



Characterization of Refuse Derived Fuels from Selected Municipal Solid Waste Management Plants with an example of their valorization into gas fuel and chemicals

Artur MALINOWSKI¹, Wojciech CHWIAŁKOWSKI²

¹ Metal Expert Sp. z o.o. Sp.J., ul. Słomińskiego 5/231, 00-195 Warszawa

² Elbląski Park Technologiczny, ul. Stanisława Sulimy 1, 82-300 Elbląg

Abstract

Municipal Solid Waste Management Plants (MSWMP) often carry out the waste separation process in two main streams, such as so-called Biodegradable Municipal Wastes (BMW) and Refuse Derived Fuels (RDF). In this paper RDF with specific physico-chemical parameters from several locations in Poland was characterized. Following parameters were subjected to study: higher heating value (HHV), water content, elemental analysis (H, C, N, O, S and Cl), volatile and combustible fraction content, metal content such as: Mn, Al, Fe, Cr, Cd, Zn, Cu, Ni, Pb, Hg, Ca and Mg. HHV of the investigated RDF samples vary significantly depending on the facility location. At present, RDF is mainly used as a fuel in cement rotary kilns. However, due to the very low bulk density its transport over long distances is not cost-effective. An alternative method of using RDF is its local management at a Waste Management Plant by using especially dedicated installation for chemical recycling. Best suitable thermal process is either pyrolysis, thermal/catalytic cracking or gasification. Generally the products obtained by thermal processing of RDF are gas, oil fraction and solid fraction (char) being mixture of ash and carbon. By using developed process conditions it is possible to produce gas fuel with HHV ~18 MJ/kg and chemicals with high yield and selectivity. Experimental data are presented from pilot plant located in MSWMP in Elbląg, with capacity 250 kg of RDF per hour.

Keywords: Refuse Derived Fuel, pyrolysis, alternative gas fuel, liquid aromatic hydrocarbons, raw chemicals

Streszczenie

Charakterystyka frakcji odpadów RDF z wybranych instalacji przetwarzania odpadów i przykład ich waloryzacji do paliwa gazowego i surowców chemicznych

Zakłady utylizacji odpadów komunalnych prowadzą segregację odpadów na dwa główne strumienie procesowe, frakcję biodegradowalną podsitową i frakcję nadsitową kaloryczną RDF. W pracy scharakteryzowano RDF o określonych parametrach fizyko-chemicznych z kilkunastu lokalizacji w Polsce. Zbadano parametry takie jak: ciepło spalania, zawartość wody, zawartość lotnych i palnych frakcji, zawartość metali takich jak: Mn, Al, Fe, Cr, Cd, Zn, Cu, Ni, Pb, Hg, Ca i Mg jak również wykonano analizę elementarną (H, C, N, O, S i Cl). Wartość ciepła spalania RDF znacznie się różni w zależności od lokalizacji Zakładu Utylizacji Odpadów (ZUO). Obecnie RDF jest głównie wykorzystywany jako paliwo w cementowych piecach obrotowych. Jednak ze względu na bardzo małą gęstość nasypową jego transport na duże odległości nie jest opłacalny. Alternatywny sposób zastosowania RDF może być przetwarzany na miejscu w specjalnej instalacji do recyklingu chemicznego przeprowadzanej w procesie termicznym, takim jak piroliza, krawing termiczny / katalityczny lub gazyfikacja. Produkty otrzymane w wyniku termicznej obróbki RDF to gaz, frakcja olejowa i stała frakcja stanowiąca mieszaninę popiołu i karbonizatu. W opracowanej technologii, w szczególności dzięki zastosowanym warunków procesowych możliwe jest wytwarzanie alternatywnego paliwa gazowego o wartości ciepła spalania 18 MJ/kg, surowców chemicznych o wysokiej wydajności i selektywności. Prezentowane wyniki badań pochodzą z instalacji powstałej na terenie ZUO Elbląg o wydajności 250 kg RDF/godzinę

Słowa kluczowe: Paliwo alternatywne RDF, piroliza, alternatywne paliwo gazowe, ciekłe węglowodory aromatyczne, surowce chemiczne

1. Wstęp

W Polsce ponad 90% odpadów komunalnych trafia na składowiska zorganizowane. Władze samorządowe dążą jednak do zmniejszania ilości gromadzonych odpadów, co wynika nie tylko z trudności w pozyskiwaniu terenów pod nowe składowiska, ale też z ustawodawstwa Unii Europejskiej. Konieczne jest stworzenie systemu zgodnego z zasadą zrównoważonego rozwoju, a w szczególności z hierarchią postępowania z odpadami [1]. Istnieją trzy metody ponownego wykorzystania odpadów z tworzyw sztucznych:

-recykling materiałowy, tj. ponowne, bezpośrednie przetwarzanie odpadów bez stosowania procesów chemicznych z uzyskaniem materiału stanowiącego pełnowartościowy surowiec do dalszego przetwarzania,
-recykling surowcowy tj. degradacja cząsteczek na frakcje o mniejszej masie cząsteczkowej, które mogą być następnie ponownie użyte jako monomery lub surowce do wytwarzania innych lub takich samych produktów chemicznych

-recykling termiczny/chemiczny, tj. przekształcenie w użyteczne paliwo/energię (piroliza, hydrokraking, zgazowanie i spalanie)

W trakcie obróbki odpadów komunalnych na linii sortowniczej powstaje frakcja nadsitowa wysokoenergetyczna, która nie nadaje się do recyklingu materiałowego i surowcowego. Pozostaje ich termiczna metoda przetwarzania w procesie pirolizy, zgazowania lub spalania. Dwie pierwsze wymienione formy przetwarzania odpadów typu RDF frakcji nadsitowej stanowią atrakcyjne procesy z punktu widzenia zastosowania recyklingu chemicznego do wytworzenia produktów chemicznych np. frakcje paliwowe średnich destylatów będących substytutem produktu wytwarzanego z ropy naftowej [2]. W przypadku procesu pirolizy i zgazowania odpadów (w tym zawierających biomase) powstają frakcje ciekłe w zależności od warunków prowadzenia procesu takich jak czas przebywania i temperatura. Można wyróżnić trzy główne grupy produktów ciekłych tzw. substancji smolistych (*tars* z j. ang) w zależności od warunków prowadzenia procesu pirolizy [3]:

