

ZAGOSPODAROWANIE ENERGETYCZNE ODPADÓW FERMENTACYJNYCH ORAZ WĘGLA BRUNATNEGO

ENERGETIC UTILIZATION OF THE FERMENTED WASTES AND LIGNITE

Dominika Kufka - „Poltegor-Institut” Instytut Górnictwa Odkrywkowego, Wrocław; Uniwersytet Wrocławski, Wrocław

Łukasz Pleśniak – Instytut Biochemii i Biofizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa; Uniwersytet Wrocławski, Wrocław

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące możliwości zagospodarowania odpadów pofermentacyjnych oraz węgla brunatnego z wykorzystaniem metody pirolitycznej konwersji do karbonizatów. Wykazano, że zastosowanie tej metody pozwala uzyskać produkty o znacznie lepszej jakości, niż surowce, z których są wytwarzane. Tego typu podejście do kwestii zagospodarowania surowców odpadowych otwiera nowe możliwości ich powtórnego użycia w wielu gałęziach gospodarki, ze szczególnym uwzględnieniem energetyki i rolnictwa.

Słowa kluczowe: surowce odpadowe, piroliza, karbonizat

The paper presents the results of studies on the potential utilization of the fermented wastes and lignite by using of the pyrolytic conversion to chars. It has been shown that the application of this method enables the production of high quality residue, when compared to the source material. This kind of waste management approach, opens up new opportunities for reuse of wastes in many areas of the economy, with particular emphasis on energy and agriculture.

Keywords: waste materials, pyrolysis, chars

Wstęp

W związku z ciągłym rozwojem gospodarki, postępującą degradacją środowiska, a także malejącymi zasobami kopalin, niezwykle istotny staje się ogół badań prowadzonych nad różnego rodzaju produktami, które mogą być wykorzystywane w sprawnej i wysokoefektywnej energetyce zawodowej.

Surowce zawierające w swoim składzie materię organiczną (jakimi są np. odpady pofermentacyjne, a także węgiel brunatny o niskiej jakości), charakteryzują się właściwościami, umożliwiającymi odzyskanie z nich energii w procesach termicznego przekształcania. W ostatnich czasach, zainteresowanie wykorzystaniem surowców biodegradowalnych w energetyce zawodowej cieszy się znacznym zainteresowaniem. Jest to szczególnie związane z możliwością uzyskania dodatkowych profitów finansowych, unikaniem opłat związanych z emisją ditlenku węgla przez przedsiębiorstwa z branży energetycznej, a także wytwarzaniem odnawialnej energii. Obecnie, wśród technologii termicznego przekształcania surowców organicznych, metodą najczęściej stosowaną w energetyce zawodowej jest spalanie. Proces ten w porównaniu do zgazowania i pirolizy jest jednak najmniej korzystny ze względu na otrzymane produkty oraz efekty środowiskowe. W związku z powyższym, celem badań proponowanych w niniejszym projekcie jest próba weryfikacji możliwości i skuteczności metody pirolitycznej konwersji w odniesieniu do zagospodarowania odpadowych surowców organicznych.

Materiały i metody

Realizację zadania badawczego rozpoczęto od pobrania próbek węgla brunatnego z Kopalni Węgla Brunatnego Turów w Bogatyni oraz pofermentu z biogazowni rolniczej. Następnie próbki dostarczono do Laboratorium Zgazowania Węgla Brunatnego znajdującego się w „Poltegorze-Instytucie”, gdzie zostały poddane wstępnej obróbce (rozdrobianiu, homogenizacji) oraz dalszym analizom.

Analiza surowców

Surowce przechowywano w stanie powietrznie suchym, następnie wykonano oznaczenia zawartości S [1], C, H, N [2], wilgoci, zawartości popiołu [3], ciepła spalania, wartość opałowej [4].

Karbonizacja surowców

Pirolityczną konwersję (karbonizację) wybranych surowców prowadzono w modułowym reaktorze do pirolitycznej przeróbki materii organicznej [5]. Opierała się ona na termicznej konwersji węgla brunatnego i pofermentu w zadanej temperaturze 400°C do produktów, jakimi są karbonizaty. Proces termiczny prowadzono bez dostępu mediów utleniających z ciągłą kontrolą temperatury procesu [6].

Tab. 1. Uśrednione masy początkowa substratów i końcowe produktów
 Tab. 1. Averaged initial mass of substrates and final mass of products

Nazwa substratu	Węgiel brunatny	Karbonizat z węgla brunatnego	Poferment	Karbonizat z pofermentu
Średnia masa substratów i powstałych z nich produktów n=2 [kg]	6,84	3,41	4,24	0,46

Analiza produktów pirolizy

Stałe produkty pirolizy, jakimi są karbonizaty, poddano analizom zawartości S [1], C, H, N [2], wilgoci, [3], a także oznaczono ich ciepło spalania i wartość opałową [4]. Ponadto wykonano połączoną analizę TG-MS-FTIR, w której próbki węgla brunatnego oraz pofermentu poddano badaniu na termowadze TGA Luxx 409 PG firmy Netzsch. Ponadto wykonano analizę wydzielających się gazów spektrometrem średniej podczerwieni z transformacją Fouriera Tensor 27 firmy Bruker oraz spektrometrem masowym Aeolos firmy Netzsch podczas procesu pirolizy. Badaniom poddano próbki o masie $15,0 \pm 0,1$ mg. Proces termicznego rozkładu prowadzono w atmosferze argonu (25 ml/min) z szybkością ogrzewania 10 K/min od temperatury 40°C do temperatury 700°C. Analizę produktów pirolizy wykonano w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze.

