

Aleksander KARCZ*, Tomasz CHMIELNIAK**, Marek ŚCIAŻKO**,
Andrzej STRUGAŁA***

Porównanie emisji CO₂ związanej z wytwarzaniem wodoru na drodze zgazowania i pirolizy węgla

STRESZCZENIE. Wytwarzanie wodoru na drodze zgazowania węgla, jak również jego pozyskiwanie z gazu koksowniczego i smoły, posiada w warunkach polskich potencjalnie duże znaczenie. Jednakże w aspekcie naszych zobowiązań w zakresie działań, zmierzających do ograniczenia niepożądanych skutków zmian klimatycznych, istotnym jest oszacowanie wpływu wspomnianych procesów, jak też rodzaju surowca węglowego na wielkość wytworzonego i wyemitowanego CO₂ do atmosfery w całym cyklu jego wytwarzania, obejmującym wydobycie węgla, jego przeróbkę mechaniczną, transport do zakładu zgazowania lub koksowni, technologię zgazowania/odgazowania węgla oraz oczyszczanie i konwersję surowego gazu.

Obiektami prezentowanych w artykule analiz są trzy wybrane procesy wytwarzania wodoru z węgla, tj.: zgazowanie węgla brunatnego w oparciu o sprawdzoną w skali przemysłowej technologię firmy Shell, zgazowanie węgla kamiennego w oparciu o tę samą technologię oraz pozyskiwanie wodoru z oczyszczonego gazu koksowniczego i smoły. Dla tych trzech procesów wyznaczono wskaźniki uzysku wodoru, całkowitą ilość wytworzonego i ewentualnie wyemitowanego CO₂ do atmosfery oraz ilości CO₂ wymagające sekwestracji. Z uwagi na uzysk wodoru najkorzystniejszym okazał się proces zgazowania węgla kamiennego (95,9 kg H₂ z 1 Mg węgla w stanie roboczym). Natomiast proces pozyskania wodoru z gazu koksowniczego jest zdecydowanie najkorzystniejszy (14,8 kg/kg H₂) biorąc pod uwagę podstawowy wskaźnik, charakteryzujący proces pod względem całkowitej intensywności

* Prof. dr hab. inż., *** Dr hab. inż. — Wydział Energetyki i Paliw AGH Kraków;
e-mail: strugala@agh.edu.pl

** Dr inż. — Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze.

wytwarzania CO₂. Z punktu widzenia emisji ditlenku węgla po zastosowaniu sekwestracji najkorzystniejsze okazało się zgazowanie węgla brunatnego, przy czym wielkości emisji uzyskane dla obu węgli są na podobnym poziomie (ok. 3,58 i 3,44 kg CO₂ na 1 kg wyprodukowanego wodoru odpowiednio dla węgla kamiennego i brunatnego).

SŁOWA KLUCZOWE: węgiel kamienny, węgiel brunatny, zgazowanie, piroliza, wodór, emisja CO₂

Wprowadzenie

Jednym z potencjalnych kierunków pozyskiwania wodoru – czystego nośnika energii i surowca chemicznego – jest przetwórstwo węgla na drodze zgazowania lub pirolizy (Gasification Database... 2007; Shell Gasifier... 1998; Chiesa i in. 2005; Ściażko 2007; Karcz, Tramer 2003; Tramer i in. 2005; Karcz i in. 2006). W obu technologiach, prowadzonych w wysokich temperaturach, powstają znaczące ilości produktu ubocznego – ditlenku węgla. W analizach porównawczych różnych metod wytwarzania wodoru ten element ma niebagatelne znaczenie. Dlatego celowym staje się wyznaczenie konkretnych wartości wskaźnika ilości ditlenku węgla powstającego przy produkcji wodoru z węgla w pełnym cyklu technologicznym (*Life Cycle Assessment*), obejmującym ciąg operacji od pozyskania surowca węglowego, poprzez jego przeróbkę mechaniczną, transport i procesy konwersji, aż do otrzymania końcowego produktu – wodoru (SEATAC... 1993; Well-to-Wheels... 2007). Przedstawione w tym opracowaniu wyniki stanowią syntezę części obliczeń i analiz wykonanych w ramach projektu badawczego pt.: „Analiza przydatności krajowej bazy węgla kamiennych i brunatnych dla wytwarzania wodoru w uwzględnieniu emisji ditlenku węgla w pełnym cyklu ich pozyskania, przeróbki i konwersji”.