-podstawowe substancje smoliste (kwasy organiczne, ketony, fenole, gwajakole, furany itp.) powstające podczas bardzo szybkiej pirolizy, w temperaturze od 673 do 973K

-wtórne substancje smoliste (fenole, monoaromaty, węglowodory...itp.) powstające podczas szybkiej pirolizy, w temperaturze 973 do 1123K

-trzeciorzędowe substancje smoliste (poliaromatyczne węglowodory: 2-pierścieniowe, 3-pierścieniowe, 4-, 5-, 6-pierścieniowe) powstające podczas wolnej pirolizy i temperaturze od 1123 do 2273K. Głównym problemem wykorzystania gospodarczego powyżej wymienionych związków jest mała selektywność w kierunku określonych grup związków. W rzeczywistości powstają podczas pirolizy mieszaniny ponad stu związków organicznych, których zastosowanie jest ograniczane ze względu na niską opłacalność ich odzyskiwania. W obecnej pracy zostanie przedstawiony proces pirolizy w skali demonstracyjnej o wydajności 100-200 kg RDF/godzinę prowadzący do wytworzenia gazu pirolitycznego na cele energetyczne, wspomnianej frakcji ciekłej z dużą selektywnością do związków aromatycznych takich jak toluen (25%), styren (ponad 30%) naftalen (20%) i karbonizatu. Wymienione wcześniej związki chemiczne stanowią podstawowe chemikalia wytwarzane w rafinerii ropy naftowej. Od kilkunastu lat w literaturze naukowej i patentowej publikowane są wyniki badań reakcji dehydroaromatyzacji metanu na drodze katalitycznej konwersji pozwalającej otrzymywać związki BTX (benzen, toluen i ksyleny) oraz naftalen i wodór [4,5]. Również literatura patentowa [6] wskazuje, że węglowodory aromatyczne, w szczególności benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny, są ważnymi chemikaliami w przemyśle petrochemicznym. Obecnie związki aromatyczne są najczęściej wytwarzane z surowców ropopochodnych za pomocą różnych procesów, w tym reformingu katalitycznego i krakingu katalitycznego. Jednak wraz ze spadkiem światowych dostaw surowców naftowych rośnie zapotrzebowanie na alternatywne źródła węglowodorów aromatycznych. Widzimy więc, że alternatywne otrzymywanie podstawowych chemikaliów z płatka RDF frakcji nadsitowej może być bardzo interesujące z punktu widzenia ekonomiki produkcji wspomnianych chemikaliów i oszczędności źródeł kopalnych ropy naftowej i metanu. Z drugiej strony zapotrzebowanie na węglowodory aromatyczne takie jak benzen i naftalen może wzrosnąć ze względu na fakt, że związki te są rozpatrywane jako nośniki wodoru przez ich uwodornienie do cykloheksanu lub dekaliny i odwodornienie w celu zasilenia np. ogniwa wodorowego [7,8]. Mogą więc spełniać w najbliższych latach ważną rolę w gospodarce opartej na transporcie i energetyce rozproszonej zasilanej wodorem.

2. Część eksperymentalna

2.1 Charakterystyka RDF z kilkunastu lokalizacji w Polsce

W rozdziale zostaną przedstawione wyniki badań charakterystyki morfologicznej i fizyko-chemicznej paliwa alternatywnego RDF z kilkunastu lokalizacji w Polsce zlecone przez firmę Metal Expert w ramach projektu „Opracowanie innowacyjnej instalacji utylizacji odpadów z odzyskiem energii opartej o technologię niskoemisyjnego przetwarzania”. Paliwo alternatywne - jest to paliwo o unormowanych właściwościach jakościowych (np. wartość opałowa, zawartość chloru, zawartość rtęci) wytworzone z odpadów innych niż niebezpieczne, wykorzystywane jako źródło energii w procesach spalania lub współspalania odpadów.

Odpady stosowane jako paliwo nazywane były do tej pory paliwami zastępczymi, alternatywnymi, wtórnymi czy paliwami z odpadów. W 2003 r. Komisja Europejska przyjęła dokument pt. „Refuse Derived Fuel, current practice and perspectives” [14], w którym zdefiniowano Refuse Derived Fuel (RDF) jako odpady, które zostały przetworzone w celu spełnienia wymagań przemysłu głównie w zakresie wysokiej wartości opałowej. Komitet techniczny CEN/TC 343 „Solid recovered fuels” opracował w latach 2004-2012 32 normy, wśród których jest również norma na oznaczanie zawartości frakcji „bio”, wykorzystująca oznaczenia węgla ¹⁴C.