Piroliza surowców

W procesie pirolizy, oprócz bio-oleju (kondensat wodno-smołowy) [7, 8] i średniokalorycznego gazu syntezowego [7] uzyskuje się także karbonizat [9]. Pomijając różnice wynikające z jakości i ilości powstających produktów, proces ten charakteryzuje się specyficznymi warunkami, w których przebiegają reakcje rozkładu materii organicznej [7]. Charakterystyka procesu została szeroko omówiona przez Kufka D., Poterała K. [1].

Surowce takie jak węgiel brunatny i poferment poddawano pirolizie wraz z jednokrotnym powtórzeniem. Wsady do reaktora każdorazowo homogenizowano, a ich uśrednione masy, wraz z masami powstałych produktów przedstawiono w tabeli 1.

Na poniższych zdjęciach (fot. 1, 2) przedstawiono efekt

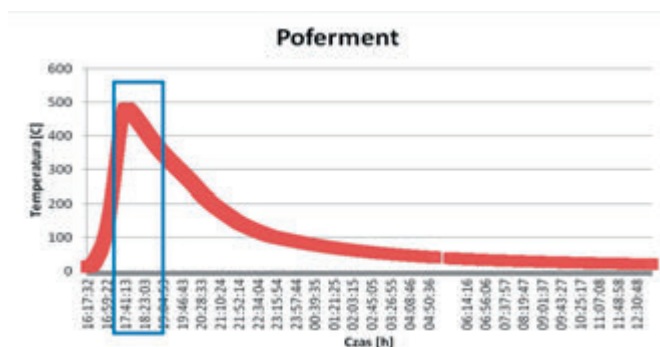


Fot. 1. Efekt konwersji pofermentu
 Fot. 1. Conversion effect of digestate



Fot. 2. Efekt konwersji węgla brunatnego
 Fot. 2. Conversion effect of lignite





Rys. 1. Charakterystyka procesu pirolizy pofermentu

Fig. 1. Characteristics of the pyrolysis process of digestate

konwersji procesowanych surowców do karbonizatu. Fotografie z lewej strony przedstawiają surowiec (przed pirolizą), natomiast z prawej strony przedstawiono wytworzone karbonizaty (po pirolizie).

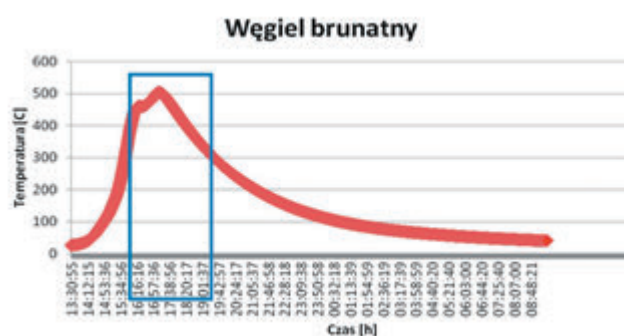
Każdy przeprowadzony proces termiczny można podzielić na 3 etapy: nagrzewanie, piroliza, wygaszanie. Poniżej przedstawiono graficzną charakterystykę wybranych procesów. Na rysunkach 3, 4, kolorem niebieski zaznaczono etap drugi, jakim była piroliza. Zasadniczo piroliza, w przypadku pofermentu trwała około 1,5h, a w przypadku węgla brunatnego około 3h. Piroliza węgla brunatnego przebiegała niemal dwa razy dłużej niż w przypadku pofermentu (rys.1 i 2). Różnice długości trwania pirolizy wynikają ze składu chemicznego badanego surowca, jego poziomu reaktywności, a także wilgotności.

Maksymalne temperatury osiągnięte w reaktorze podczas termicznego przetwarzania węgla brunatnego i pofermentu wynosiły odpowiednio, nieco powyżej 500°C. Procesy dla obu surowców zasadniczo przebiegały w podobny sposób.

Wyniki

Poniżej przedstawiono porównawczą tabelę 2 otrzymanych wyników analizy elementarnej i technicznej dla surowców pierwotnych oraz otrzymanych z nich karbonizatów.

Prezentowane wyniki wskazują, że przetworzenie badanych surowców metodą pirolizy wpływa na polepszenie ich właściwości energetycznych poprzez wzrost wartości ciepła spalania i wartości opałowej. Dla węgla brunatnego wartość



Rys. 2. Charakterystyka procesu pirolizy węgla brunatnego

Fig. 2. Characteristics of the pyrolysis process of lignite

ciepła spalania poprawiła się o przeszło 30%, natomiast dla pofermentu blisko 28%. Wartość opałowa produktów wzrosła odpowiednio o blisko 34% i 32%. Co więcej, porównując badane surowce z ich karbonizatami, zaobserwowano znaczący wzrost zawartości węgla całkowitego, co może być istotne w przypadku zastosowania karbonizatów w energetyce zawodowej, a także rolnictwie.

