

Analiza wykorzystania gazu z procesu zgazowania odpadów w aspekcie energetycznym i surowcowym (GOZ)

Autorzy: Dr hab. inż. Tomasz J. Jaworski, mgr inż. Norbert Dybich,
Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska

(„Nowa Energia” – 4/2018)

Opisane w artykule działania obejmowały przegląd literatury przybliżający zagadnienia techniczne i prawne związane z procesem zgazowania odpadów oraz wykorzystania produktu powstałego w jego wyniku (tzw. syngazu) w aspekcie energetycznym oraz surowcowym.

Aspekt surowcowy był analizowany pod kątem analizy możliwości wykorzystania procesu zgazowania odpadów, jako źródła surowca dla celów syntezy chemicznej. Część projektowa obejmowała wykonanie odpowiednich symulacji dla potencjalnych paliw przeznaczonych do zastosowania w instalacji syntezy metanolu wykorzystującej gaz syntezowy jako surowiec. W wyniku pracy powstał także koncepcyjny projekt instalacji oraz wykonane zostały stosowne obliczenia (bilans masowy instalacji).

Wstęp

Proces zgazowania paliw stałych, nazywany w szczególnych przypadkach procesem półspalania lub gazyfikacji, jest procesem mającym na celu zamianę paliwa w gaz mogący znaleźć zastosowanie w energetyce i przemyśle chemicznym. [1]

Na cele energetyczne, proces zgazowania stosuje się w sytuacji gdy heterogeniczność i właściwości fizykochemiczne paliwa sprawiają trudności podczas klasycznego procesu spalania. [2]

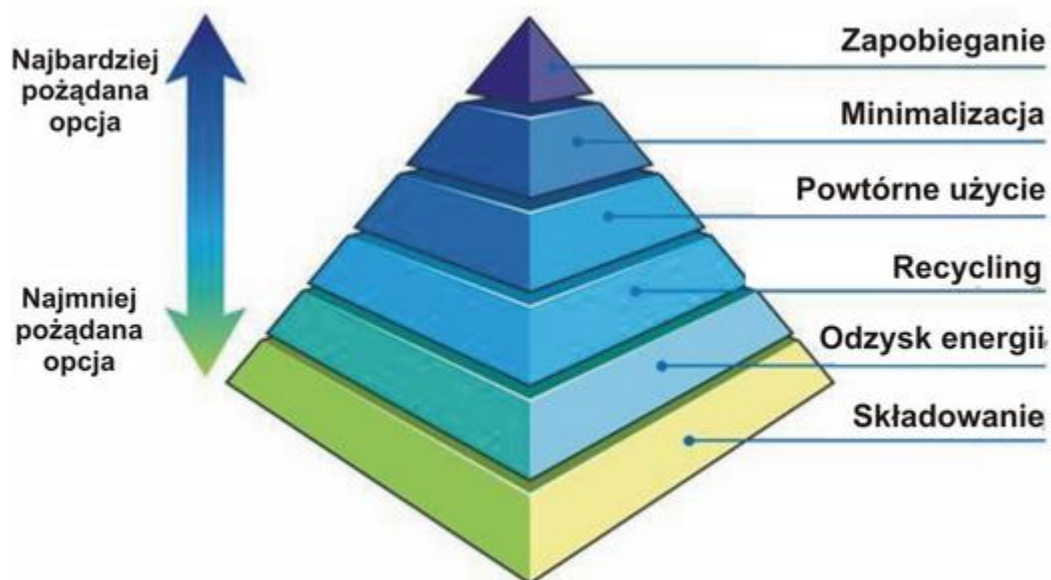
Proces zgazowania polega na działaniu czynnikiem zgazowującym na paliwo. W wyniku tego, następuje częściowe utlenienie substancji chemicznych wchodzących w skład paliwa stałego oraz wytworzenie paliwa gazowego. Czynnikiem zgazowującym mogą być takie substancje jak: powietrze, tlen, para wodna, dwutlenek węgla, a także ich mieszaniny. W zależności od użytego czynnika zgazowującego i rodzaju reaktora, w którym zachodzi proces, głównymi produktami procesu gazyfikacji są: tlenek węgla, dwutlenek węgla i wodór, w odpowiednich stosunkach objętościowych. W przypadku użycia powietrza, istotnym składnikiem gazu jest azot zawarty w powietrzu. [1]