1. Zakres analizy i charakterystyka surowców węglowych

Założono, że proces zgazowania węgla będzie prowadzony w najbardziej perspektywicznych reaktorach dyspersyjnych, a w prezentowanym artykule przedstawiono wyniki obliczeń i analiz dla wariantu zakładającego wykorzystanie reaktorów firmy Shell. Obliczenia wykonano dla dwóch surowców węglowych: węgla kamiennego płomiennego typu 31 oraz miękkiego węgla brunatnego – charakterystycznego dla krajowych złóż.

W przypadku procesu pirolizy, analiza dotyczyła pozyskiwania wodoru ze smoły i gazu koksowniczego – nadmiarowego, który przy założonym opalaniu baterii koksowniczej tymże gazem (powszechnie stosowana w Polsce praktyka) stanowi około połowę ilości gazu produkowanego w koksowni. Założono również, że podstawowym produktem koksowni jest koks wielkopiecowy dobrej jakości i odpowiednio do tego ustalono recepturę koksowniczej mieszanki węglowej.

TABELA 1. Charakterystyka surowców węglowych

TABLE 1. Characteristics of coals

Nazwa oznaczenia	Symbol	Jedn.	Surowce do zgazowania						Surowiec do procesu koksowania	
			węgiel kamienny			węgiel brunatny			mieszanka węglowa	
			stan roboczy	stan suchy dry	węgiel do reaktora	stan oboczy	stan suchy dry	węgiel do reaktora	stan roboczy	stan suchy dry
Węgiel	C	%	47,8	59,1	56,1	32,3	64,6	56,9	77,4	84,3
Wodór	H	%	3,6	4,4	4,2	2,5	5,0	4,4	4,2	4,6
Azot	N	%	0,8	1,0	1,0	0,5	1,1	0,9	1,2	1,3
Siarka całkowita	S _t	%	1,8	2,3	2,1	0,4	0,8	0,7	0,5	0,5
Tlen	O	%	9,4	11,6	11,0	8,0	16,1	14,1	2,4	2,6
Wilgoć	W _t	%	19,1	0,0	5,0	50,0	0,0	12,0	8,2	–
Popiół	A	%	17,5	21,7	20,6	6,3	12,5	11,0	6,1	6,6

Charakterystykę surowców węglowych kierowanych do reaktorów (generatorów gazu, baterii koksowniczych) zawierającą parametry analizy elementarnej i technicznej niezbędne do obliczeń procesowych zawiera tabela 1.

2. Emisja CO₂ powstająca przy wydobyciu, wzbogacaniu i transporcie węgla przeznaczonych do procesów pozyskiwania wodoru

Odpowiednie szacunki wykonano dla następujących surowców i sposobów ich transportu do użytkownika:

- ✧ węgiel kamienny typu 31 wydobywany w jednej z kopalń Zagłębia Górnośląskiego i transportowany do zakładu zgazowania koleją,
- ✧ węgiel kamienny typu 31 wydobywany w jednej z kopalń Zagłębia Górnośląskiego i transportowany do zakładu zgazowania przenośnikiem taśmowym,
- ✧ węgiel brunatny wydobywany metodą odkrywkową i transportowany do zakładu zgazowania przenośnikiem taśmowym,
- ✧ węgiel kamienny koksowy wydobywany w zespole kopalń górnośląskich i transportowany koleją do koksowni krajowych.

Metoda oszacowania wskaźników emisji polegała na zebraniu i analizie danych dotyczących zużycia netto poszczególnych nośników energii zużytej w operacjach wymienionych w tytule rozdziału. W oparciu o znajomość wskaźników emisji CO₂ związanych z wyprodukowaniem jednostkowych ilości energii, wyznaczono wskaźniki emisji CO₂ w odniesieniu do 1 Mg surowca węglowego, jak również 1 GJ energii w nim zawartej. Bliższe dane o strukturze zużycia energii zawiera publikacja (Karcz i in. 2009), natomiast zbiorcze zestawienie wskaźników emisji CO₂ przy produkcji i transporcie węgla zawiera tabela 2.

