

Paweł Stępień, Jakub Pulka, Andrzej Białowiec

Szacowanie wartości opałowej i ciepła spalania gazu syntezowego powstającego w procesie zgazowywania karbonizatu otrzymanego z osadów ściekowych

Osady ściekowe są uwodnionymi odpadami wydzielnymi ze ścieków najczęściej w osadnikach wstępnych i/lub wtórnych, przy czym ilość i skład osadów uzależnione są od technologii oczyszczania ścieków stosowanej w danej oczyszczalni. Średnia ilość osadów ściekowych w stosunku do objętości oczyszczanych ścieków (w przeliczeniu na suchą masę osadu) wynosi $0,25 \text{ kg/m}^3$. Według danych Komisji Europejskiej w latach 2010–2011 w krajach tak zwanej Starej Unii (Austria, Belgia, Dania, Finlandia, Francja, Grecja, Hiszpania, Holandia, Irlandia, Luksemburg, Niemcy, Portugalia, Szwecja, Wielka Brytania i Włochy) ilość osadów ściekowych wynosiła około 10,4 mln ton, natomiast w pozostałych krajach UE (Bułgaria, Chorwacja, Cypr, Czechy, Estonia, Litwa, Łotwa, Malta, Polska, Rumunia, Słowacja, Słowenia i Węgry) masę osadów ściekowych szacuje się na 2,5 mln ton [1]. W 2016 r. w Polsce w komunalnych oczyszczalniach ścieków powstało 568,3 tys. ton, a w oczyszczalniach przemysłowych 378,9 tys. ton osadów (w przeliczeniu na ich suchą masę). Z ogólnej ilości osadów ściekowych, powstałych w 2016 r. w oczyszczalniach komunalnych, 20,4% z nich wykorzystano w rolnictwie, 17,8% przekształcono termicznie, 5,6% użyto do produkcji kompostu, 3,5% zastosowano do rekultywacji terenów, a pozostałą ilość składowano [2]. W Polsce od 1 stycznia 2016 r. wywożenie osadów ściekowych (o ciepłe spalania $>6 \text{ MJ/kg}$) na składowiska odpadów jest zakazane [3].

Przyszłościowe metody przeróbki osadów ściekowych oparte są na procesach termicznych, do których zalicza się toryfikację [4]. Jest to proces termochemiczny, polegający na suszeniu i powolnym prażeniu biomasy w temperaturze $473\div 573 \text{ K}$ w obecności gazu obojętnego. Przez częściowe odgazowanie przetwarzanego substratu następuje zmniejszenie wartości stosunków molowych O/C i H/C w jego części organicznej. Powstający produkt, zwany karbonizatem, jest substratem wejściowym do procesu zgazowania [5], w którym materiał stały zawierający dużą ilość węgla przekształcany jest w wysokoenergetyczny gaz [6, 7]. Gazyfikacja jest także procesem termochemicznym, prowadzonym w szerszym zakresie wartości temperatury ($1023\div 1773 \text{ K}$), z zastosowaniem czynnika zgazowującego, takiego jak powietrze, para wodna, tlen lub wodór [8–10]. Głównym produktem tego procesu jest gaz syntezowy nazywany syngazem, w skład którego

wchodzi wodór, tlenek węgla, metan, dwutlenek węgla oraz azot (gdy czynnikiem zgazowującym jest powietrze), natomiast produktami ubocznymi są popiół i smoły. Wartość stosunku syngaz/popiół/smoła najczęściej wynosi $85/10/5$ [8]. Gaz syntezowy wykorzystuje się do produkcji energii cieplnej i elektrycznej [1].

Istotnymi czynnikami wpływającymi na przebieg procesu zgazowania są rodzaj czynnika zgazowującego, skład substratu oraz temperatura procesu. W zależności od użytego czynnika zgazowującego wartość ciepła spalania powstałego syngazu może się zmieniać od przedziału $4\div 7 \text{ MJ/m}^3$ (w warunkach normalnych) w przypadku powietrza, aż do 40 MJ/m^3 w przypadku wodoru [9]. Ze względów ekonomicznych najczęściej stosowanym czynnikiem zgazowującym jest powietrze [6]. Ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości gazu syntezowego jest skład pierwiastkowy substratu, a w szczególności zawartość węgla, wodoru i tlenu, ponieważ wzrost wartości stosunków molowych O/C i H/C powoduje zmniejszenie wartości opałowej tego gazu. Odpowiednimi materiałami do zgazowywania są substraty o dużej zawartości węgla [11]. Temperatura procesu zgazowania wpływa na skład i właściwości gazu syntezowego, przy czym wyższa temperatura powoduje zwiększenie wydajności produkcji gazu oraz sprzyja jego samooczyszczaniu z substancji smolistych przez ich izomeryzację (reforming) [12].