Chemizm procesu zgazowania jest niezwykle złożony i skomplikowany. Najczęściej podawane reakcje, opisujące ten proces przedstawiono poniżej: [3]

Otrzymywanie gazu wodnego:	$C + H_2O = CO + H_2$	(1.1)
Reakcja Boudouard'a:	$C + CO_2 = 2 CO$	(1.2)
Częściowe utlenianie:	$C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2$	(1.3)
Reakcja hydrozgazowania:	$C + 2 H_2 = CH_4$	(1.4)
Niepełne spalanie:	$C + 0,5 O_2 = CO$	(1.5)
Konwersja tlenku węgla (II):	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	(1.6)
Metanizacja tlenków węgla:	$CO + 3 H_2 = CH_4 + H_2O$	(1.7)
	$CO_2 + 4 H_2 = CH_4 + 2 H_2O$	(1.8)
Spalanie koksu:	$C + O_2 = CO_2$	(1.9)
Spalanie tlenku węgla (II):	$CO + 0,5 O_2 = CO_2$	(1.10)
Spalanie wodoru:	$H_2 + 0,5 O_2 = H_2O$	(1.11)

Aspekty prawne procesu zgazowania odpadów

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów jasno określa hierarchię postępowania z wytwarzanymi przez społeczność europejską odpadów. [4]



Rysunek 1. Hierarchia postępowania z odpadami. [4]

Ze względów technicznych, a także ekonomicznych, proces zgazowania odpadów stosowany jest na chwilę obecną głównie jako forma procesu odzysku energii. Jak wynika z rysunku 1. Postępowanie takie nie jest do końca zgodne z wytycznymi władz Unii Europejskiej.

W polskim ustawodawstwie, poprzez odzysk rozumie się „jakikolwiek proces, którego głównym wynikiem jest to, aby odpady służyły użytecznemu zastosowaniu przez zastąpienie innych materiałów, które w przeciwnym przypadku zostałyby użyte do spełnienia danej

funkcji, lub w wyniku którego odpady są przygotowywane do spełnienia takiej funkcji w danym zakładzie lub ogólnie w gospodarce”. [5]

Wg ustawy "o odpadach" poprzez odzysk energii rozumie się natomiast „termiczne przekształcanie odpadów w celu odzyskania energii”. Jak można wywnioskować, proces zgazowania odpadów nadaje się do przeprowadzenia różnych procesów spełniających te definicje. W kontekście procesu odzysku R1, proces zgazowania odpadów służyć może jako pośrednie stadium wytwarzania paliwa gazowego, które następnie spalane umożliwia odzysk energii elektrycznej bądź cieplnej. Proces odzysku R3, mówiący o recyklingu lub odzysku substancji organicznych nie stosowanych jako rozpuszczalnik, dopuszcza stosowanie procesów pirolizy lub zgazowania odpadów, jeśli produkty powstające w wyniku tych procesów technologicznych stosowane są jako odczynniki chemiczne. Jak widać, polski ustawodawca dopuszcza więc stosowanie procesu zgazowania, jako źródła surowca na cel syntezy chemicznej. Niezrozumiałym jest jednak fakt, że proces zgazowania nie jest stosowany do tego celu, który zdaniem władz europejskich, stoi w hierarchii wyżej od odzysku energii zawartej w odpadach.