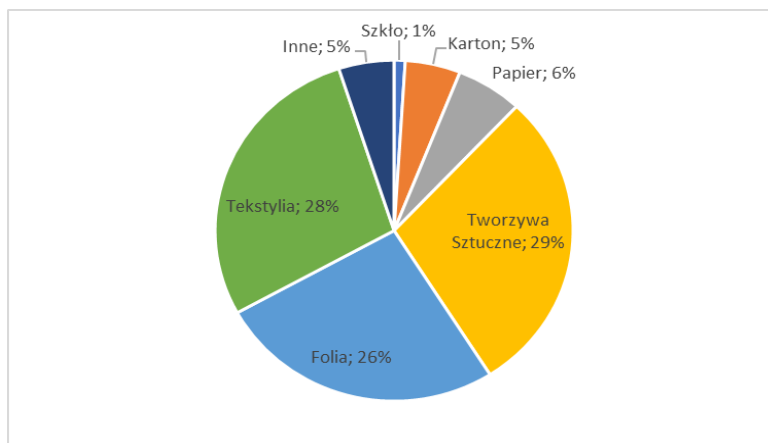
Tabela 2.1 Skład morfologiczny paliw RDF z reprezentacyjnych zakładów utylizacji odpadów

Nr	Województwo	Proporcje zebranych odpadów, %						
		tekstylia	folia	tworzywa sztuczne	papier	karton	szkło	inne
RDF1	lubuskie	30	30	25	5	5	0	5
RDF2	mazowieckie	10	20	60	0	5	0	5
RDF3	wielkopolskie	0	35	40	10	10	0	5
RDF4	wielkopolskie	60	15	15	0	5	0	5
RDF5	pomorskie	0	60	30	5	0	0	5
RDF6	kujawsko-pomorskie	10	30	15	25	15	0	0
RDF7	zachodnio-pomorskie	30	20	30	10	5	0	5
RDF8	lubuskie	40	20	20	5	10	0	0
RDF9	mazowieckie	30	30	20	10	0	5	5
RDF10	mazowieckie	60	15	15	0	0	5	5
RDF11	warmińsko-mazurskie	60	15	15	0	0	5	5
RDF12	warmińsko-mazurskie	10	20	60	5	0	0	5
	Średnia	28	26	29	6	5	1	5

Źródło: badania własne – Metal Expert Sp. z o.o. Sp. J.

Na podstawie prób uzyskanych z reprezentatywnych zakładów RIPOK określono skład procentowy rodzajów odpadów komunalnych wchodzących w skład paliwa alternatywnego RDF. Można to uznać jako reprezentatywne wartości dla większości obecnie produkowanego paliwa alternatywnego z odpadów komunalnych w Polsce. Średni skład w ogólnej masie paliwa określić można wg proporcji: zawartość tekstyliów mieści się w granicach 10-60%, folia i tworzywa sztuczne stanowią od 15 do 60%, papier występuje w ilości 5-25%, a karton 5-15%, bardzo niewielką ilość stanowią kawałki ze szkła, których obecność odnotowano we frakcji RDF w trzech Zakładach, 5% stanowiły odpady „inne”, których nie można było wyodrębnić z całkowitej frakcji RDF.

Analizując powyższe dane określono średnią zawartość poszczególnych frakcji w paliwie RDF wytwarzanym w Polsce. Największą część stanowią tworzywa sztuczne (29%), tekstylia (28%) oraz folia (26%). Papier i tektura stanowią średnio 6% i 5% ogólnego składu wytwarzanego paliwa RDF. Śladowe ilości stanowi szkło (1%) oraz inne odpady, których nie można było wyodrębnić z całkowitej frakcji RDF. Wyniki zostały przedstawione na rys. 2.1.



Rys.2.1 Średni skład morfologiczny paliwa alternatywnego RDF wyprodukowanego w Polsce z odpadów komunalnych (źródło: badania własne Metal Expert Sp. z o.o. Sp. J. [9])

Podstawowe właściwości fizykochemiczne RDF1-RDF12 przedstawiono w tabelach 2.2 i 2.3. Dodatkowo prezentowane są parametry fizykochemiczne frakcji RDF13 pochodzącej z Zakładu Utylizacji Odpadów (ZUO) w Elblągu, gdzie została zlokalizowana instalacja demonstracyjna firmy Metal Expert. Analizując najważniejsze właściwości fizyko-chemiczne paliwa alternatywnego RDF pochodzącego z reprezentatywnych Zakładów stwierdzono, iż wartości poszczególnych parametrów RDF są bardzo zróżnicowane. Wpływ na to mają różne czynniki, m.in. różne sposoby poboru próbek, zróżnicowany skład morfologiczny czy też różne miejsca składowania RDF-u. W tabeli 2.2 średnie ciepło spalania dla 13 lokalizacji wynosi 25 MJ/kg, natomiast średnia wartość opałowa jest na poziomie 20 MJ/kg. Wilgotność pobranego RDF wynosi 1-24,5%. Zawartość chloru po odrzuceniu wartości skrajnych przyjmuje wartości 0,23-0,72%. Wiedząc, że w niektórych RIPOK dodaje się zwiększone ilości odpadów wysokokalorycznych dla podwyższenia wartości opałowej, nie można ich uznać jako reprezentatywne. Średnia wartość opałowa (kaloryczność) tego paliwa dla 75% zakładów wynosi 15,1 [MJ/kg]. Średnia wilgotność jest na poziomie 13,7%. Zawartość chloru wynosi 0,503%. Z tabeli 2.2 i 2.3 widzimy, że gaz poprocesowy może zawierać związki chloru i siarki oraz metale niebezpieczne które mogą przenikać do poszczególnych frakcji produktów gazu, cieczy i frakcji stałej karbonizatu. W rozdziale 2.2 przedstawiono metodę oczyszczania gorącej frakcji gazowej w celu maksymalnego wyeliminowania związków i metali niebezpiecznych ze strumienia gazu opuszczającego reaktor.