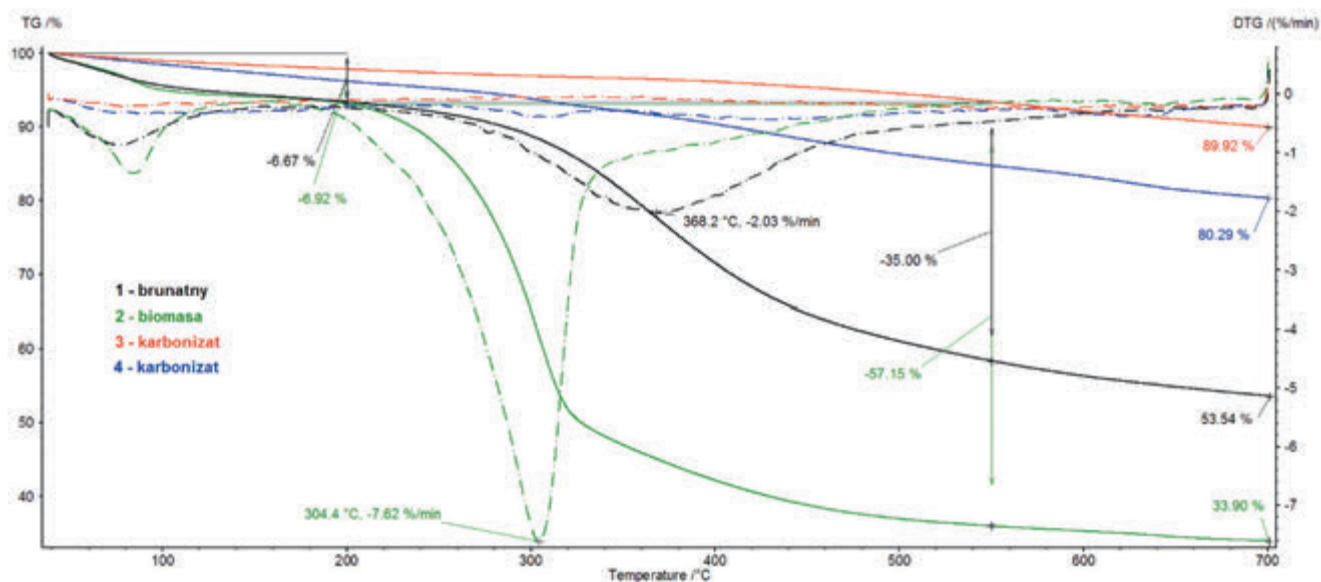
Graficzną interpretację wyników połączonej analizy TG-MS-FTIR, zaprezentowano na rysunku 3, gdzie zestawiono krzywe TG i DTG dla węgla brunatnego (1), pofermentu (2-biomasa), karbonizatu z węgla brunatnego (3) oraz karbonizatu z pofermentu (4).

W przypadku próbki węgla brunatnego pozostałość po procesie pirolizy stanowi 53,54% masy początkowej substratu. Ubytek masy jest spowodowany odparowaniem wilgoci i termicznym rozkładem części materii organicznej węgla brunatnego. Na krzywej DTG widoczne są dwa minima. Pierwsze występuje poniżej temperatury 100°C i odpowiada odparowaniu wilgoci zawartej w próbce. Drugie minimum występuje w temperaturze 368°C, a maksymalna szybkość wydzielania gazów wynosi 2,03%/min. W przypadku biomasy pozostałość po procesie stanowi 33,9%. Na krzywej DTG występują również dwa minima – pierwsze odpowiada odparowaniu wody zawartej w próbce, a drugie maksimum wydzielania się gazów podczas procesu pirolizy – w temp. 304,4°C szybkość wydzielania się gazów wynosi 7,62%/min. W przypadku obu badanych karbonizatów nie jest widoczna wydzielająca się z próbki wilgoć – do 100°C, a masy końcowe karbonizatów

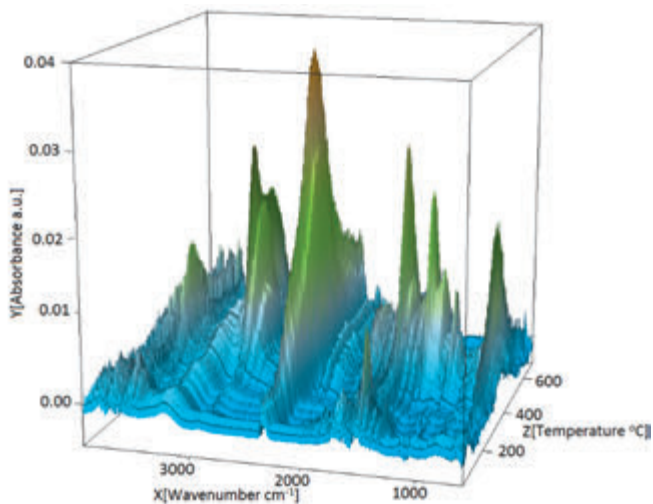
Tab.2. Zestawienie wyników analiz fizykochemicznych substratów i produktów pirolizy

Tab. 2. Comparison of physico-chemical analysis of substrates and products of pyrolysis

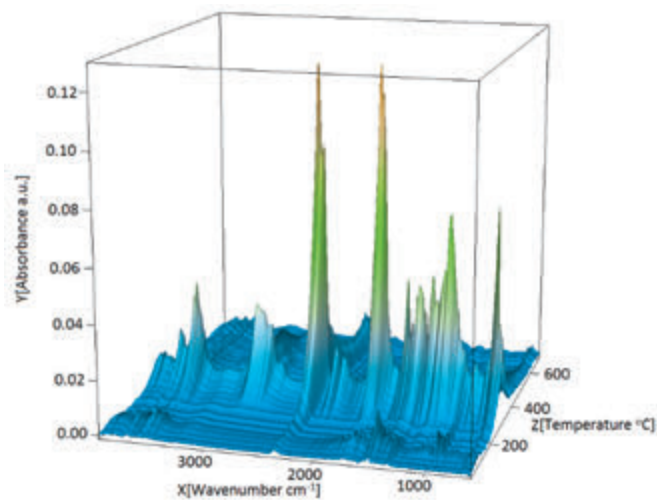
Substrat	Węgiel brunatny	Karbonizat z węgla brunatnego	Poferment	Karbonizat z pofermentu
Zawartość wilgoci W^a [%]	18,2	2,0	9,8	4,0
Zawartość popiołu A^a [%]	2,7	6,5	6,6	20,8
Zawartość popiołu A^d [%]	3,3	6,6	7,3	21,7
Ciepło spalania Q_s^a [J/g]	21666	31388	17100	23850
Wartość opałowa Q_i^a [J/g]	20390	30815	15839	23174
Zawartość siarki całkowitej S_t^a [%]	0,94	0,88	0,31	0,34
Zawartość siarki całkowitej S_t^d [%]	1,1	0,90	0,34	0,35
Zawartość węgla całkowitego C_t^a [%]	55,1	83,9	44,0	63,8
Zawartość wodoru całkowitego H_t^a [%]	3,81	2,4	4,68	2,65
Zawartość azotu N^a [%]	0,45	0,78	1,66	2,01