Reaktory zgazowania i czynniki zgazujące

Istnieje kilka rodzajów reaktorów, służących do procesu zgazowania paliw stałych w tym odpadów. W kontekście gospodarki odpadami, podzielić je można na 2 zasadnicze kategorie:

- Reaktory I generacji (przepływowe)
- Reaktory II generacji (zawiesinowe)

Reaktory przepływowe, stosowane szeroko w technologii zgazowania węgla, bardzo dobrze sprawują się także w procesie zgazowania odpadów. Zasadniczo dzieli się je na 3 rodzaje reaktorów, różniące się głównie konstrukcją oraz formą w jakiej dostarczane jest paliwo. [6]

Do reaktorów przepływowych zalicza się:

- Reaktory ze złożem stałym;
- Reaktory ze złożem fluidalnym;
- Reaktory strumieniowe.

Proces zgazowania można realizować poprzez wykorzystanie różnych czynników zgazujących lub ich mieszanin. Użyty czynnik zgazujący w większym stopniu, niż rodzaj użytego reaktora, determinuje skład otrzymywanego gazu. W związku z tym, użyty czynnik zgazujący decyduje o możliwościach wykorzystania syngazu w konkretnym celu.

Najpopularniejszym czynnikiem zgazowującym, umożliwiającym wykorzystanie powstałego gazu do celów energetycznych, jest powietrze. Jest to czynnik powszechnie dostępny i tani, jednak pamiętać należy, że składa się w znacznej części z azotu, który obniża wartość opałową powstałego gazu do około 3-6 MJ/m³ [7]. Czynnikiem zgazowującym, umożliwiającym otrzymywanie gazu o stosunkowo wysokiej wartości opałowej jest tlen. Zgazowanie za pomocą tlenu powoduje niski udział azotu w gazie poprocesowym, a także wysoki stosunek CO/H₂, umożliwiający wykorzystanie w technologii chemicznej powstałego gazu. Należy pamiętać jednak, że tlen jest otrzymywany w procesie rektyfikacji skroplonego powietrza, który to proces jest kosztowny, powodując nie tylko zwiększenie kosztów inwestycyjnych instalacji zgazowania (budowa tlenowni lub infrastruktury przesyłowej), ale także zwiększając koszty eksploatacyjne (proces wysoce energochłonny). Kolejnym, szeroko stosowanym, czynnikiem zgazowującym jest para wodna. Jej użycie w procesie zgazowania powoduje dużą zawartość wodoru co wpływa na stosowanie tego wariantu w przypadku stosowania powstałego gazu w syntezie chemicznej. Para wodna jednak, oprócz wysokich nakładów energetycznych potrzebnych na jej wyprodukowanie, powoduje zachodzenie w układzie reakcyjnym reakcji endotermicznych tj. takich do których zajścia trzeba doprowadzić energię cieplną. Z tego względu zachodzi potrzeba dostarczania pary wodnej o temperaturze wyższej niż temperatura reakcji, co dodatkowo zwiększa potrzeby energetyczne instalacji. Perspektywistycznymi czynnikami zgazowującymi wydają się być wodór oraz dwutlenek węgla. Użycie wodoru powoduje w powstałym gazie wysoki udział węglowodorów alifatycznych (metan, etan i inne). Gaz taki posiada wysoką wartość opałową, jednak wadą tej metody jest wysoki koszt wodoru oraz fakt, że jest on wytwarzany z paliw kopalnianych, powodując dodatkową emisję CO₂. Obiecującą technologią jest zgazowanie paliw stałych z użyciem dwutlenku węgla. Reakcja paliwa z tlenkiem węgla (IV) powoduje dużą zawartość CO w powstałym gazie, stanowiąc o atrakcyjności procesu zarówno dla energetyki, jak i przemysłu chemicznego (po odpowiednim przygotowaniu gazu, np. konwersji parowej tlenku węgla). Zgazowanie za pomocą CO₂ ma wydzźwięk również ekologiczny- związek ten można z łatwością wychwytywać ze spalin powstających w elektrowniach ciepłych.

