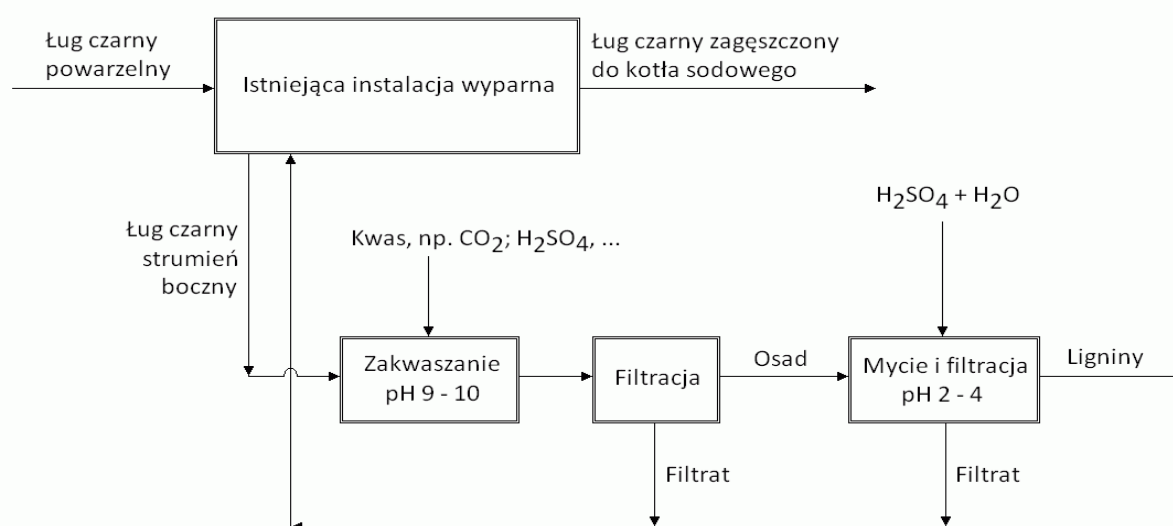
#### 3.1. Ekstrakcja ligniny z ługu czarnego

Lignina jako naturalny składnik surowca roślinnego – drewna, może stanowić doskonałe, wysoko-energetyczne paliwo biomasowe.

Wydzielanie ligniny z ługu czarnego może się odbywać jedną z dwóch technik [8]:

- wytrącanie poprzez działanie kwasem (rys. 4),
- filtracja membranowa.

Technologia wytrącania ligniny z ługu czarnego metodą zakwaszania jest zasadniczo znana od dość dawna ale obecnie przeżywa renesans w związku z kosztami energii a także rosnącym zainteresowaniem innymi niż energetyczne sposobami wykorzystania tej frakcji surowca drzewnego [1,7].



Rys. 4. Schemat procesu częściowego wydzielania ligniny z ługu czarnego na drodze zakwaszania

Otrzymana w tym procesie lignina charakteryzuje się zawartością suchej substancji ok. 65% oraz zawartością organicznie związanej siarki na poziomie 2-3% suchej masy, co w pewnym stopniu ogranicza możliwości jej wykorzystania jako paliwo. W celulozowni siarczanowej może być zastosowana jako paliwo do pieca wapiennego [1,7,8].

Inne niż energetyczne opcje wykorzystania ligniny są związane z jej charakterystyką chemiczną jako naturalnego biopolimeru. Lignina może być cennym materiałem wyjściowym do wielu syntez chemicznych oraz do modyfikacji, prowadzących do otrzymywania cennych materiałów polimerowych o specjalnych właściwościach.