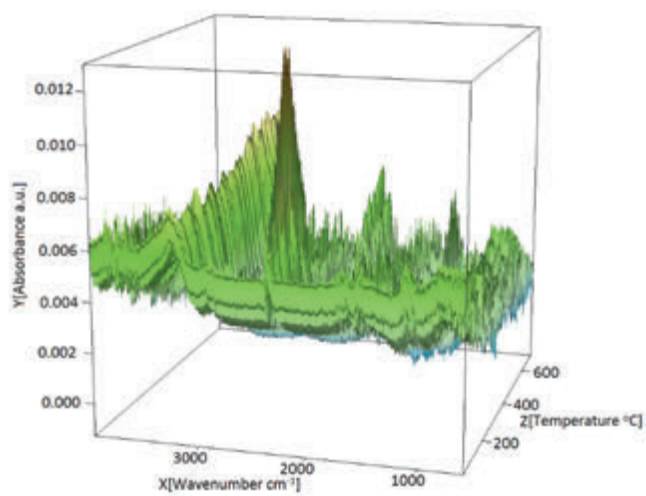
Rys. 3. Krzywe TD-DTG zarejestrowane podczas procesu pirolizy badanych próbek
 Fig. 3. TG-DTG curves recorded during the pyrolysis of tested samples



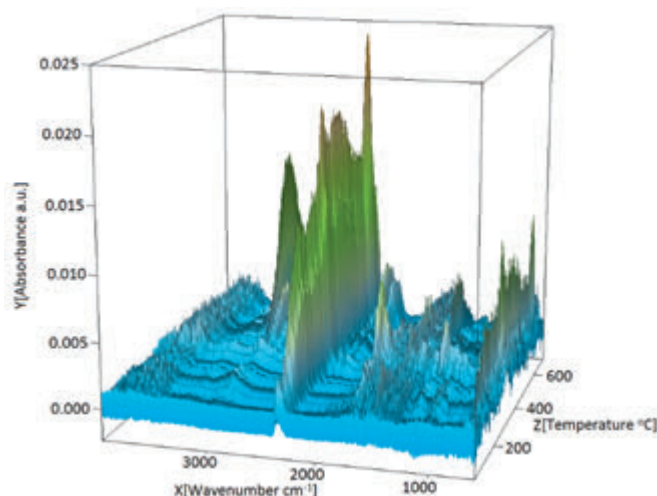
Węgiel brunatny



Poferment

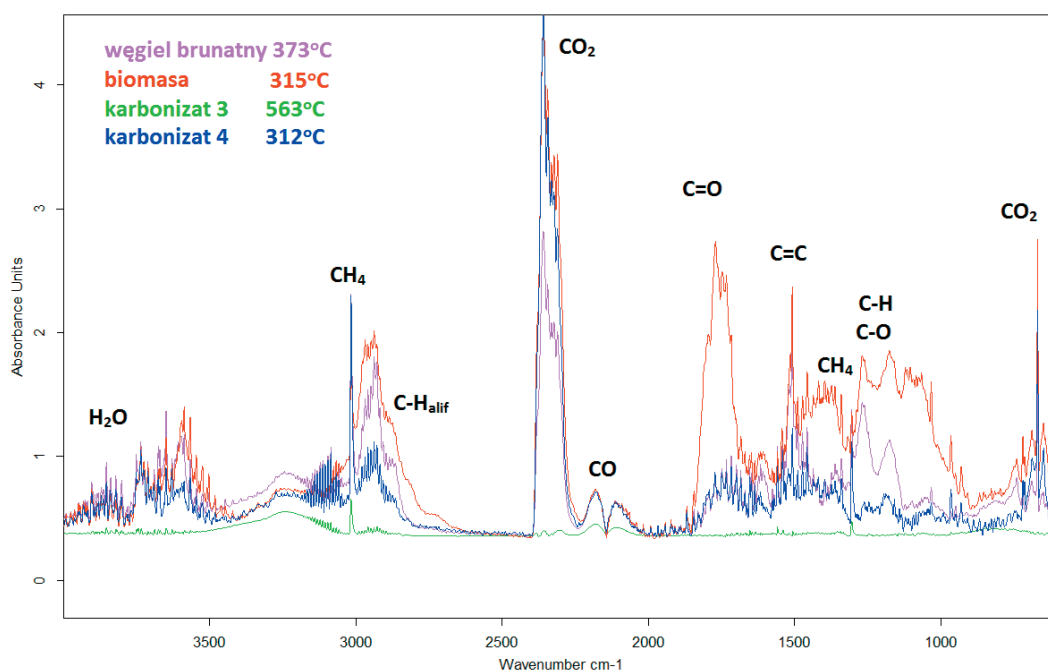


Karbonizat z węgla brunatnego



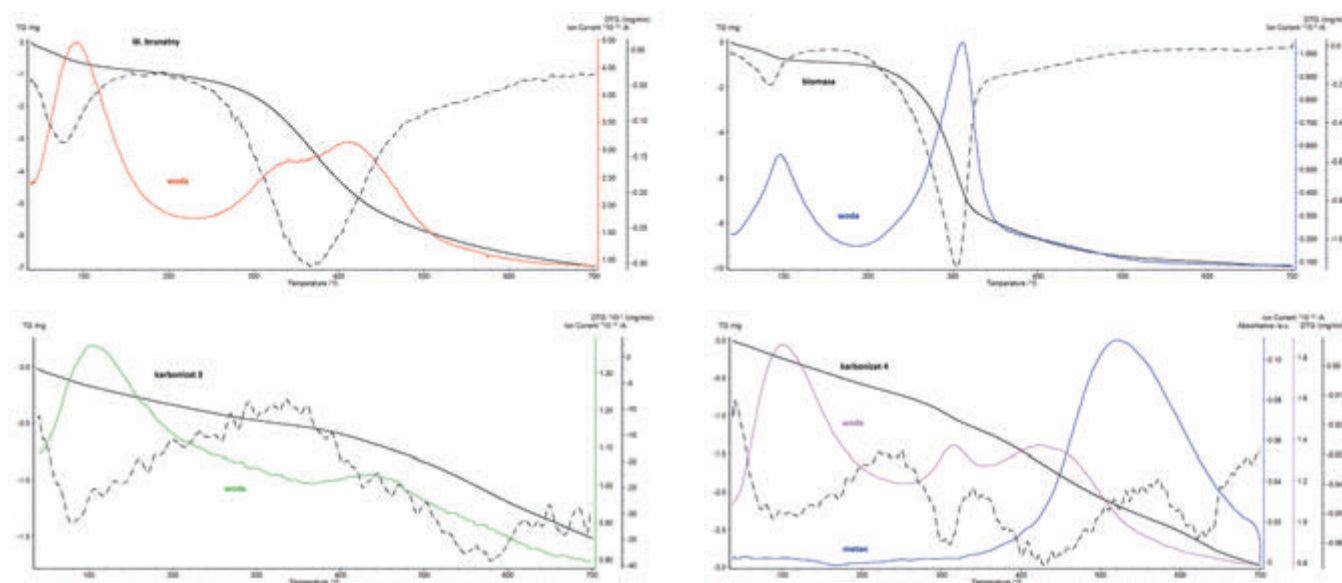
Karbonizat z pofermentu

Rys. 4. Widmo 3D-FTIR gazów wydzielających się podczas pirolizy węgla brunatnego, pofermentu, karbonizatu z węgla brunatnego oraz karbonizatu z pofermentu
 Fig. 4. 3D-FTIR spectra of gases released during pyrolysis of lignite, digester, char from lignite, char from digester



Rys. 5. Widma zarejestrowane w maksimach wydzielania się gazów w badanych próbkach

Fig. 5. Spectra recorded in maxima of gas emission in tested samples



Rys. 6. Wydzielanie się wody podczas pirolizy węgla brunatnego, pofermentu, karbonizatów z węgla brunatnego oraz pofermentu w funkcji temperatury