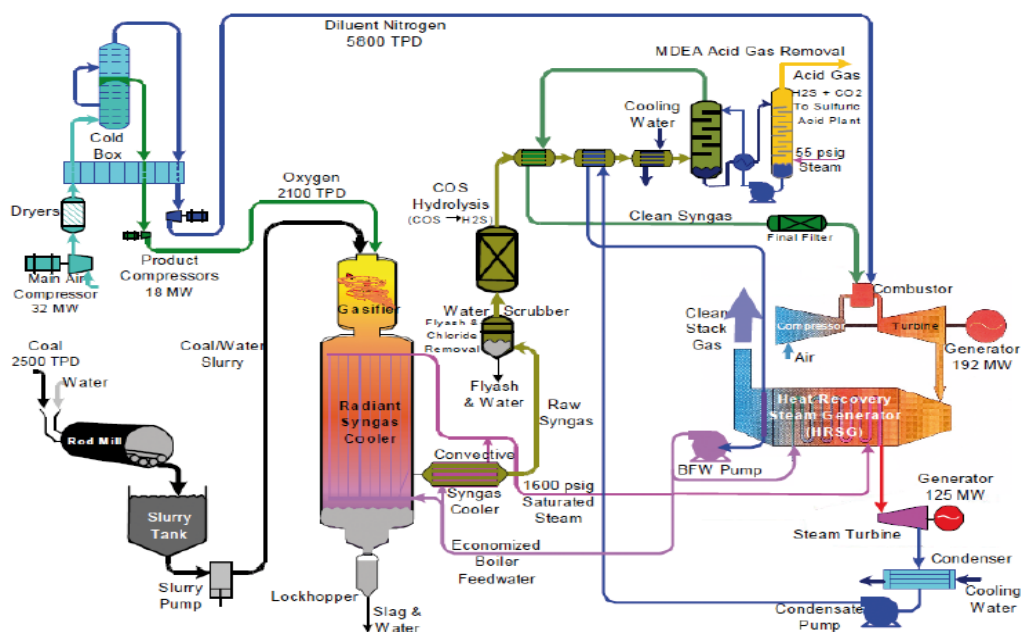
Ze względu na to, że każdy czynnik zgazowujący posiada swoje wady, najczęstszym przypadkiem w zakładach wykorzystujących tę technologię jest wykorzystywanie mieszaniny tych czynników. Najszerzej stosowanym wariantem jest technologia zgazowania powietrzno-parowego (układy małej i średniej mocy) oraz tlenowo-parowego (układy dużej mocy).

Wykorzystanie gazu ze zgazowania paliw stałych w energetyce

Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach, głównymi składnikami gazu ze zgazowania są tlenek węgla (II) oraz wodór. Są to substancje łatwopalne, o wysokiej wartości opałowej ich mieszaniny. Powoduje to, że gaz ten jest atrakcyjny dla zakładów produkujących energię elektryczną i/lub cieplną.

❖ IGCC

IGCC (ang. *Integrated Gasification Combined Cycle*) to koncepcja układu gazowo-parowego zintegrowanego z instalacją zgazowania paliw stałych bądź pozostałości naftowych. O atrakcyjności tej technologii stanowią nie tylko względy ekologiczne (o połowę mniejsze zużycie wody w porównaniu do konwencjonalnych elektrowni węglowych, mniejsza emisja NO_x , tlenków siarki czy CO_2), ale także ekonomia: sprawność na poziomie 45-55% [8]. Schemat instalacji IGCC umieszczono na rysunku 2.



Rysunek 2. Schematyczny rysunek przedstawiający technologię IGCC w Tampa Electric Power Plant. [9]

Problemem hamującym rozwój technologii bloku IGCC są wysokie koszty inwestycyjne. Z tego powodu, technologia bloku gazowo-parowego zintegrowanego ze zgazowaniem paliw stałych budzi obecnie zainteresowanie jedynie w krajach zachodnich (głównie USA, Niemcy, Włochy).