W pracy przedstawiono wyniki badań modelowania procesu zgazowania karbonizatu powstałego w procesie toryfikacji osadu ściekowego. Do modelowania procesu zgazowania wykorzystano fizykochemiczne właściwości karbonizatu wytworzonego z ustabilizowanego i odwodnionego osadu ściekowego.

Wytwarzanie karbonizatu

W badaniach wykorzystano osad nadmierny z oczyszczalni ścieków „Ruptawa” w Jastrzębiu-Zdroju, która została zaprojektowana na równoważną liczbę mieszkańców równą 92000. Jest to oczyszczania mechaniczno-biologiczna, przystosowana do usuwania związków węgla, azotu i fosforu. Powstające w niej osady ściekowe poddawane są fermentacji metanowej, a następnie odwadniane na wirówkach.

Próbki karbonizatu otrzymano w procesie toryfikacji osadu w piecu muflowym SNOL 8,1/1100, prowadzonym w temperaturze 260°C przez 60 min. W celu zapewnienia atmosfery obojętnej podczas przebiegu procesu toryfikacji,

do pieca mufowego doprowadzano dwutlenek węgla w ilości 10 dm³/h. Proces nagrzewania aparatury rozpoczął się po 5 min od rozpoczęcia wprowadzania CO₂ do komory pieca. Odcięcie dopływu CO₂ następowało po ochłodzeniu wnętrza reaktora do temperatury 100°C [13]. W tabeli 1 zestawiono skład osadu wyjściowego i otrzymanego karbonizatu.

Tabela 1. Skład osadu ściekowego i karbonizatu (wartości średnie ± odchylenie standardowe, N=5)

Table 1. Characteristics of raw and carbonized sewage sludge (mean values ± standard deviation, N=5)

Wskaźnik, jednostka*	Osad ściekowy	Karbonizat
C, %	27,87 ± 0,30	29,01 ± 0,15
H, %	3,74 ± 0,01	3,22 ± 0,07
N, %	4,27 ± 0,05	4,24 ± 0,04
O, %	23,96 ± 1,58	11,05 ± 0,96
S, %	1,58 ± 0,05	1,62 ± 0,063
O/C	0,64 ± 0,04	0,28 ± 0,02
H/C	1,61 ± 0,01	1,33 ± 0,02
Uwodnienie, %	81,27 ± 0,73	2,42 ± 0,31

*zawartość pierwiastków odniesiona do suchej masy próbki

Badania modelowe

Do symulacji procesu zgazowywania karbonizatu, mającej na celu oszacowanie składu gazu syntezowego, wykorzystano program Gaseq Chemical Equilibrium Program 3.1. [14], przyjmując następujące założenia:

- powstający gaz syntezowy jest gazem półdoskonałym,
- w procesie zgazowywania karbonizatu powstają: CO, CO₂, CH₄, H₂O (para wodna), H₂, N₂ i H₂S,
- węgiel zawarty w karbonizacie całkowicie przereaguje do produktów gazowych,
- substancje smoliste nie powstają w procesie zgazowywania karbonizatu, ponieważ w strefie utleniania następuje ich całkowity rozkład,
- temperatura substancji stałych i gazowych jest taka sama,
- straty ciśnienia nie występują,
- czynnikiem zgazowującym jest powietrze.

Parametrami wprowadzonymi do tego programu (tab. 2) były:

- liczba moli C, H, N, O, S oraz H₂O w substracie,
- liczba moli czynnika zgazowującego (O),
- temperatura substancji stałych i gazowych,
- ciśnienie.

Na podstawie składu procentowego gazu syntezowego, uzyskanego w wyniku symulacji komputerowej, obliczono wartość ciepła spalania 1 m³ gazu w warunkach normalnych (HHV – higher heating value) oraz jego wartość opałową (LHV – lower heating value), korzystając z następujących zależności [15]:

$$[\text{HHV}] = \sum(V_s[\text{HHV}]_s) \quad (1)$$

$$[\text{LHV}] = \sum(V_s[\text{LHV}]_s) \quad (2)$$

w których:

V_s – udział objętości składnika w gazie syntezowym, %
 $[\text{HHV}]_s$ – teoretyczne ciepło spalania składnika gazu syntezowego, MJ/m³ (H₂ – 12,761 MJ/m³, CO – 12,634 MJ/m³, CH₄ – 39,747 MJ/m³, H₂S – 25,123 MJ/m³)