Fig. 6. Water emission during pyrolysis of lignite, digestate, char from lignite, char from digestate as a function of temperature based on mass spectrometer data

wynoszą odpowiednio 89,92% (karbonizat z węgla brunatnego) oraz 80,29% (karbonizat z pofermentu). W przypadku karbonizatów na krzywych DTG nie są widoczne wyraźne maksima wydzielania się gazów.

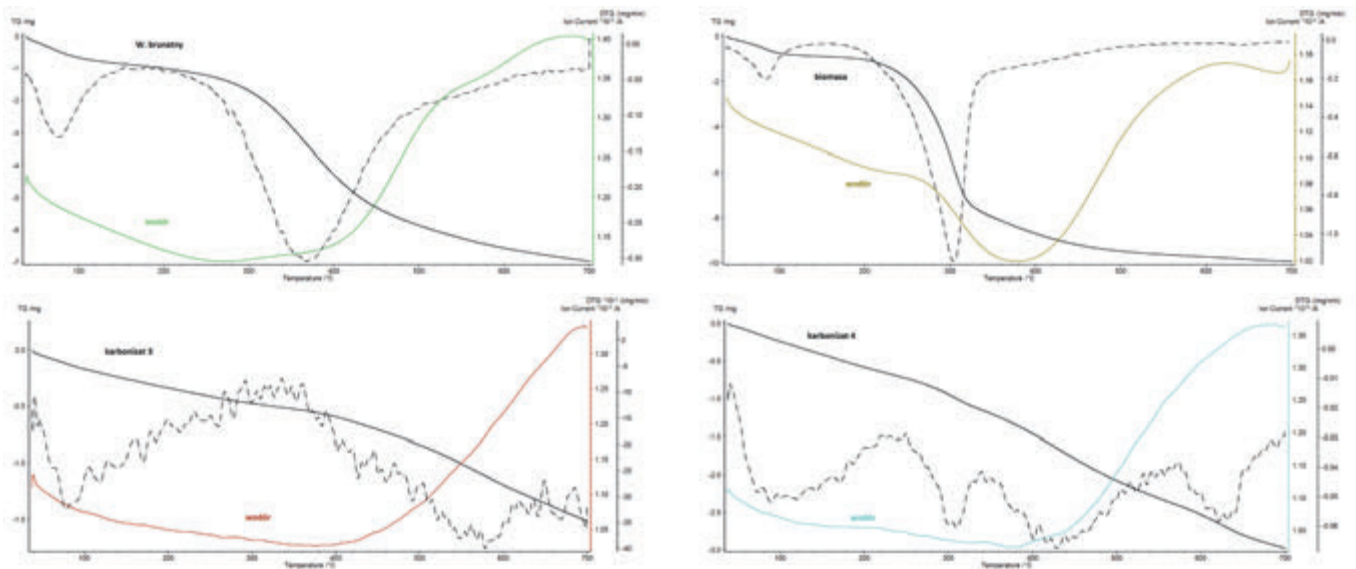
Rysunek 4 przedstawia zarejestrowane podczas rozkładu termicznego próbek widma 3D-FTIR wydzielających się gazów, odpowiednio dla próbek węgla brunatnego, pofermentu oraz dwóch karbonizatów (z węgla brunatnego i pofermentu). Są one przedstawione w funkcji temperatury zmieniającej się podczas procesu. Na rysunkach tych widoczne są maksima pojawiające się w trakcie trwania procesu pirolizy. Na podstawie analizy wielkości absorbancji wydzielających się gazów stwierdzono, że w przypadku karbonizatu z węgla brunatnego wydzielają się najmniejsza ilość gazów. Zarejestrowany sygnał jest o rząd mniejszy niż w przypadku karbonizatu z pofermentu i o dwa rzędy mniejszy od sygnałów zarejestrowanych dla pofermentu.