TABELA 2. Wskaźniki emisji CO₂ związane z produkcją (wzrostem i wzbogacaniem) oraz transportem węgla do odbiorcy

TABLE 2. CO₂ emission rate connected with production (mining and cleaning) and transport of coal to the consumer

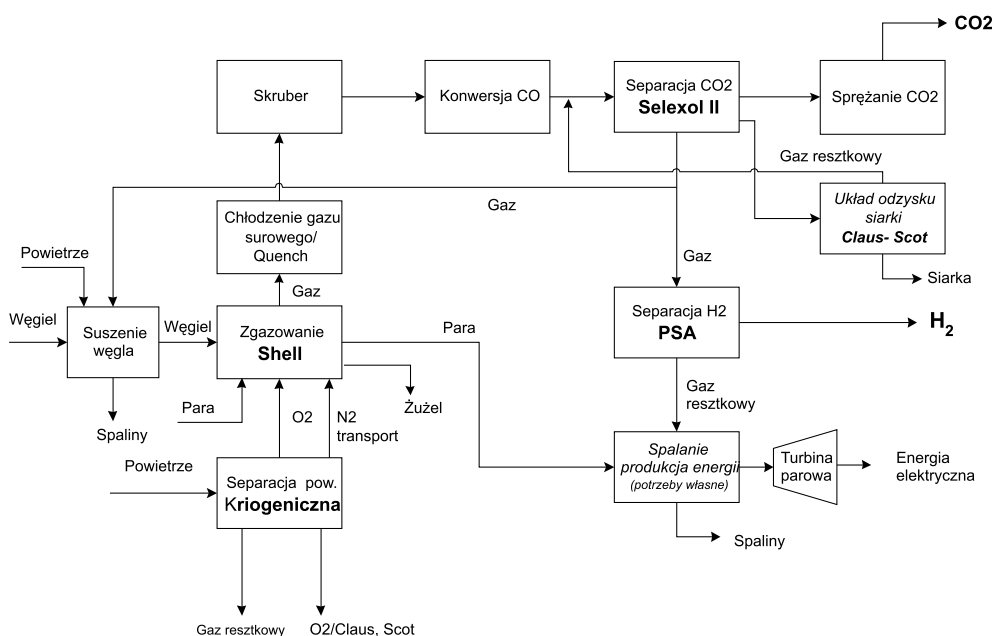
Wskaźnik emisji	Jednostka	Wielkość
Produkcja węgla kamiennego typu 31 przeznaczonego do zgazowania	kg CO ₂ /Mg	36,73
	kg CO ₂ /GJ	1,94
Transport węgla kamiennego koleją do odbiorcy na odległość 1 km	kg CO ₂ /(Mg·km)	0,072
	kg CO ₂ /(GJ·km)	0,004
Transport węgla kamiennego przenośnikiem taśmowym do odbiorcy na odległość 1 km	kg CO ₂ /(Mg·km)	0,365
	kg CO ₂ /(GJ·km)	0,019
Produkcja węgla brunatnego przeznaczonego do zgazowania	kg CO ₂ /Mg	37,33
	kg CO ₂ /GJ	4,56
Transport węgla brunatnego przenośnikiem taśmowym do odbiorcy na odległość 1 km	kg CO ₂ /(Mg·km)	0,480
	kg CO ₂ /(GJ·km)	0,059
Produkcja węgla koksowych przeznaczonych do koksowniczej mieszanki węglowej	kg CO ₂ /Mg	87,41
	kg CO ₂ /GJ	3,58
Transport węgla koksowego koleją do odbiorcy na odległość 1 km	kg CO ₂ /(Mg·km)	0,072
	kg CO ₂ /(GJ·km)	0,003

3. Zasadnicze węzły technologiczne produkcji wodoru przy zastosowaniu reaktora zgazowania Shell

W obliczeniach przyjęto, że proces zgazowania i wytwarzania wodoru będzie realizowany w jednym ciągu produkcyjnym, przy wydajności instalacji zgazowania: 140 Mg/h

węgla kamiennego oraz 120 Mg/h węgla brunatnego ($W_t = 12\%$). Przyjęte zdolności przetwórcze odpowiadają zastosowaniu pojedynczego reaktora zgazowania. Ciąg produkcyjny (rys. 1) tworzą następujące węzły technologiczne:

- ❖ układ przygotowania węgla,
- ❖ reaktor zgazowania węgla,
- ❖ instalacja wytwarzania tlenu,
- ❖ układ konwersji CO oraz hydrolizy COS,
- ❖ instalacja odsiarczania i usuwania CO_2 ,
- ❖ instalacja odzysku siarki,
- ❖ instalacja separacji H_2 ,
- ❖ układ generacji energii (spalanie gazów resztkowych, potrzeby własne),
- ❖ instalacje pomocnicze.