Tabela 2. Dane wykorzystane w programie Gaseq do symulacji zgazowywania karbonizatu
 Table 2. Data loaded into the Gaseq software to simulate gasification of sewage sludge

Parametr, jednostka		Wartość
Liczba moli w substracie	C	2,4159
	H	3,1967
	N	0,3029
	O	0,1016
	S	0,3447
Liczba moli w czynniku zgazowującym	H ₂ O	0,1347
	O	0,1+1,0 (co 0,1)
Temperatura substancji stałych i gazowych, K		973±1473 (co 100)
Ciśnienie, hPa		1013,25
Stężenie początkowe produktów gazowych, %	CO	0
	CO ₂	
	H ₂ O (para wodna)	
	H ₂	
	N ₂	
	H ₂ S	

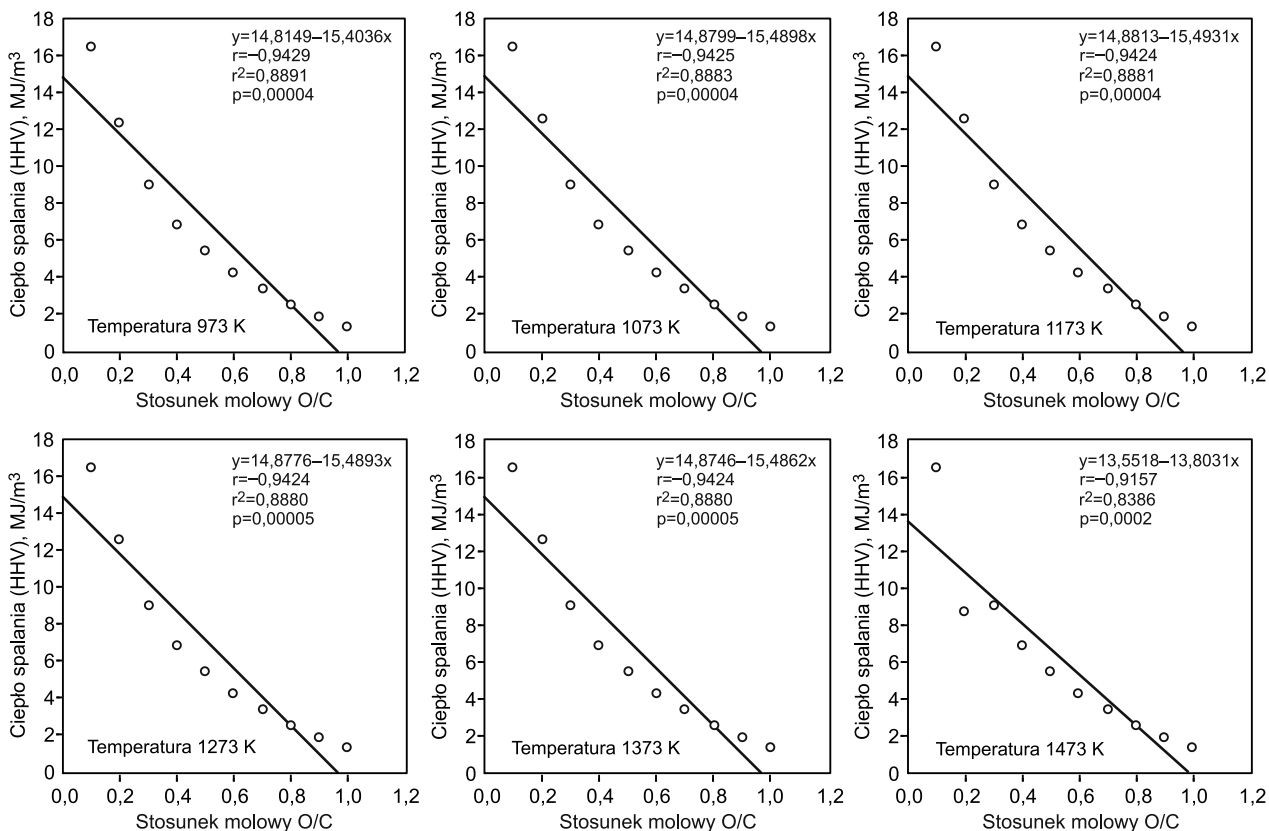
[LHV]_s – teoretyczna wartość opałowa składnika gazu syntezowego, MJ/m³ (H₂ – 10,748 MJ/m³, CO – 12,634 MJ/m³, CH₄ – 35,725 MJ/m³, H₂S – 23,152 MJ/m³)

Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 1–4. Do przeprowadzenia obliczeń statystycznych wykorzystano pakiet Statistica 12.0.