Na wykresie tym widoczne jest tylko jedno wyraźne maksimum wydzielania – wydzielanie się metanu.

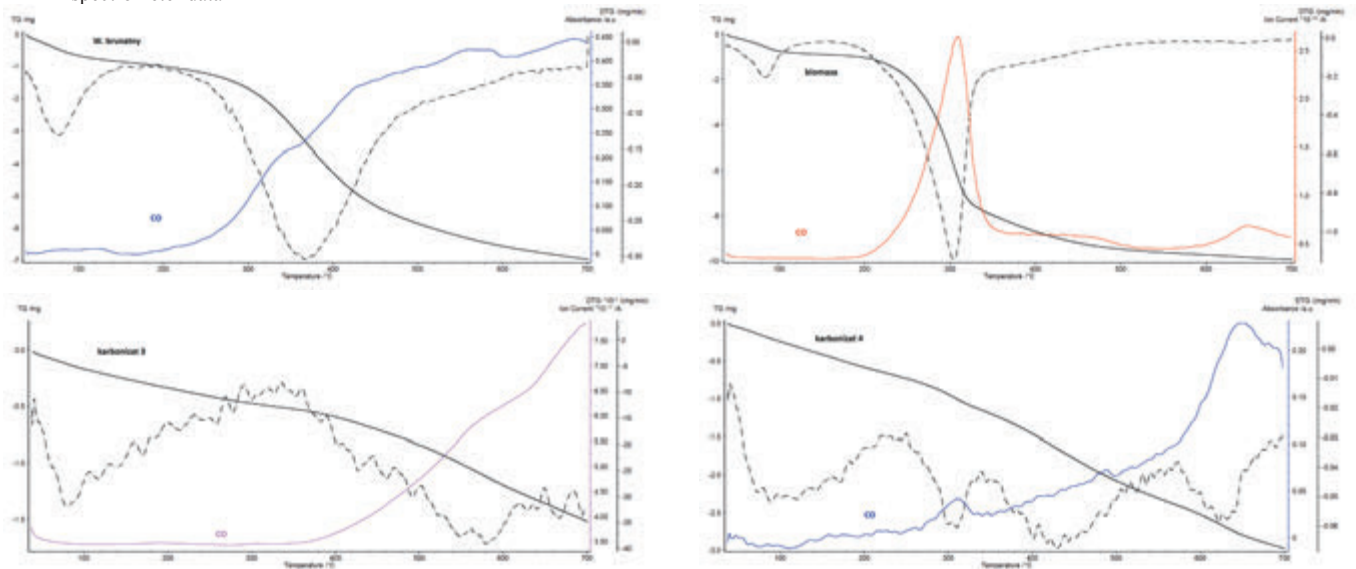
Na rysunku 5 przedstawiono zestawienie widm zarejestrowanych w maksimach wydzielania się gazów w badanych próbkach: węgiel brunatny – 373°C, poferment – 315°C, karbonizat z węgla – 563°C, karbonizat z pofermentu – 312°C. Zaznaczono na rysunku najbardziej charakterystyczne maksima oraz przypisano im odpowiednie wiązania.

Rysunki 6 - 10 przedstawiają dane otrzymane ze spektrometru mas oraz ze spektrometru FTIR. Na rysunku 6 przedstawiono przebieg krzywych wydzielania się wody w funkcji temperatury wraz z krzywymi TG dla próbek węgla brunatnego, pofermentu, karbonizatów z węgla brunatnego oraz pofermentu.

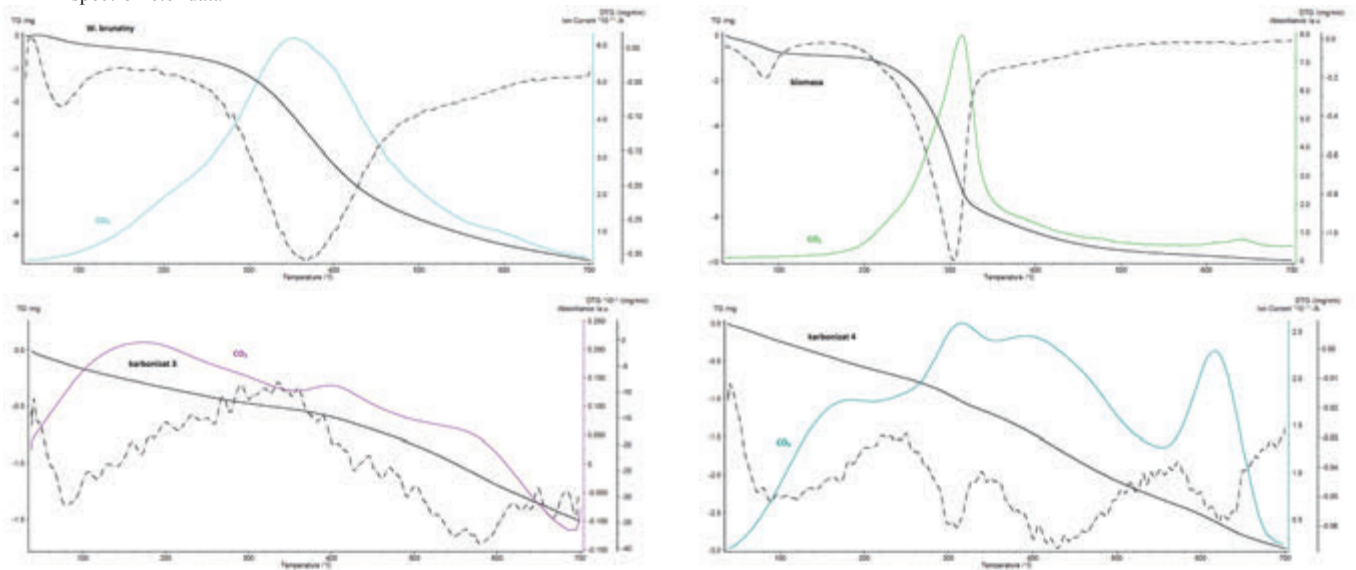
Analizując rysunek 6 można stwierdzić, że maksimum wydzielania wody występuje około 100°C co jest charakterystyczne ze względu na zachodzące powyżej temperatury