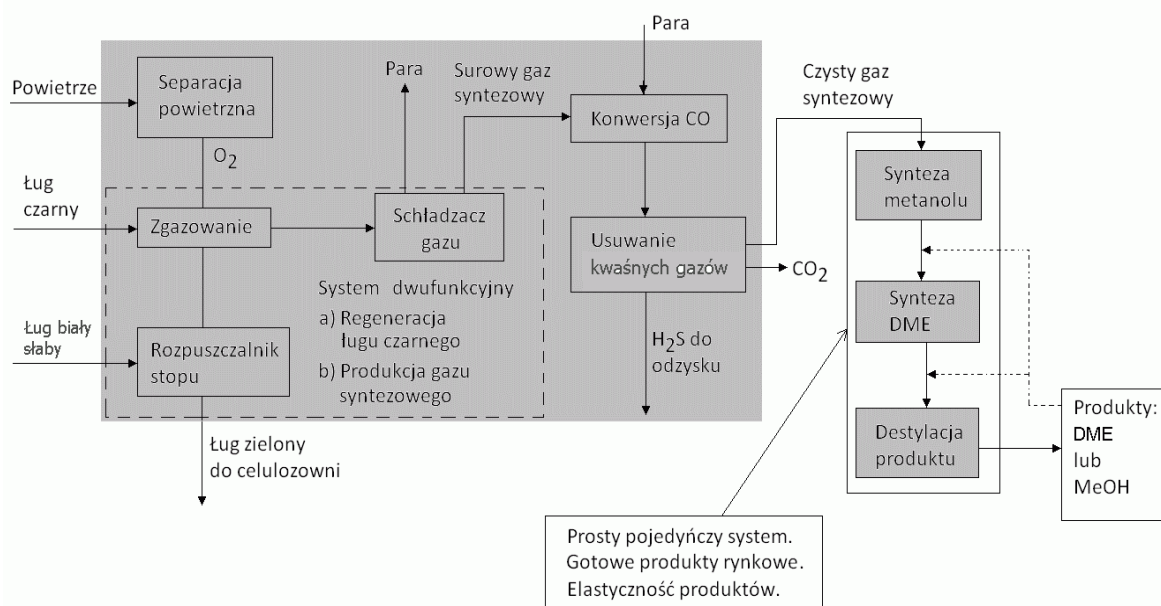
Modyfikacja ligniny może być realizowana przez: kopolimeryzację szczepioną, poliaddycję, polikondensację. Pochodne sulfonowe ligniny - lignosulfoniany - wykorzystuje się do produkcji flokulantów i dyspergatorów. Lignina jest też dobrym materiałem do wytwarzania różnego rodzaju nośników np. przy produkcji herbicydów a także jako dodatek (środek wiążący) do cementu. Przewiduje się dalszy rozwój technologii, w których lignina będzie źródłem małowcząsteczkowych związków chemicznych do masowej produkcji m.in. jako zamiennik fenolu.

### 3.2. Produkcja energii z osadów i pozostałości biomasowych dla potrzeb procesu technologicznego wytwarzania masy włóknistej i papieru

Technologia wytwarzania paliwa gazowego z pozostałości biomasowych jest handlowo dostępna [1, 4]. Opiera się na procesie gazyfikacji, przy czym główną opcją jest gazyfikator CFB (circulating-fluidized-bed). Paliwo gazowe, produkowane w ten sposób, może służyć jako bio-substytut dla oleju opałowego (mazutu) lub gazu ziemnego dla wielu typów kotłów i pieców. Technologia ta przy aktualnych kosztach paliw i energii jest konkurencyjna cenowo. Dla celulozowni siarczanowej atrakcyjnym rozwiązaniem jest zastąpienie paliwa do pieca obrotowego [6]. Dla bardziej wymagających zastosowań, jak np. suszenie papieru, potrzebny jest układ oczyszczania surowego gazu opałowego.

### 3.3. Zintegrowany system regeneracji chemikaliów i wytwarzania paliw nowej generacji

Idea takiego zintegrowanego systemu jest przedstawiona schematycznie na rys. 5 [5].