Dyskusja wyników

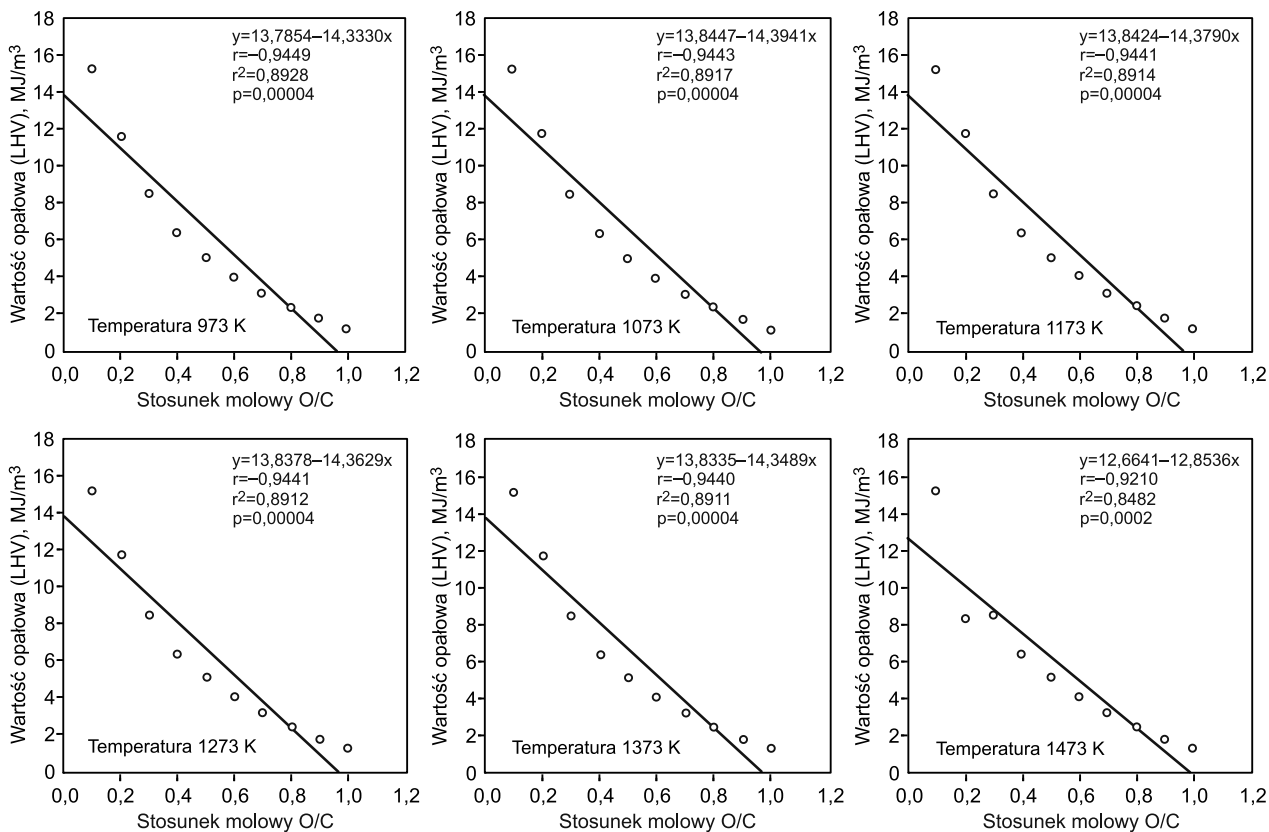
Największą wartość ciepła spalania (16,44 MJ/m³) oraz wartość opałową (15,20 MJ/m³) gazu syntezowego uzyskano przy zgazowaniu karbonizatu w temperaturze 973 K i stosunku molowym czynnika zgazowującego do węgla wynoszących O/C=0,1 (rys. 1 i 2). Wraz ze wzrostem udziału powietrza podczas zgazowywania karbonizatu następowało zmniejszenie wartości ciepła spalania i wartości opałowej gazu syntezowego, co było związane z obecnością azotu [16]. Przy równowagowym stężeniu czynnika zgazowującego – oznaczającym, że szybkość reakcji między substratami i produktami jest taka sama – średnia wartość opałowa gazu syntezowego wyniosła 5,05 MJ/m³. Uzyskany wynik był podobny do rezultatów badań zgazowania nieprzetworzonych osadów ściekowych (3,20÷6,58 MJ/m³) [17–20].