❖ Paleniska satelitarne

Idea palenisk satelitarnych powstała na skutek rygorystycznych wymagań dotyczących prowadzenia procesów termicznego przekształcania odpadów. Technologia ta zakłada dobudowanie do istniejącego już kotła węglowego, małego paleniska, bądź gazogeneratora. Produkty termicznego przekształcania kierowane są do „głównego” kotła, a następnie dopalane i oczyszczane w istniejącej już instalacji. Technologia ta charakteryzuje się stosunkowo niskimi nakładami inwestycyjnymi, głównie z powodu wykorzystania już istniejącej instalacji odsiarczania i odazotowania spalin.

Gaz ze zgazowania paliw stałych w syntezie chemicznej

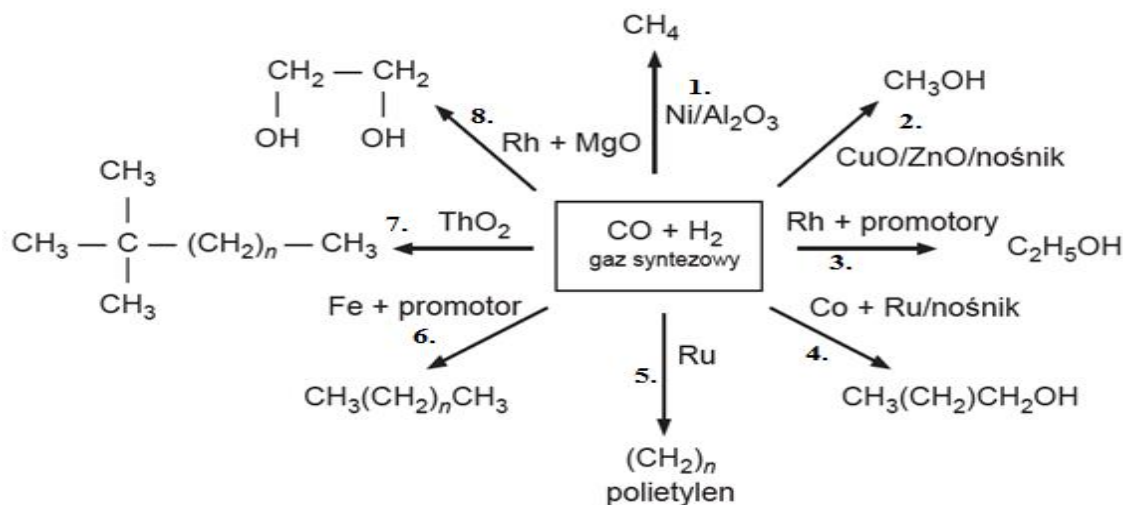
Gaz zawierający w swoim składzie głównie CO i H₂ stanowi atrakcyjny surowiec nie tylko dla energetyki, ale również dla przemysłu chemicznego. Możliwości wykorzystania syngazu przedstawia rysunek 3. Jak można zauważyć na rysunku 3 możliwości syntezy z tlenku węgla i wodoru stanowią ogromną alternatywę dla procesów syntezy wielu związków chemicznych z dotychczas stosowanych surowców, głównie ropy naftowej.

Do przeprowadzenia syntezy w celu uzyskania pożądanego produktu, oprócz odpowiedniego stosunku substratów, potrzebna jest także substancja zwana katalizatorem. Katalizator to odpowiednio spreparowana substancja, zwiększająca szybkość reakcji chemicznej oraz kierująca ją na jedną z możliwych „termodynamicznych dróg” [10]

Cechą wspólną wielu katalizatorów stosowanych w przemyśle chemicznym jest fakt, że w znacznej liczbie przypadków są to metale bądź tlenki metali. Bardzo często zdarza się, że substancje te osadzone są na tzw. nośnikach- substancjach mających za zadanie rozwinięcie powierzchni katalizującej daną reakcję. Powszechnie stosowaną w tym celu substancją jest krzemionka. Kolejnym rodzajem substancji są promotory - substancje odpowiedzialne za poprawę struktury geometrycznej składnika aktywnego.