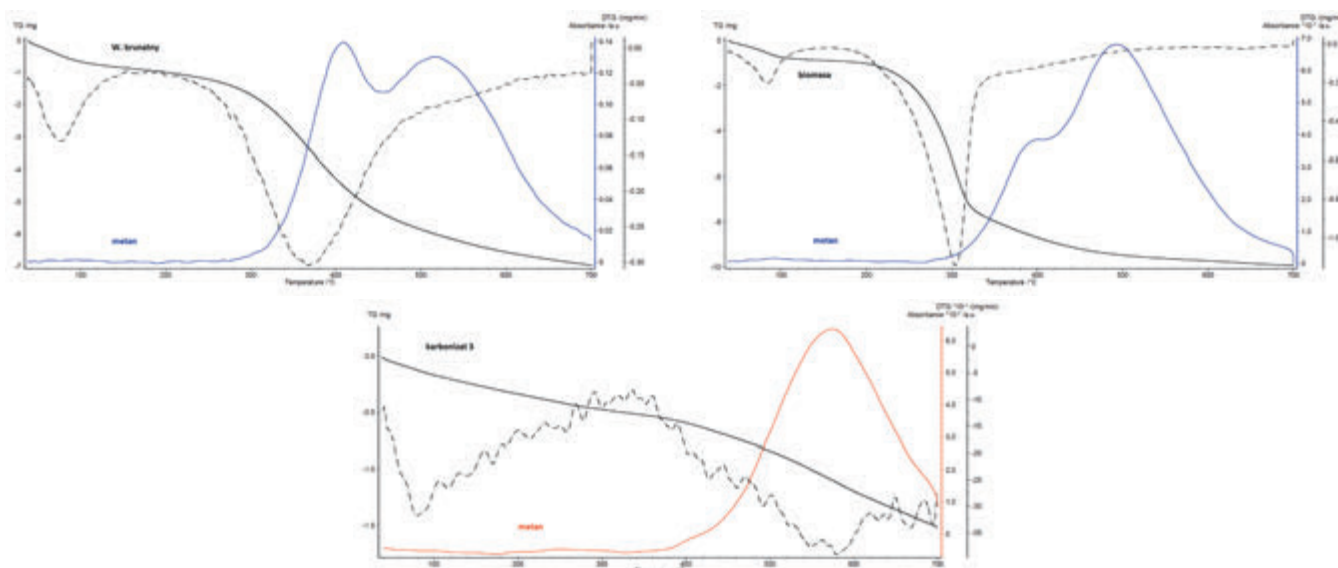
Rys. 7. Wydzielanie się wodoru podczas pirolizy węgla brunatnego, pofermentu, karbonizatów z węgla brunatnego oraz pofermentu w funkcji temperatury
 Fig. 7. Hydrogen emission during pyrolysis of lignite, digestate, char from lignite, char from digestate as a function of temperature based on mass spectrometer data



Rys. 8. Wydzielanie się CO podczas pirolizy węgla brunatnego, pofermentu, karbonizatów z węgla brunatnego oraz pofermentu w funkcji temperatury
 Fig. 8. Carbon monoxide emission during pyrolysis of lignite, digestate, char from lignite, char from digestate as a function of temperature based on mass spectrometer data



Rys. 9. Wydzielanie się CO₂ podczas pirolizy węgla brunatnego, pofermentu, karbonizatów z węgla brunatnego oraz pofermentu w funkcji temperatury
 Fig. 9. Carbon dioxide emission during pyrolysis of lignite, digestate, char from lignite, char from digestate as a function of temperature based on mass spectrometer data



Rys. 10. Wydzielanie się metanu podczas pirolizy węgla brunatnego, pofermentu, karbonizatu z węgla brunatnego w funkcji temperatury
 Fig. 10. Methane emission during pyrolysis of lignite, digestate, char from lignite, char from digestate as a function of temperature based on mass spectrometer data

wrzenia przemiany fazowe wody oraz w przypadku pofermentu (biomasa) około 300°C.

Na rysunku 7 przedstawiono przebieg krzywych wydzielania się wodoru w funkcji temperatury wraz z krzywymi TG dla próbek węgla brunatnego, pofermentu, karbonizatów z węgla brunatnego oraz pofermentu.

W przypadku wszystkich badanych próbek wydzielanie się wodoru następuje powyżej 400°C i trwa aż do zakończenia eksperymentu w 700°C.