Funkcje matematyczne opisujące zależność wpływu czynnika zgazowującego na wartość ciepła spalania i wartość opałową gazu syntezowego przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Uzyskana wartość współczynnika determinacji (R²=0,88) oznacza, że zmienna niezależna (stężenie czynnika zgazowującego) wyjaśniała około 88% zmienności wartości HHV i LHV. Równania te zostały rozbudowane o zmienną niezależną – temperaturę – i zostały przedstawione na rysunku 3. Współczynnik determinacji w przypadku tych równań również wyniósł 0,88 w odniesieniu do HHV oraz LHV. Przeprowadzona analiza wielokrotna wpływu zmiennych niezależnych (temperatura i stężenie



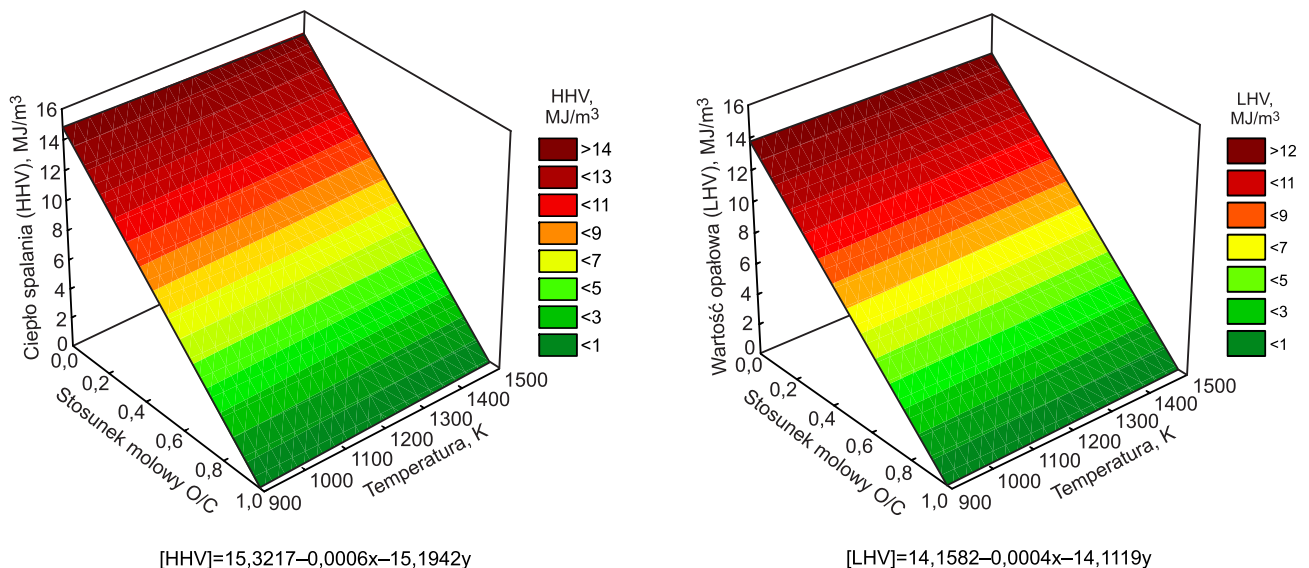
Rys. 1. Zależność ciepła spalania (HHV) gazu syntezowego od stosunku molowego O/C i temperatury zgazowywania karbonizatu otrzymanego z osadów ściekowych

Fig. 1. Dependence of syngas HHV on O/C molar ratio and gasification temperature of carbonized sewage sludge



Rys. 2. Zależność wartości opalowej (LHV) gazu syntezowego od stosunku molowego O/C i temperatury zgazowywania karbonizatu otrzymanego z osadów ściekowych

Fig. 2. Dependence of syngas LHV on O/C molar ratio and gasification temperature of carbonized sewage sludge



Rys. 3. Wpływ stosunku molowego O/C i temperatury zgazowywania karbonizatu otrzymanego z osadów ściekowych na wartość ciepła spalania (HHV) oraz wartość opałową (LHV) gazu syntezowego

Fig. 3. Influence of O/C molar ratio and temperature of gasification of carbonized sewage sludge on syngas HHV and LHV

czynnika zgazowującego) na zmienne zależne (HHV i LHV) pozwoliła na oszacowanie istotności parametrów modelowania. Wynikało z nich, że temperatura procesu zgazowania nie miała istotnego wpływu na wartość ciepła spalania i wartość opałową gazu syntezowego, przy czym w przeciwieństwie do temperatury, stężenie czynnika zgazowującego istotnie wpływało na jego kaloryczność (tab. 3). Potwierdziła to wartość współczynnika istotności w przypadku powietrza ($p < 0,05$).