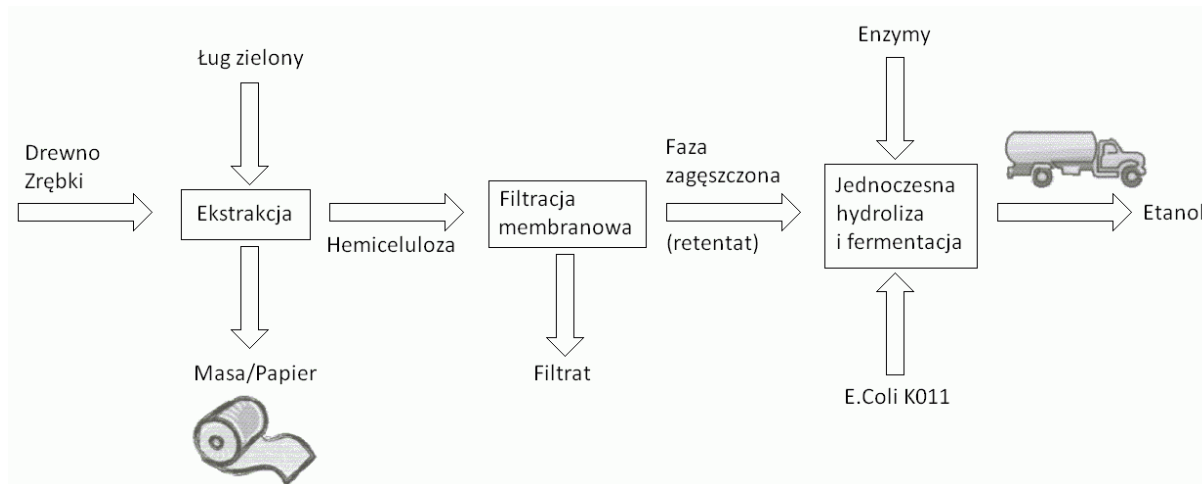
Rys.5. Schemat blokowy wytwarzania paliw z siarczanowego ługu czarnego

Proces gazyfikacji siarczanowego ługu czarnego jest przedmiotem badań i rozwoju już od ponad 20-tu lat. Pierwszy przepływowy wysoko-temperaturowy gazyfikator został uruchomiony w celulozowni New Bern, NC, USA w 1996r [5]. Opierając się na doświadczeniach tej instalacji, w 2005r w celulozowni Piteå w Szwecji została uruchomiona pilotowa instalacja gazyfikatora ciśnieniowego drugiej generacji. Do chwili obecnej instalacja ta przepracowała już 12000 godzin, produkując gaz syntezowy i ług zielony wysokiej jakości.

Pozytywne doświadczenia z działania pilotowej instalacji do gazyfikacji ługu czarnego w Piteå stały się punktem wyjścia do wykonania następnego kroku – wykreowania projektu wytwarzania nowoczesnych biopaliw dla ciężkich samochodów transportowych. Projekt demonstruje kompletny łańcuch przemian od biomasy leśnej poprzez gazyfikację ługu czarnego do produktów końcowych: eteru dimetylu i alkoholu metylowego [5].

### 3.4. Proces wytwarzania etanolu z hemicelulozy

Proces został zaproponowany oraz zbadany w USA (firma Old Town Fuel & Fiber oraz Uniwersytet Stanu Maine). Typowe zrębki drewna liściastego, stosowane do wytwarzania masy celulozowej metodą kraft są wstępnie poddawane ekstrakcji w wysokiej temperaturze, za pomocą ługu zielonego (rys. 6) [2]. Ekstrakt, zawierający głównie hemicelulozę jest zagęszczany przy wykorzystaniu techniki filtracji membranowej a następnie poddawany procesom hydrolizy i fermentacji, z udziałem mikroorganizmów i enzymów. Produktem końcowym jest etanol lub butanol. Badania wykazały, że wstępne wydzielanie hemicelulozy z drewna nie wpływa na wydajność i jakość wyprodukowanej masy celulozowej.