Tabela 2.2 Wybrane właściwości fizykochemiczne paliw RDF z reprezentacyjnych zakładów

Parametr	Ciepło spalania	Wilgotność	Chlor (Cl)	Wodór (H)	Wartość opalowa	Węgiel [C]	Popiół	Siarka (S)
jednostka	[MJ/kg]	%	%	%	[MJ/kg]	%	%	%
Metoda analizy	PN-93 Z-15400:2011	PN-EN 15414-3:2011	PN-EN 15408:2011	PN-EN 15407:2011	PN-93 Z-15400:2011	PN-EN 15407:2011	PN-EN 15403:2011	PN-EN 15408:2011
RDF1	23,6	36,8	0,37	5,24	12,9	37,7	29,6	0,24
RDF2	24,0	12,5	0,35	5	19,5	33,4	12,9	0,25
RDF3	23,1	24,5	1,71	4,98	15,6	35,4	34,6	0,23
RDF4	26,7	0,48	0,14	8,07	24,8	54,9	9,11	0,06
RDF5	30,5	3,98	0,21	8,18	27,4	52,5	8,65	0,16
RDF6	23,7	13,3	0,23	6,8	18,8	46,9	20,6	0,13
RDF7	23,7	15,8	0,49	5	18,5	32,5	29,6	0,27
RDF8	28,2	2,21	0,37	8,35	25,7	60	5,4	0,05
RDF9	23,6	19,3	0,72	6,1	17,3	43	30,4	0,24
RDF10	22,6	24,3	0,52	4,24	15,6	30,3	28,9	0,20
RDF11	21,6	10	0,38	5,79	17,9	41,4	18,1	0,22
RDF12	21,0	1,17	0,54	7	19,2	51,3	17,5	0,15
RDF13	27,8	3,2	1,29	7	24,5	60,8	15,8	0,28

*RDF13 dotyczy frakcji nadsitowej RDF wytwarzanej w ZUO Elbląg w miejscu lokalizacji instalacji demonstracyjnej firmy Metal Expert do przetwarzania odpadów, źródło: badania własne Metal Expert Sp. z o.o. Sp. J.

Tabela 2.3 Zawartość wybranych metali w paliwie RDF z reprezentacyjnych zakładów

Metal	Mangan (Mn)	Glin (Al)	Żelazo (Fe)	Chrom (Cr)	Kadm (Cd)	Cynk (Zn)	Miedź (Cu)	Nikiel (Ni)	Ołów (Pb)	Rtęć (Hg)	Wapń (Ca)	Magnez (Mg)
Jednostka	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
RDF1	37	3439	1121	13	0,2	575	341	2	36	138	524	389
RDF2	128	5642	1074	63	1,1	1462	70	10	60	587	7408	1668
RDF3	135	3386	2226	55	0,5	378	23	4	34	314	5507	823
RDF4	69	8255	2123	33	0,2	193	59	2	18	230	12406	1343
RDF5	221	8008	4806	27	0,4	1229	40	3	59	1508	7452	993
RDF6	74	10422	2019	57	0,2	437	71	11	146	135	12325	2301
RDF7	248	10143	10755	223	1,7	1001	1195	6	50	451	13677	1654
RDF8	86	4314	1180	48	0,2	184	32	2	16	114	2113	572
RDF9	97	8605	2913	201	2,3	397	50	5	19	276	8995	1663
RDF10	165	6782	450	122	2,1	485	99	11	66	190	13578	1669
RDF11	140	7334	3533	50	8,5	520	104	17	59	580	13491	1783
RDF12	200	8183	4075	28	1,1	1570	84	10	90	174	13638	1749
RDF13*	513	5883	8145	29	0,6	804	75	12	32	407	7948	1459

*RDF13 dotyczy frakcji nadsitowej RDF wytwarzanej w ZUO Elbląg w miejscu lokalizacji instalacji demonstracyjnej firmy Metal Expert do przetwarzania odpadów, źródło: badania własne Metal Expert Sp. z o.o. Sp. J.

2.2. Proces termicznego przetwarzania frakcji RDF

Badania pirolizy prowadzone były z materiałem wsadowym RDF13 (patrz tabela 2.2 i 2.3) typu płatek rozdrobionym na młynie do frakcji 1-5 mm, który poddano peletowaniu w celu zagęszczenia (wymiary 20x6 mm). W procesie pirolizy zastosowano reaktor typu Auger o wydajności 10 kg RDF/h [10] i 250 kg RDF/h z ogrzewaną elektrycznie od wewnątrz spiralą grzewczą spełniającą również funkcję przenośnika wzdłuż osi reaktora (rys.2.2) oraz reaktor o wydajności 50 kg RDF/h z całkowym systemem przenoszenia wsadu i ogrzewanym paliwem gazowym LPG/gaz procesowy. W obecnej pracy wyniki dotyczą instalacji pilotażowej