Skład procentowy powstałego gazu syntezowego był związany z wartościami stałej równowagi reakcji zgazowania, która zmieniała wartość w zależności od temperatury i stężenia produktów oraz substratów [21]. Największe wartości stałej szybkości reakcji syntezy mają odpowiednio reakcje [8, 22]:

- węgla z tlenem cząsteczkowym z wytworzeniem tlenku węgla,
- węgla z parą wodną z wytworzeniem dwutlenku węgla i wodoru,

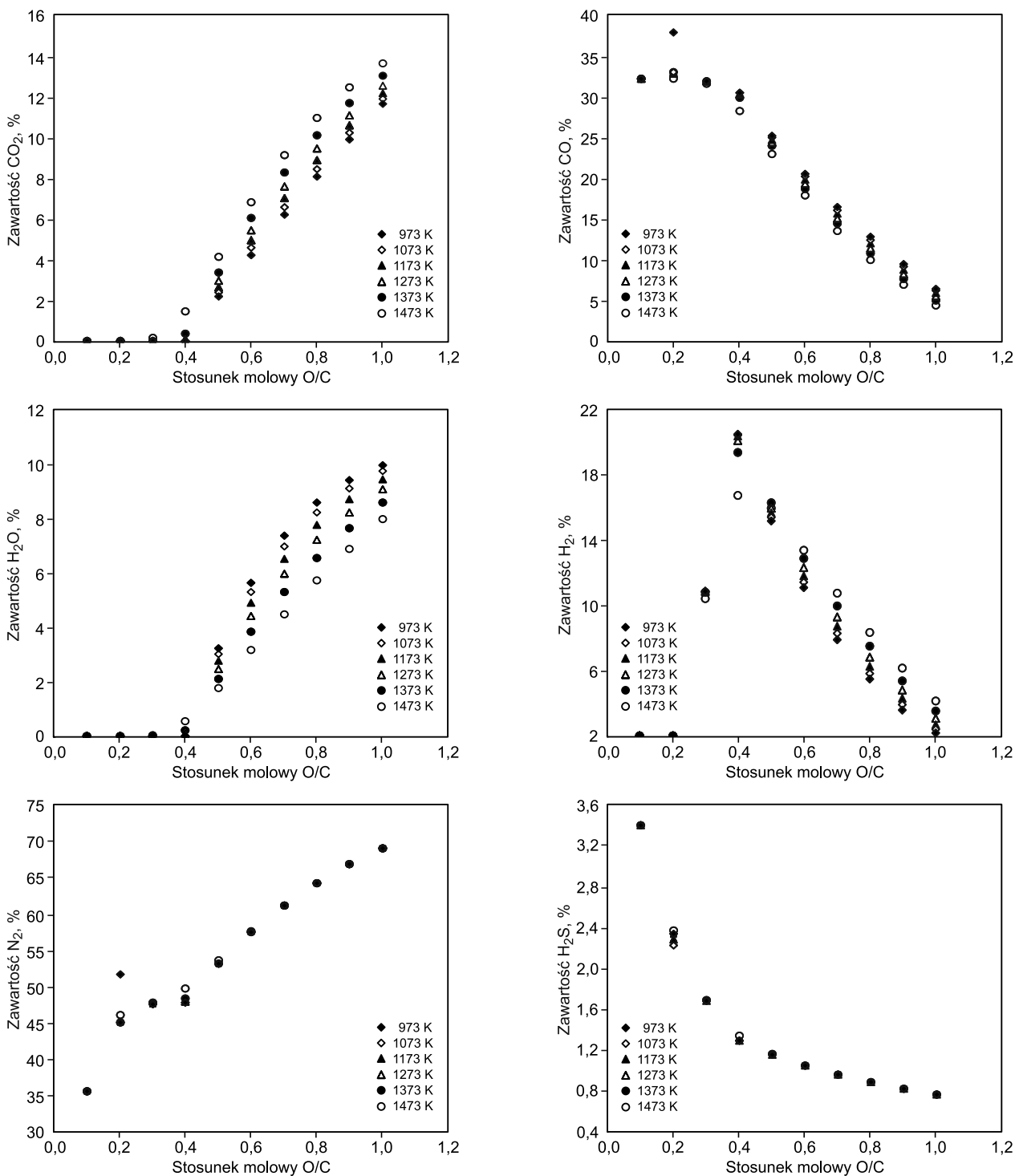
– węgla z dwutlenkiem węgla z wytworzeniem tlenku węgla.