Rys. 6. Proces wytwarzania etanolu zintegrowany z wytwarzaniem masy celulozowej kraft

## 4. Technologie wytwarzania nowoczesnych paliw biomasowych dla kotłów i pieców

Technologie przerobu biomasy drzewnej na paliwa stałe dla kotłów i pieców są znane i szeroko dostępne. Dotyczy to takich procesów jak brykietowanie i paletyzacja [6]. Proponowane są również procesy, mogące mieć zastosowanie do osadów i odpadów biomasowych: wyprażanie (torrefaction) oraz zwęglanie czyli wytwarzanie węgla drzewnego (wood char) zwanego niekiedy węglem biologicznym (bio-coal) [1].

Technologia wyprażania, zastosowana na dużą skalę (duże instalacje), znajduje się w fazie rozwojowej. Sam proces wyprażania polega na łagodnym działaniu pirolitycznym bez dostępu tlenu. Uzyskany produkt charakteryzuje się dwukrotnie wyższą gęstością w porównaniu z normalnymi peletami, co skutkuje również poprawą w zakresie transportu, operowania i magazynowania.

W przypadku przerobu odpadów biomasowych na paliwa stałe, już na wstępie sprawą kluczową jest odpowiednie odwodnienie materiału. Dostępnych jest wiele technologii suszenia pozostałości i odpadów biomasowych, jednakże dla strumieni o wysokiej zawartości wilgoci, np. wielu strumieni z przemysłu celulozowo-papierniczego, technologie te wciąż nie zapewniają efektywności wykorzystania tej biomasy do celów energetycznych. Dlatego nie ustają wysiłki skierowane na opracowanie nowych urządzeń i rozwiązań w celu umożliwienia efektywnego wykorzystania nisko-energetycznych źródeł takich jak wilgotne odpady biomasowe [1].



## 5. Technologie wytwarzania nowoczesnych biopaliw dla sektora transportu

Dwa główne kierunki aktualnie rozwijane to: wytwarzanie gazu syntezowego oraz wytwarzanie bio-etanolu. Liczne badania wykazały pełną przydatność materiałów lignocelulozowych, również odpadowych do tych celów [1,2,5].

Opracowane i nadal rozwijane technologie wytwarzania gazu syntezowego pozwalają na przerób praktycznie każdego rodzaju biomasy oraz możliwe jest otrzymanie wielu alternatywnych produktów końcowych, które mogą być wykorzystywane jako paliwa dla sektora transportu. Te produkty końcowe to: węglowodory FT (Fischer'a-Tropsch'a), metanol, eter dimetylu (DME), metan i wodór. Podstawowe ograniczenia dla wdrażania tej grupy technologii wynikają z wysokich wymagań inwestycyjnych, związanych ze stosunkowo rozbudowaną instalacją produkcyjną. Pomimo tego uruchomiono już projekty komercjalizacji technologii z tej grupy.

Przykład 1: Instalacja do wytwarzania węglowodorów w procesie Fischera-Tropscha - Finlandia [1].

Przykład 2: Instalacja pilotowa i demonstracyjna do produkcji biopaliwa dla samochodów transportowych [5]. Partnerami projektu o nazwie BioDME są: Chemrec (USA), Haldor Topsøe (Dania), Volvo, Delhi, Preem (Szwecja), Total (Francja) i Energy Technology Center w Piteå. Projekt uzyskał wsparcie finansowe Szwedzkiej Agencji Energii oraz 7-go Programu Ramowego Unii Europejskiej.

Drugim kierunkiem wytwarzania paliw dla transportu jest produkcja bio-etanolu oparta na obróbce biotechnologicznej. Zasadnicze etapy tego procesu obejmują (rys. 13 w publikacji [1]):

- Obróbka wstępna surowca biomasowego;
- Hydroliza do cukrów prostych, wsparta stopniem enzymatycznym;
- Fermentacja;
- Wydzielenie etanolu na drodze destylacji.