Część projektowa

W ramach pracy zasymulowano proces zgazowania 4 rodzajów paliw w stanie suchym, bezpopiołowym: paliwa alternatywnego z odpadów komunalnych, drewna odpadowego, odpadów gumowych, węgla kamiennego oraz mieszaniny paliwa alternatywnego z 3 innymi paliwami w stosunku masowym 1:1.



Rysunek 3. Najbardziej perspektywistyczne kierunki wykorzystania gazu ze zgazowania paliw stałych. 1. Synteza metanu; 2. Synteza metanolu; 3. Synteza etanolu; 4. Synteza alkoholi wyższych; 5. Polimeryzacja do polietylenu; 6. Węglowodory alifatyczne (paliwa płynne); 7. Izowęglowodory; 8. Glikol etylenowy. [11]

Jako czynnika zgazowującego użyto mieszaniny pary wodnej i tlenu w stosunku objętościowym $v_{H_2O}/v_{O_2}=2$ w celu zapewnienia autotermiczności procesu i uniknięcia zjawiska przegrzania reaktora (założono brak gradientu temperatur z złożu paliwa oraz brak stabilizacji termicznej gazogeneratora). Proces zgazowania symulowano dla wartości temperatury $T=1193$ K oraz ciśnienia $p=1$ atm.

W pracy użyto rozszerzenie zaproponowane przez W. Gumza do metody aproksymacji newtonowskiej wg Traustela. Powodem zastosowania tej metody obliczeniowej było to, iż pozwala ona na symulację składu gazu wynikowego dla paliw o niemal dowolnym składzie elementarnym [13].

Wyniki przeprowadzonych symulacji

Wyniki przeprowadzonych symulacji zgazowania przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki przeprowadzonych symulacji.

Symulacja	Zawartość składnika w gazie [% obj.]					Wartość opalowa gazu [MJ/m ³]	Ilość czynnika zgazowującego [kmol/kg paliwa]	
	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂		O ₂	H ₂ O
PA	46,46	0,55	51,55	0,52	0,91	11,61	0,0144	0,0288
Drewno odpadowe	52,11	0,70	46,66	0,43	0,11	11,76	0,0041	0,0083
Odpady gumowe	52,45	0,71	46,35	0,42	0,07	11,77	0,0141	0,0282
Węgiel kamienny	52,19	0,70	46,39	0,42	0,30	11,74	0,0161	0,0322
PA/drewno	48,59	0,61	49,71	0,49	0,61	11,67	0,0092	0,0184
PA/guma	49,43	0,63	49,98	0,47	0,49	11,69	0,0142	0,0285
PA/węgiel	49,44	0,63	48,68	0,47	0,60	11,68	0,0153	0,0307

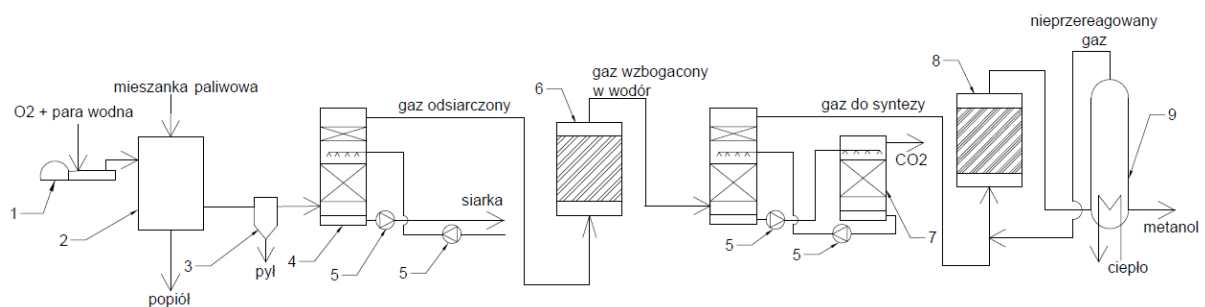
Najbardziej korzystną opcją pod kątem wykorzystania powstałego gazu do syntezy metanolu, wydaje się być wariant zgazowania mieszanki paliwo alternatywne/odpady drewniane. Za wariantem tym przemawia fakt, że zgazowanie mieszanki paliwo alternatywne/odpady drewniane wymaga, zgodnie z wynikami przeprowadzonej symulacji, niskiego zużycia mediów zgazowujących (niższe tylko dla odpadów drewnopochodnych jako samodzielnego paliwa). Kolejną zaletą tej mieszanki odpadów jest wysoka zawartość wodoru w otrzymywanym gazie. Lepszy wynik zaobserwowano tylko w przypadku zgazowania samego paliwa alternatywnego. Dlatego, idąc na pewnego rodzaju kompromis, mieszanka paliwa alternatywnego z odpadami drewnianymi przejawia wyższość nad innymi wariantami, łącząc w sobie zalety obu paliw stosowanych odrębnie.