Na rysunku 8 przedstawiono przebieg krzywych wydzielania się tlenu węgla w funkcji temperatury wraz z krzywymi TG dla próbek węgla brunatnego, pofermentu, karbonizatów z węgla brunatnego oraz pofermentu.

Dla wszystkich badanych próbek powyżej temperatury 400°C następuje wydzielanie się CO, przy czym w przypadku pofermentu (biomasa) widoczne jest również maksimum wydzielania w okolicach 300°C.

Na rysunku 9 przedstawiono przebieg krzywych wydzielania się ditlenku węgla w funkcji temperatury wraz z krzywymi TG dla próbek węgla brunatnego, pofermentu, karbonizatów z węgla brunatnego oraz pofermentu.

W przypadku maksimum wydzielania się CO₂ następuje ono w przypadku próbek pofermentu (biomasa) oraz węgla brunatnego w okolicach minimum na krzywej DTG.

Na rysunku 10 przedstawiono przebieg krzywych wydzielania się wody w funkcji temperatury wraz z krzywymi TG dla próbek węgla brunatnego, pofermentu oraz karbonizatu z węgla brunatnego.

W przypadku wszystkich badanych próbek, wydzielanie się metanu następuje powyżej 400°C.

Ponadto na podstawie przedstawionych powyżej wyników TG-MS-FTIR można stwierdzić, że w przypadku karbonizatów trudno wyróżnić poszczególne etapy procesu pirolizy.

W przypadku obu karbonizatów, ze względu na niską wielkość zarejestrowanych sygnałów trudno określić temperaturę maksimum wydzielania, prawdopodobnie wynika to z faktu wcześniejszego przetworzenia termicznego, w wyniku którego

powstały karbonizaty.

Charakterystyka wydzielania się wszystkich analizowanych produktów gazowych podczas analizy TG-MS-FTIR, wskazuje, że w przypadku badanych surowców oraz karbonizatów, powyżej temperatury 300°C obserwuje się wydzielanie składników, które mogą mieć potencjalne znaczenie dla energetycznego ich wykorzystania.

Wnioski

Przeprowadzone badania wskazują, że analizowane surowce (węgiel brunatny i poferment), można poddawać procesom pirolitycznej konwersji do karbonizatów. Na szczególną uwagę zasługuje karbonizat z pofermentu, w którym uwidoczniony został duży potencjał energetyczny. Zaobserwowano wzrost jego ciepła spalania o 28%, a wartości opałowej o 32%. Otrzymane wyniki badań wskazują, że produkt ten cechuje się lepszą jakością niż węgiel brunatny, tradycyjnie współspalany w energetyce zawodowej. Zastosowanie w niniejszych badaniach takich samych warunków termicznej konwersji dla zróżnicowanych substratów pozwala na porównanie charakteru ich konwersji w procesie pirolizy. W konsekwencji umożliwia to wstępną ocenę ich przydatności i możliwości zastosowania w różnych dziedzinach gospodarki. W przypadku zainteresowania potencjalnych przedsiębiorców procesem produkcji karbonizatów z pofermentu lub węgla brunatnego, w oparciu o przedstawione badania, może nieść ze sobą wiele korzyści ekonomicznych i środowiskowych. Potwierdza to fakt uzyskania produktów o znacznie lepszej jakości, które wytworzono z odpadowych surowców organicznych. Ponadto, recykling surowców odpadowych – pofermentu i węgla brunatnego o niskiej jakości – bez wątpliwości może przynieść istotne korzyści ekonomiczne dla podmiotów zajmujących się tematyką zagospodarowania odpadami, rolnictwem czy energetyką, a także na profity środowiskowe, które są istotne z punktu widzenia ogółu społeczeństwa.

Literatura

- [1] PN-G-04584:2001 - Paliwa stałe - Oznaczanie zawartości siarki całkowitej i popiołowej automatycznymi analizatorami, PKNMiJ, Warszawa
- [2] PN-G-04571:1998 - Paliwa stałe - Oznaczanie zawartości węgla, wodoru i azotu automatycznymi analizatorami-Metoda makro, PKNMiJ, Warszawa
- [3] PN-G-04560:1998 - Paliwa stałe - Oznaczanie zawartości wilgoci, części lotnych oraz popiołu analizatorem automatycznym, PKNMiJ, Warszawa
- [4] PN-G-04513:1981 - Paliwa stałe - Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej. PKNMiJ, Warszawa.
- [5] Kufka D., Poterała K., *Adaptacja modułowego reaktora ciśnieniowego do testów pirolitycznej konwersji biomasy* [w] *Górnictwo Odkrywkowe* 1/2015, p. 43-46, ISSN: 0043-2075
- [6] Kufka D., Bucha M., *Piroliza wybranych surowców oraz możliwości aplikacyjne wytworzonego biowęgla* [w] *Górnictwo Odkrywkowe* 1/2016, p. 5-10, ISSN: 0043-2075
- [7] Bridgwater AV. *Biomass pyrolysis*. In: Bridgwater AV, Hofbauer H, van Loo S. (Eds.). *Thermal biomass conversion*. CPL Press, 2009, 37 – 78, 423 – 429
- [8] Radlein D. *The production of chemicals from fast pyrolysis bio-oils*. In: Bridgwater A., Czernik S, Diebold J, et al. *Fast pyrolysis of biomass: a handbook*. CPL Scientific Publishing Services Limited, Newbury, Berkshire, RG14 5SJ, UK, 1999, ISBN 1872691072, 164 – 188
- [9] Wenzl HFJ. *Further destructive processing of wood*. In: *The chemical technology of wood*. Academic Press, New York and London, 1970, 253 - 300



Fot. RS-K

Z cyklu: Energia Ziemi