Oczywiście fermentacja cukrów  $C_6$  i destylacja etanolu reprezentuje znane wcześniej technologie. W rozwijanych obecnie technologiach z tej grupy, główny nacisk jest skierowany na poprawę wydajności etanolu poprzez wprowadzenie stopnia enzymatycznej hydrolizy oraz wykorzystanie również cukrów z pięcioma atomami węgla w cząsteczce ( $C_5$ ) obok  $C_6$ .

## 6. Podsumowanie

W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój technologii wielokierunkowego wykorzystania biomasy lignocelulozowej. Zasadniczą siłą napędową jest potrzeba wykorzystywania odnawialnych surowców, w tym w szczególności surowców energetycznych, co ma oczywisty związek z ograniczonymi i kurczącymi się zasobami surowców kopalnych (uważanymi za nie odnawialne).

Koncepcje integracji procesów konwersji biomasy lignocelulozowej do paliw, chemikaliów i biopolimerów z procesami przerobu drewna i/lub wytwarzania mas włóknistych, mają kluczowe znaczenie w aspekcie sukcesu przy ich komercjalizacji. Efekty synergiczne, towarzyszące takiej integracji w ramach biorafinacji drzewnej, obniżają koszty inwestycyjne i operacyjne wdrożenia technologii. Zidentyfikowano co najmniej sześć kierunków rozwoju

technologii konwersji biomasy (rys. 1), prowadzących do wytwarzania cennych produktów, takich jak: paliwa gazowe i ciekłe, alkanany, węglowodory, alkohole, kwasy organiczne i ich sole.

Nowe rozwiązania technologiczne wykorzystania potencjału energetycznego biomasy pozwalają na istotne zwiększenie efektywności pozysku energii. Głównym rozwiązaniem jest tu gazyfikacja biomasy i produkcja paliw nowej generacji: gazu syntezowego, metanolu i DME. Surowy gaz syntezowy, po odpowiednim oczyszczeniu może stanowić produkt wyjściowy do syntezy wielu związków chemicznych.

Możliwości wytwarzania bioenergii z odpadów przemysłu drzewnego w tym przemyśle celulozowo-papierniczym przyczyniają się do wzrostu pozycji ekonomicznej tego przemysłu. Produkcja odnawialnych i "carbon-neutral" biopaliw i chemikaliów obok tradycyjnych produktów, takich jak papier, produkty higieniczne (tissue), tektura, stanowi zatem dużą szansę dla przemysłu celulozowo-papierniczego poprawy rentowności i kondycji ekonomicznej.

## 7. Literatura

- [1] McKeough P., Sipilä K.: "Higher-value energy product from biomass – a technology overview", referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010
- [2] Heiningen A.: "Overview of forest biorefinery concepts; opportunities and challenges" referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010
- [3] Malinen H., Teir A., Niemelä M.V., Hartikainen E.: "Vision for post 2020: future wood flows and business opportunities – wood fibre, products, biofuels, solid biofuels", referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010
- [4] Potential for increased energy efficiency - Raport końcowy z realizacji projektu Ecocyclic Pulp Mill – KAM –, STFI, Sztokholm, czerwiec 2003, str 47-62
- [5] Landälv I., Löwnertz P.: "A status report on the Chemrec renewable motor fuels pilot and demonstration plant projects", referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010
- [6] Tuominen K.: "Future pulp mill with energy products", referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010
- [7] Mäntyniemi J.: "Novel solutions for pulp mill energy intensification", referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010.
- [8] Lignin recovery Raport końcowy z realizacji projektu Ecocyclic Pulp Mill – KAM –, STFI, Sztokholm, czerwiec 2003 str. 94-100

Wszystkie przywołane wyżej referaty, wygłoszone na Konferencji PulPaper 2010 zostały wydane drukiem w postaci Materiałów Konferencyjnych.