zlokalizowanej na terenie ZUO Elbląg o wydajności maksymalnej 250 kg/h. Z uwagi na czas przebywania wsadu w reaktorze proces prowadzony w reaktorze typu Auger zalicza się do procesów pośrednich (czas przebywania 20-25 min) pomiędzy wolną pirolizą stosowaną w reaktorach okresowych typu *batch* (4 h) i szybką pirolizą w reaktorach fluidalnych (~1 s), [11]. W warunkach ustalonych w reaktorze na rys. 2.2 termopary wyznaczały temperaturę na wlocie (1) i wylocie (2) z reaktora w przypadku spirali grzejnej ($T_{s1} \sim 400^{\circ}\text{C}$ i $T_{s2} \sim 820^{\circ}\text{C}$), dla ceramiki wewnątrz reaktora ($T_{c1} \sim 420^{\circ}\text{C}$ i $T_{c2} \sim 750^{\circ}\text{C}$) oraz w fazie gazowej ($T_{g1} \sim 590^{\circ}\text{C}$ i $T_{g2} \sim 700^{\circ}\text{C}$). Ciśnienie panujące w reaktorze było zbliżone do atmosferycznego lub panowało lekkie podciśnienie. W początkowej fazie testu reaktor był płukany azotem w celu utrzymania stężenia tlenu poniżej 2%obj.. Surowy gorący gaz opuszczał reaktor i trafiał do pionowego i zaizolowanego osadnika grawitacyjnego, umożliwiającego wstępną separację pyłu z surowego gazu. Gaz procesowy z pirolizy przepływał rurociągiem do rekuperatora płaszczowo - rurowego. Rekuperator ma budowę modułową w postaci płaszczowo - rurowego wymiennika ciepła, intensyfikującego wymianę ciepła na drodze konwekcji wymuszonej. Płaszczem w przeciwnym kierunku podawane było powietrze procesowe, które podgrzane do temperatury $\sim 200^{\circ}\text{C}$, kierowane było do wyrzutni gazowej lub jest wykorzystywane w procesie suszenia odpadów. Schłodzony gaz procesowy o temperaturze ok. 550°C zasilał system odpylania i odsmalania. Na głowicy rekuperatora zainstalowano system akustycznego strzepywania osadów pyłowych, zabezpieczający powierzchnie wymiennika ciepła. Generator fali akustycznej zasilany był azotem sprężonym o ciśnieniu ok. 10 bar. Mikrocząstki niezgazowane oraz pyły były wyłapywane na zapudrowanych sorbentem wapniowym wkładach filtracyjnych wykonanych ze spieku ceramicznego. Wraz z sorbentem pyły większe, równe $1\mu\text{m}$ były strzepywane, a następnie usuwane dwukłapowym układem śluzowym na zewnątrz filtra. Gaz następnie trafia do układu dwóch płaszczowo - rurowych chłodziw (kondensatorów), gdzie powstawała kondensująca frakcja ciekła i gaz o temperaturze poniżej 20°C . W trakcie schładzania gazu skraplała się woda resztkowa oraz kondensat organiczny (głównie BTEX i naftaleny). Dodatkowo skroplona ciecz odbierana była w separatorze kondensatu (demister siatkowy). Gaz następnie trafiał do ostatniego stopnia oczyszczania, który stanowił szeregowy układ dwóch filtrów z wkładem węgla aktywnego w postaci peletu i innych dodatkowych sorbentów do pochłaniania resztkowych zanieczyszczeń substancji smolistych, związków siarki, chloru, siloksanów i innych. Mechanizm adsorpcji umożliwiał dotrzymanie gwarantowanych stężeń zwłaszcza naftalenu i związków pochodnych, a tym samym zapewnia bezpieczną eksploatację generatora spalinyowego. Wszystkie kondensaty, ciecze lub zawiesiny były odbierane grawitacyjnie poprzez spływ do paletopojemników.

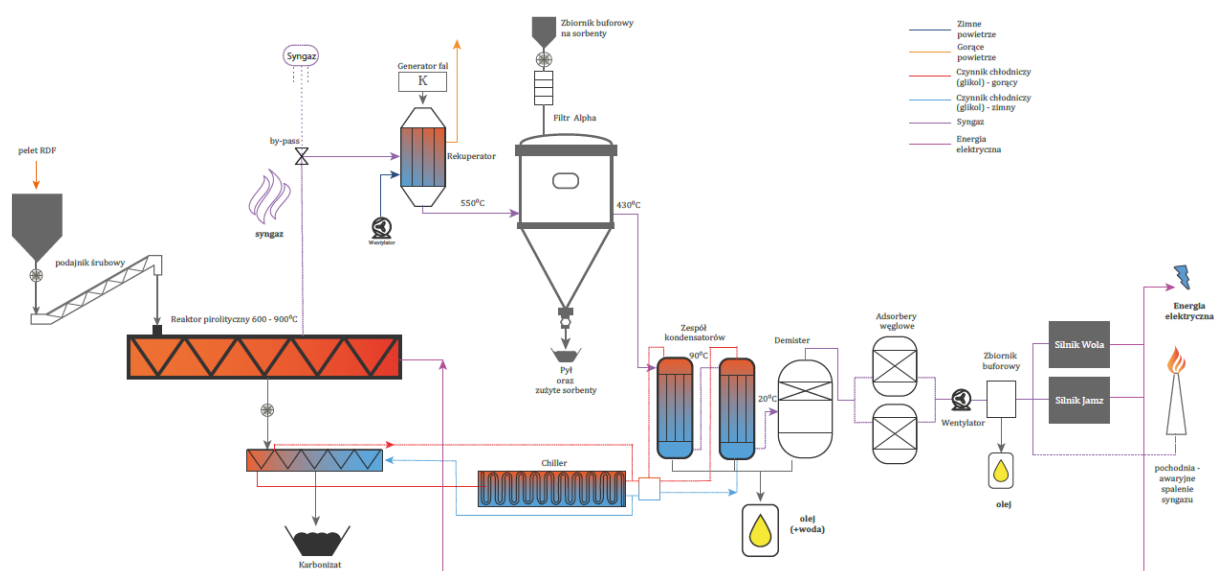
Uproszczony bilans masowo-energetyczny procesu został wyrażony przez poniższe zależności:

$$\text{Uzysk produktów (\%)} = m_{\text{produktu}}/m_{\text{początkowa}} \quad (2.1)$$

$$\text{uzysk karbonizatu (\%)} + \text{uzysk frakcji ciekłej (\%)} + \text{uzysk gazu (\%)} + \text{straty (\%)} = 100\% \quad (2.2)$$

$$\text{uzysk energii (\%)} = (m_{\text{produktu}} \times \text{HHV}_{\text{produktu}})/(m_{\text{początkowa}} \times \text{HHV}_{\text{początkowe}}) \quad (2.3),$$

gdzie HHV- ciepło spalania surowca RDF i produktów wyrażona w MJ/kg.



Rys.2.2 Zdjęcie i schemat linii pilotażowej procesu pirolizy RDF na terenie ZUO Elbląg o wydajności maksymalnej 250 kg/h surowca, źródło: materiały własne – Metal Expert Sp. z o.o. Sp. J.

W tabeli 2.4 przedstawiono typowy bilans masowo-energetyczny dla procesu przeprowadzonego z peletem RDF rys 2.3 (\varnothing 6mm L max 20mm) i gęstości nasypowej 450 kg/m^3 . Energia chemiczna zawarta w produktach została przestawiona w ostatniej kolumnie.