Koncepcja instalacji syntezy metanolu z gazu pochodzącego ze zgazowania

W kontekście wykorzystania gazu ze zgazowania jako źródło surowca na cele syntezy chemicznej, najkorzystniejszym wariantem wydaje się być synteza metanolu. Jest to substancja, która może być wykorzystywana zarówno w energetyce (paliwa silnikowe, energetyka zawodowa) jak i w przemyśle chemicznym (rozpuszczalnik wielu substancji chemicznych, półprodukt wielu syntez).

Nad innymi możliwymi kierunkami wykorzystania, synteza metanolu charakteryzuje się wieloma zaletami, jak na przykład:

- Powstaje produkt o szerokim zastosowaniu w wielu dziedzinach gospodarki;
- Produkt jest łatwy do magazynowania, w przeciwieństwie do produktów gazowych, które wymagają zbiorników ciśnieniowych;
- Sam proces syntezy jest dość prosty i nie wymaga tak ścisłej kontroli jak np. synteza syntetycznych węglowodorów;
- Proces syntezy metanolu charakteryzuje się stosunkowo niską energochłonnością w porównaniu do pozostałych możliwości.



9	Destylator	1	PN-EN ISO 1062:2005	
8	Reaktor	1	PN-EN ISO 1062:2005	
7	Desorber	1	PN-EN ISO 1062:2005	
6	Konwertor CO	1	PN-EN ISO 1062:2005	
5	Pompa	4	PN-EN ISO 1062:2005	
4	Skruber	2	PN-EN ISO 1062:2005	
3	Cyklon	1	PN-EN ISO 1062:2005	
2	Gazogenerator	1	PN-EN ISO 1062:2005	
1	Dmuchała	1	PN-EN ISO 1062:2005	
Nr	Nazwa	Ilość	Norma	Uwagi

Rysunek 3. Schemat instalacji syntezy metanolu [12]

Na bazie bilansów masowych reakcji konwersji CO z parą wodną, a także bilansu reakcji syntezy metanolu otrzymamy końcowy bilans masowy surowców jak i produktów dla analizowanej instalacji, tabela 2.

Tabela 2. Bilans masowy instalacji syntezy metanolu na Mg mieszanki paliwo alternatywne/odpady drewniane.

Składnik	Surowce [kg]	Produkty[kg]
paliwo	1000,0	0
tlen	294,4	0
para wodna (zgazowanie)	331,2	0
para wodna (konwersja CO)	302,4	0
metanol	0,	1116,8
dwutlenek węgla	0,0	765,5
<u>Suma</u>	<u>1928,0</u>	<u>1882,3</u>

Wnioski

Wykorzystanie procesu zgazowania odpadów do syntezy chemicznej stanowić może dużą alternatywę w stosunku do dotychczasowych metod zagospodarowania odpadów [12,13]. W przeciwieństwie do procesów, które polegają na energetycznym odzysku odpadów, synteza chemiczna pozwala na nadanie produktowi „drugiego życia” i jest zgodna z zasadami Gospodarki Obiegu Zamkniętego.