Przytoczone właściwości pokrywały się z danymi składu gazu syntezowego otrzymanymi z modelowania. Przy małym stężeniu czynnika zgazowującego obserwowano znaczne ilości powstającego tlenku węgla (rys. 4), co było związane z częściowym spalaniem substratu przy niedoborze tlenu. Wraz ze wzrostem podawania tlenu wartość CO malała, co było spowodowane utlenianiem węgla pierwiastkowego do CO_2 , którego stężenie zwiększało się w produkowanym gazie syntezowym wraz ze wzrostem stężenia czynnika zgazowującego. W kolejnych reakcjach następował dalszy rozkład materiału do wodoru cząsteczkowego i dodatkowej ilości tlenku węgla. Po tych reakcjach następowały reakcje związane z uwalnianiem wody reszkowej z materiału poddawanego procesowi. Powstały w pierwszej fazie zgazowania wodór był następnie wykorzystywany wraz z dwutlenkiem węgla do syntezy metanu.

Tabela 3. Zestawienie oceny parametryzacji zmiennych niezależnych względem ciepła spalania (HHV) i wartości opałowej (LHV) gazu syntezowego

Table 3. Summary of parametric evaluation of independent variables against syngas HHV and LHV

Czynnik	Parametr statystyczny					
	standaryzowany współczynnik regresji	błąd standardowy standaryzowanego współczynnika regresji	współczynnik regresji	błąd standardowy współczynnika regresji	wartość statystyki t przy $\alpha < 0,95$ i liczbie stopni swobody t(57)	Poziom istotności
ciepło spalania (HHV)						
Wyraz wolny	–	–	15,32174	1,60385	9,55306	0,00000
Temperatura	–0,02024	0,04604	–0,00055	0,00125	–0,43962	0,66187
Stosunek molowy O/C	–0,93743	0,04604	–15,19417	0,74623	–20,36122	0,00000
wartość opałowa (LHV)						
Wyraz wolny	–	–	14,15821	1,45885	9,70506	0,00000
Temperatura	–0,01694	0,04520	–0,00043	0,00114	–0,37484	0,70917
Stosunek molowy O/C	–0,93980	0,04520	–14,1119	0,67876	–20,79066	0,00000



Rys. 4. Wpływ stosunku molowego O/C na zawartość składników gazu syntezowego w zależności od temperatury zgazowywania karbonizatu otrzymanego z osadów ściekowych
 Fig. 4. Influence of O/C molar ratio on syngas composition depending on gasification temperature of carbonized sewage sludge

Podsumowanie

Badania nad zgazowywaniem karbonizatu otrzymanego w procesie toryfikacji osadów ściekowych dają obiecujące rezultaty i powinny być kontynuowane. Ponieważ przedstawione wyniki są wartościami modelowymi, dlatego wymagają eksperymentalnego potwierdzenia, przy czym należy przeprowadzić odpowiednie symulacje z wykorzystaniem także innych czynników zgazowujących. W przeprowadzonych eksperymentach wykazano, że stężenie czynnika zgazowującego miało istotny wpływ na wartość

ciepła spalania (HHV) oraz wartość opałową (LHV) uzyskanego gazu syntezowego. Jednocześnie stwierdzono, że wpływ temperatury na te wartości był mniej istotny. Otrzymane wyniki mają istotne znaczenie w optymalizacji instalacji do zgazowania karbonizatu – prowadzenie tego procesu w niższej temperaturze pozwala na oszczędności paliwa potrzebnego do ogrzania reaktora, a zmniejszenie ilości powietrza wpływa na wytwarzanie gazu syntezowego o wysokiej wartości ciepła spalania i wartości opałowej. Dodatkowo niższa temperatura procesu pozwala na ograniczenie problemów związanych z tak zwanym szlakowaniem.