Tabela 2.4. Bilans masowo-energetyczny procesu pirolizy RDF

RDF i produkty	Masa [kg]	HHV [MJ/kg]	Uzysk produktów %	Uzysk energii %
RDF	1850	23	-	100
karbonizat	530	13	28	16
Fracja ciekła	420	39	23	38
gaz	900	18	49	38
straty	-	-	-	8

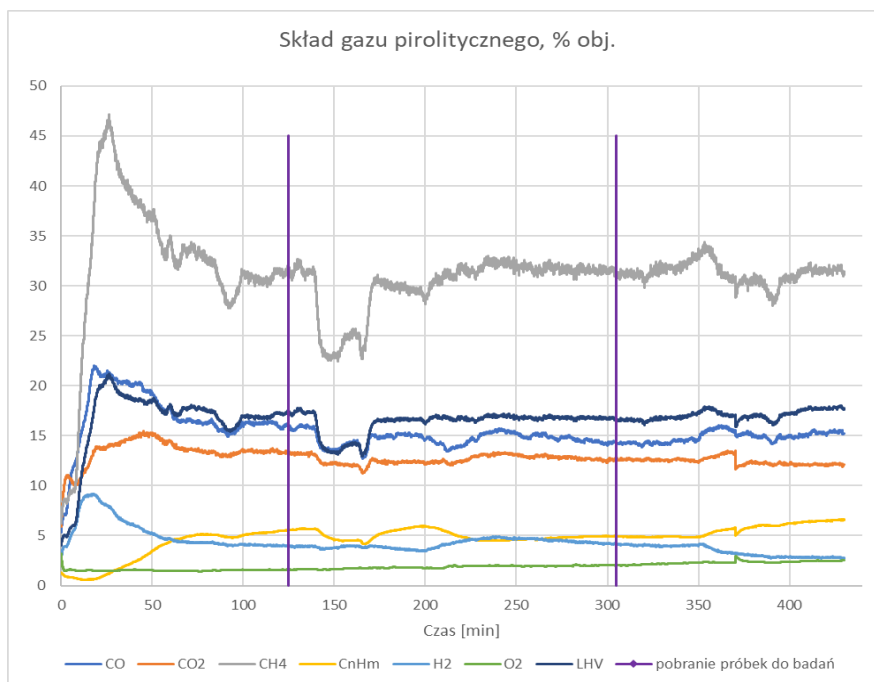
źródło: badania własne Metal Expert Sp. z o.o. Sp. J.

Tabala 2.4 przedstawia typowy rozkład produktów i ich energii chemicznej przypadającej na 1850 kg przetworzonego wsadu. Paliwo gazowe stanowi około 50% wsadu RDF do reaktora, a frakcja ciekła 23% oraz pozostałość stała 28% w postaci karbonizatu. W całkowitym bilansie energetycznym występują straty ciepłne na poziomie około 8%. Prowadzone są nadal prace nad optymalizacją energetyczną całego układu technologicznego.



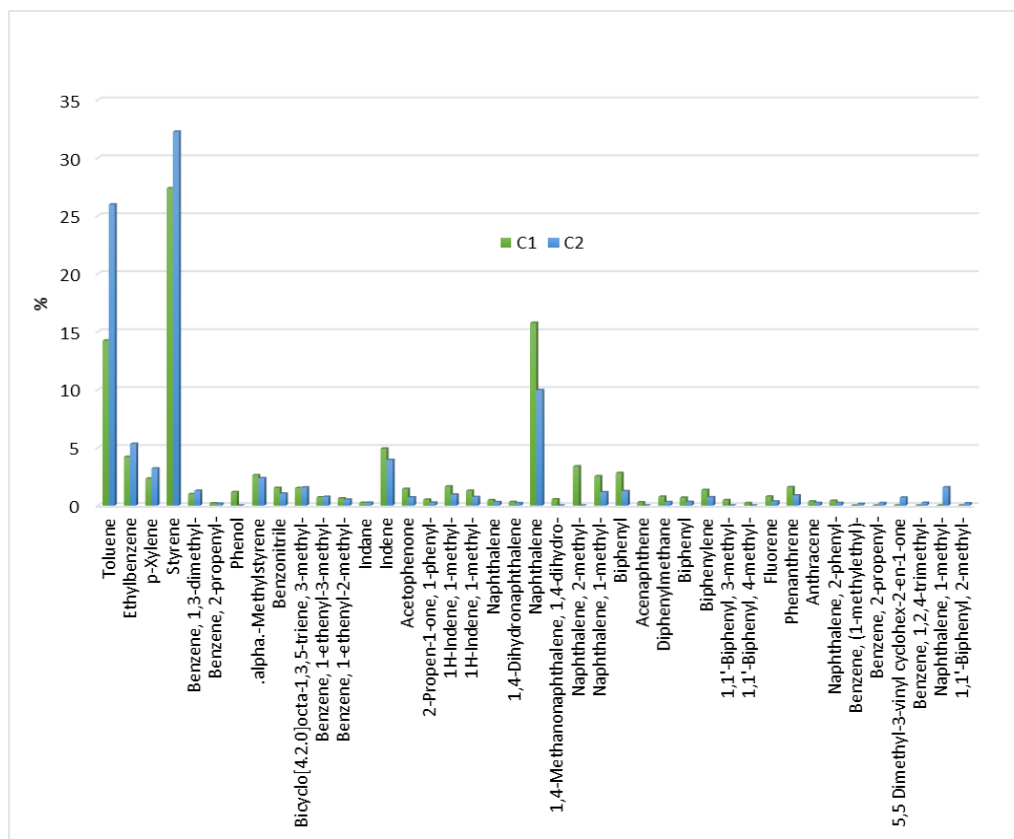
Rys. 2.3 Wsąd do reaktora w postaci peletu RDF (\varnothing 6mm L max 20mm) o gęstości nasypowej 450 kg/m^3 w ZUO Elbląg, źródło: materiały własne – Metal Expert Sp. z o.o. Sp. J.