Przedstawiona w niniejszej pracy synteza metanolu jako metoda zagospodarowania odpadów, stanowi atrakcyjną konkurencję pod względem ekonomicznym. Z jednej tony substancji odpadowych (koszt około 200-300 zł) otrzymać można ponad tonę metanolu, którego wartość rynkowa wynosi około 6500 zł. Nawet biorąc pod uwagę wysokie koszty tlenu używanego w reakcji zgazowania (koszt około 3000 zł/Mg) oraz koszt pary używanej podczas procesu (~90-100 zł/Mg), produkcja metanolu z odpadów może przynosić dochód. Wśród dodatkowych kosztów jakie należy uwzględnić produkując alkohol metylowy z odpadów znajdują się także koszty utylizacji dwutlenku węgla powstającego w instalacji. Alternatywą dla ponoszenia kosztów związanych z emisją CO₂ jest, tak jak w przypadku instalacji uzyskujących biometan z biogazu, wychwytywanie tego gazu zaliczanego do grupy gazów cieplarnianych, sprężanie i sprzedaż jako pełnowartościowy produkt rynkowy znajdujący zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu (np. gaz obojętny podczas produkcji wielu tworzyw sztucznych). Jak widać, gospodarkę odpadami można traktować nie tylko jako „przykry obowiązek” społeczeństwa, ale także jako źródło dochodu.

Niestety, ale jak na razie Polska, nie jest krajem sprzyjającym takim odważnym, innowacyjnym inwestycjom. Wpływ na to ma przede wszystkim skomplikowane, zawile prawodawstwo w kwestii gospodarki odpadami, rozwiązujące tylko podstawowe kwestie, a nie jak w krajach Europy Zachodniej czy Skandynawii, dające impuls do rozwoju technologicznego ogółu społeczeństwa (np. kwestia bio-gazowni w Danii, energetyczne wykorzystanie odpadów w Szwecji). W dodatku, potencjalnych inwestorów odstraszać może także brak specjalistycznej kadry inżynierskiej potrzebnej do właściwego zaprojektowania oraz utrzymania takiego obiektu.

Bibliografia

- [1] J. W. Wandrasz, A. J. Wandrasz, *Paliwa z odpadów*, **2006**, Wydawnictwo „Seidel-Przywecki”, Warszawa, s. 354
- [2] D. Jankowski, W. Żukowski, *Chemik (65)*, **2011**, s. 1041-1048
- [3] M. Cempa-Balewicz et al., *J. Sust. Min.(12)*, **2013**, s. 21-27
- [4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów (Dz. U. L 312 z 22.11.2008)
- [5] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21)
- [6] A. Szpilewicz, *Półspalanie i zgazowanie paliw*, **1969**, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice, s. 99-124.
- [7] I. Wang et al., *Biomass and bioenergy (32)*, **2008**, s. 573-581.
- [8] A. Leśniak, M Bieniecki, *Chemik (68)*, **2014**, s. 1074-1085.
- [9] *Tampa Electric Polk Power Station Integrated Gasification Combined Cycle Project. Final Technical Report. Work Performed Under Cooperative Agreement DE-FC-21-91MC27363 for The US Department of Energy. Tampa Electric Company (TECO), 2002.*
- [10] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, **1993**, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, s.11.
- [11] Z. Sarbak, *Reakcje i procesy katalityczne (2)*, **2016**, s. 16-22.
- [12] N. Dybich. Praca końcowa SPD "Gospodarka odpadami", nt.: Wykorzystanie gazu z procesu zgazowania odpadów jako surowca w syntezie chemicznej. Promotor: dr hab. inż. Tomasz J. Jaworski. Politechnika Śląska 2018r.
- [13] T. J. Jaworski, *Przem. Chem. Ocena metod obliczania parametrów zgazowania odpadów oraz ich eksperymentalna weryfikacja.* (T. 94, nr 8), **2015**, s. 1388-1391