LITERATURA

1. A. GROBELAK, W. STĘPIEŃ, M. KACPRZAK: Osady ściekowe jako składnik nawozów i substytutów gleb. *Inżynieria Ekologiczna* 2016, nr 48, ss. 52–60.
2. Ochrona Środowiska 2017. Informacje i Opracowania Statystyczne, GUS, Warszawa 2017, tab. 61(107), s. 193.
3. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 1 września 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach. *Dziennik Ustaw RP* 2015, poz. 1277.
4. J. PULKA, D. WIŚNIEWSKI, J. GOŁASZEWSKI, A. BIAŁOWIEC: Is the biochar produced from sewage sludge a good quality solid fuel? *Archives of Environmental Protection* 2016, Vol. 42, No. 4, pp. 125–134.
5. M. J. PRINS: Thermodynamic Analysis of Biomass Gasification and Torrefaction. Ph.D. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven (Netherlands) 2005.
6. Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes. Final report NNFCC project 09/008, E4tech, Lausanne (Switzerland) 2009.
7. T. CHMIELNIAK, A. SOBOLEWSKI, G. TOMASZEWICZ: Zgazowanie węgla przy wykorzystaniu CO₂ jako czynnika zgazowującego: Doświadczenia IChPW. *Przemysł Chemiczny* 2015, vol. 94, nr. 4, ss. 442–448.
8. E. KLIMIUK, M. PAWŁOWSKA, T. POKÓJ: Biopaliwa – technologia dla zrównoważonego rozwoju. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
9. P. BASU: Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory. Elsevier, 2010.
10. A. M. RADWAN: An overview on gasification of biomass for production of hydrogen rich gas. *Der Chemica Sinica* 2012, No. 3, pp. 323–335.
11. K. J. PTASINSKI: Efficiency of Biomass Energy: An Exergy Approach to Biofuels, Power, and Biorefineries, John Wiley&Sons, Hoboken (NJ, USA) 2016.
12. A. KUMAR, D. D. JONES, M. A. HANNA: Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology. *Energies* 2009, No. 2, pp. 556–581.
13. B. N. MADANAYAKE, S. GAN, C. EASTWICK: Thermochemical and structural changes in *Jatropha curcas* seed cake during torrefaction for its use as coal co-firing feedstock. *Energy* 2016, Vol. 100, pp. 262–272.
14. C. MORLEY: Gaseq – a chemical equilibrium program for Windows (<http://www.gaseq.co.uk>).
15. L. WALDHEIM, T. NILSSON: Heating value of gases from biomass gasification. TPS Termiska Processer AB, Nyköping (Sweden) 2001.
16. A. MIDILLI, M. DOGRU, C. R. HOWARTH, M. J. LING, T. AYHAN: Combustible gas production from sewage sludge with a downdraft gasifier. *Energy Conversion and Management* 2001, Vol. 42, No. 2, pp. 157–172.
17. Gasification of Sludge and Biosolids – a Review of Technology Fundamentals and the Current Commercial Status (http://www.pncwa.org/assets/2012Conf/Presentations/Session_20_Energy_Recovery/winkler_gasification_sludge_biosolids.pdf).
18. J. W. JUDEX, M. GAIFFI, H. C. BURGBACHER: Gasification of dried sewage sludge: Status of the demonstration and the pilot plant. *Waste Management* 2012, Vol. 32, No. 4, pp. 719–723.
19. Y.-K. CHOI, T.-Y. MUN, M.-H. CHO, J.-S. KIM: Gasification of dried sewage sludge in a newly developed three-stage gasifier: Effect of each reactor temperature on the producer gas composition, and impurity removal. *Energy* 2016, Vol. 114, pp. 121–128.
20. A. M. ERIKSSON: Torrefaction and gasification of biomass. Master Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm 2012.
21. J. KOZACZKA: Procesy zgazowania: inżynierskie metody obliczeń. Wydawnictwo AGH, Kraków 1994.

Stępień, P., Pulka, J. Białowiec, A. Estimation of Lower Heating Value and Higher Heating Value of Syngas from Carbonized Sewage Sludge Gasification. *Ochrona Środowiska* 2018, Vol. 40, No. 1, pp. 45–50.

Abstract: One of the methods of sewage sludge management may be its gasification with prior torrefaction. Simulation results of gasification of the carbonized sewage sludge obtained in the process of torrefaction were presented. Modeling of the carbonized sludge gasification process was performed in temperatures ranging from 973 K to 1473 K with air applied as a gasifying agent. Ten simulations were performed at each temperature, during which the molar ratio of oxygen to carbon (O/C) was varied. The results showed that the carbonized sludge obtained by torrefaction for 60 min at 533 K allowed for production of syngas with the highest heating value (16.44 MJ/m³) at

gasification temperature of 973 K and the molar ratio O/C=0.1. Multiple regression analysis allowed for determination of statistical significance of technological parameters (temperature, concentration of gasifying agent) on both the lower heating value (LHV) and the higher heating value (HHV) of syngas produced. The obtained results demonstrated that a variable that significantly influenced the gasification process was the gasification agent concentration. With its increase, the fuel properties of syngas deteriorated. There were no more significant changes in calorific value of the obtained syngas with the increase in temperature, therefore temperature was the technological parameter considered to affect the process in a less significant manner.

Keywords: Sewage sludge, torrefaction, gasification, syngas, oxygen, carbon dioxide, hydrogen sulfide, nitrogen.