Eksperyment w stanie ustalonym przebiegał przez 7,5 godziny, co daje średnie natężenie podawania wsadu $\sim 250 \text{ kg RDF/h}$. Największy udział w produktach stanowił gaz pirolityczny, którego skład w stanie ustalonym został przedstawiony na rysunku 2.4. Wytwarzany gaz w procesie służy jako paliwo gazowe do zasilania jednostki kogeneracyjnej z pilotującą dawką oleju napędowego (wartość opałowa 43 MJ/kg). Badania eksploatacyjne silnika dwupaliwowego o mocy elektrycznej $\sim 200 \text{ kW}$ potwierdziły, że 9 litrów oleju napędowego stanowiło około 12-13% udział w energii dostarczanej przy pełnym obciążeniu silnika mocą. Pozostałą energię chemiczną stanowiło paliwo gazowe o składzie przedstawionym na rys. 2.4.



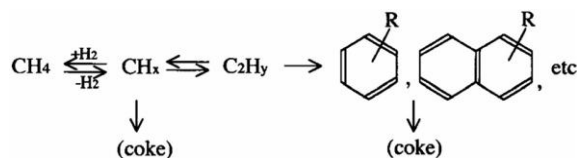
Rys. 2.4 Skład gazu pirolitycznego z analizatora przenośnego Gasboard 3100P (TCD/FID), źródło: materiały własne – Metal Expert Sp. z o.o. Sp. J.

Drugi produkt – frakcja olejowa, była pobrana do analizy GC-MS po 2 i 5 godzinach trwania procesu. Skład procentowy poszczególnych ciekłych produktów został przedstawiony na rysunku 2.5.



Rys. 2.5 Skład frakcji ciekłej po 2 godz. (C1) i 5 godz. (C2) trwania procesu, źródło: materiały własne – Metal Expert Sp. z o.o. Sp. J.

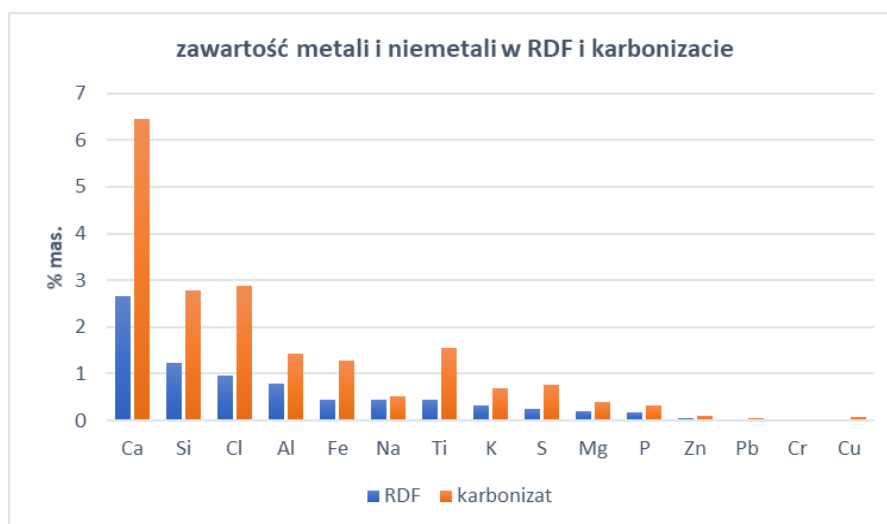
Ze składu frakcji ciekłej przedstawionej na rys.2.5 widzimy, że dominującymi w składzie związkami są węglowodory mono-aromatyczne takie jak styren i toluen oraz z podwójnym pierścieniem aromatycznym np. naftalen. W przypadku styrenu można przypuszczać, że pochodzi on częściowo z procesu krakingu polistyrenu, jednak biorąc pod uwagę znaczną zawartość naftalenu należy przypuszczać, że dominującym może być inny mechanizm. Autorzy prac dotyczących aromatyzacji metanu [12,4] zaproponowali poniższy mechanizm w którym poprzez związki przejściowe karbokationów powstają węglowodory aromatyczne:



Rys.2.6 Mechanizm powstawania węglowodorów aromatycznych na $\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM5}$ [12]

Powyższy mechanizm dotyczy sytuacji dehydroaromatyzacji metanu na katalizatorze molibdenowym naniesionym na zeolit (ZSM5). Jest to katalizator z rozproszoną fazą aktywną węgla molibdenu, odpowiedzialnego za aktywację metanu i kwasowymi centrami aktywnymi sprzyjającymi mechanizmowi aromatyzacji karbokationów. Wynika z tego, że pomiędzy fazą gazową w reaktorze i fazą stałą karbonizatu wytworzyły się warunki sprzyjające powstawaniu węglowodorów według podobnego mechanizmu. Należy również mieć na uwadze, że w karbonizacie odkładają się metale, których obecność w RDF została potwierdzona (tabela 2.3). Mechanizm powstawania węglowodorów aromatycznych w warunkach panujących w reaktorze może być bardziej złożony. Niemniej jednak można przypuszczać z dużym prawdopodobieństwem, że również

mechanizm przedstawiony na rys 2.6 może występować w opisywanym w pracy procesie pirolizy RDF. W tabeli 2.4 widzimy, że redukcja masy RDF do karbonizatu jest w przybliżeniu trzykrotna. Na rysunku 2.7 porównano zawartość metali i niemetalu w RDF i karbonizacie. W przypadku chloru i siarki również zaobserwowano około trzykrotny ich wzrost stężenia, co może świadczyć że większość chloru i siarki pozostaje po procesie w karbonizacie. Spośród trzech uzyskanych produktów w procesie karbonizatu ze względu na koncentrację zanieczyszczeń wymaga dopracowania sposobu jego zagospodarowania.



Rys. 2.7 Analiza XRF zawartości metali i niemetalu w RDF i karbonizacie (Spektrometr WD-XRF model S8 Tiger firmy Bruker), źródło: materiały własne – Metal Expert Sp. z o.o. Sp. J.

3. Wnioski

Przedstawione w pracy rezultaty badań potwierdziły, że frakcja nadsitowa RDF będąca ubocznym produktem na linii sortowniczej RIPOK, nie nadająca się do recyklingu materiałowego stanowi interesujący surowiec do wykorzystania energetycznego i produkcji podstawowych chemikaliów. Reaktor typu Auger jest odpowiedni do przetwarzania termicznego w procesie pirolizy surowca w postaci RDF. Reaktor tego typu jest prostszy w obsłudze w porównaniu z reaktorem fluidalnym i reaktorem z okresowym załadunkiem wsadu. Przedstawione warunki prowadzenia procesu pirolizy z umiarkowanym czasem przebywania i ciągłym prowadzeniem procesu potwierdziły wcześniej prowadzone prace laboratoryjne w skali 10 kg RDF/godz. [10]. Zaproponowany ciąg technologiczny może stanowić wyposażenie zakładu RIPOK lub innego wytwórcy odpadów komunalnych lub przemysłowych w celu zagospodarowania RDF. Przedstawiona charakterystyka wsadu RDF dla kilkunastu lokalizacji potwierdza dużą dostępność odpowiedniej jakości surowca odpadowego w Polsce. Wytworzona frakcja gazowa stanowi pełnowartościowe alternatywne paliwo gazowe do zasilania jednostek kogeneracyjnych pracujących w układzie rozproszonym. Również wytwarzana frakcja olejowa charakteryzuje się dużą selektywnością w kierunku takich związków jak styren, benzen, toluen i ksyleny (BTX) oraz pochodne naftalenu. Perspektywiczna jest produkcja naftalenu używanego do wytwarzania bezwodnika żelazowego i β -naftolu. Przerób oleju popirolitycznego stwarza również możliwość produkcji deficytowego na rynku krajowym oleju płuczkowego używanego w koksowniach oraz wysokoaromatycznego oleju do produkcji sadzy. Bardziej zaawansowane wykorzystanie ciekłych węglowodorów aromatycznych jako nośników wodoru zostało wskazane we wstępie pracy [7, 13]. W chwili obecnej technologia pirolizy RDF w reaktorze Auger rozwijana jest również pod kątem wykorzystania gazu procesowego do ogrzewania reaktora, wynika to z ekonomiki procesu. Jedna kWh energii elektrycznej to koszt minimum 60 gr., natomiast jeden kWh energii wytworzonej z gazu w procesie pirolizy to około 20 gr.

Podziękowania

Publikacja powstała w ramach projektu badawczo-rozwojowego pn. „Opracowanie innowacyjnej instalacji utylizacji odpadów z odzyskiem energii opartej o technologię niskoemisyjnego przetwarzania”, współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013, Działanie 1.4 wsparcie projektów celowych. Umowa o dofinansowanie nr POIG.01.04.00-28-146/12 z dnia 22 listopada 2012 r.

Literatura

1. Malinowski, A. (2014). Małe instalacje energetyczne do przetwarzania odpadów komunalnych, 1(08), 60-62
2. Miskolczi, N. et al (2009). Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, 90, 1032-1040
3. Le Duc Dung et al. (2013). Chapter 11: Catalytic Decomposition of Biomass Tars at Low-Temperature, [on line: <http://dx.doi.org/10.5772/55356>], dostęp w internecie: 06.11.2017
4. Malinowski, A. et al. (2004). CVD synthesis in static mode of Mo/H-ZSM5 catalyst for the methane dehydroaromatization reaction to benzene. *Catalysis Letters* vol.96, Nos. 3-4, 141-146
5. Kosinov, N. et al. (2017). Methane Dehydroaromatization by Mo/HZSM-5: Mono- or Bifunctional Catalysis?. *ACS Catal.*, 7, 520-529
6. Larry L. Iaccino, et al. (2010). Production of aromatic hydrocarbons from methane, patent No. US683227B2, ExxonMobil Chemical Patents Inc.
7. Kariya, N. et al. (2003). Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts, *Applied Catalysis A: General* 247, 247-259
8. Rahimpour, M.R. et al. (2011). Hydrogen as an energy carrier: A comparative study between decalin and cyclohexane in thermally coupled membrane reactors in gas-to-liquid technology, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 6970-6984
9. Raport wewnętrzny firmy Metal Expert Sp z o.o. Sp.j. pn. “Rozpoznanie składu morfologicznego i właściwości odpadów dla referencyjnej grupy RIPOK”, wykonawca: EKOLOG Systems Sp. z o.o.
10. Malinowski, A.; Chwiałkowski, W. (2017), W. Recykling energetyczny odpadów komunalnych frakcji RDF metodą pirolizy ciągłej, *Chem. Environ. Biotechnol.*, 20, 27-33
11. Nam, H. et al. (2015). Experimental investigation of pyrolysis of rice straw using bench-scale auger, batch and fluidized bed reactors, *Energy*, 93, 2384-2394
12. Ohnishi, R. et al. (1999). Catalytic Dehydrocondensation of Methane with CO and CO₂ toward Benzene and Naphthalene on Mo/HZSM-5 and Fe/Co-Modified Mo/HZSM-5, *J. of Catalysis*, 182, 92-103
13. Hewu, W. et al. (2016). Efficiency analysis of novel Liquid Organic Hydrogen Carrier technology and comparison with high pressure storage pathway, *International J. of Hydrogen Energy*, 41, 18062-18071
14. <http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/rdf.pdf>, dostęp w internecie: 20.11.2017.