Rys. 1. Schemat blokowy instalacji produkcji wodoru poprzez zgazowanie węgla w reaktorze Shell

Fig. 1. Block diagram of a plant for hydrogen production by coal gasification in Shell reactor

Zestawienie podstawowych danych dotyczących węzłów technologicznych zawiera tabela 3. Założono, że roczna dyspozycyjność instalacji wynosi 85%, co odpowiada czasowi pracy układu 7446 godzin w ciągu roku.

TABELA 3. Podstawowe dane o procesach zgazowania

TABLE 3. Basic data on gasification processes

Specyfikacja	Jednostka	Shell, węgiel kamienny	Shell, węgiel brunatny
Produkcja tlenu		Separacja kriogeniczna	Separacja kriogeniczna
Węzeł zgazowania			
Reaktor		Dyspersyjny z suchym doprowadzeniem paliwa	Dyspersyjny z suchym doprowadzeniem paliwa
Ciśnienie zgazowania	MPa	4,2	4,2
Stosunek O ₂ /węgiel	kg _{O₂} / kg _{węgla suchego}	0,648	0,788
Stopień konwersji węgla	%	99,5	99,5
Wartość opałowa gazu	kJ/m _N ³	10 173	8 943
Chłodzenie gazu		Płaszcz wodny/quench wodny	Płaszcz wodny/quench wodny
Utleniacz		Tlen (95% vol.)	Tlen (95% vol.)
Paliwo		Węgiel kamienny	Węgiel brunatny
Zawartość wilgoci w paliwie doprowadzonym do reaktora	%	5	12
Układ konwersji i oczyszczania gazu			
Konwersja CO		Tak – układ 2 stopniowy (stopień konwersji CO 96%)	Tak – układ 2 stopniowy (stopień konwersji CO 96%)
Odsiarczanie		Selexol I stopień (99,7%)	Selexol I stopień (99,7%)
Odzysk siarki		Claus/Scot; Siarka elementarna	Claus/Scot; Siarka elementarna
Odpylanie		Quench wodny/Skruber	Quench wodny/Skruber
Separacja CO ₂		Selexol II stopień, skuteczność separacji (95%)	Selexol II stopień, skuteczność separacji (95%)
Układ separacji wodoru			
Technologia		Adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA)	Adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA)
Skuteczność separacji H ₂	%	85	85

4. Wyniki obliczeń procesowych wytwarzania wodoru przy zastosowaniu technologii zgazowania Shell

Obliczenia wykonano przy użyciu symulatora procesowego ChemCAD v.6.0.2 dla stanu ustalonego procesu technologicznego, którego schemat przedstawiono uprzednio na ry-

TABELA 4. Bilans materiałowy surowców i produktów wytwarzania wodoru w procesie zgazowania węgla

TABLE 4. Material balance of raw materials and products of hydrogen production by coal gasification

Lp.	Nazwa strumienia	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny		
		[kg/h]	[Mg/rok]	[kg/h]	[Mg/rok]
Wejście					
1.	Węgiel	140 000	1 042 440	212 500	1 582 275
2.	Powietrze do tlenowni	322 000	2 397 612	363 001	2 702 902
3.	Powietrze do suszarki	30 000	223 380	98 200	731 198
4.	Woda surowa	45 000	335 070	42 000	312 732
5.	Woda (konwersja CO)	46 000	342 516	35 000	260 610
6.	Woda do zgazowania	11 000	81 906	12 460	92 777
7.	Powietrze do kotła	160 000	1 191 360	220 000	1 638 120
Razem		754 000	5 614 284	983 161	7 320 614
Wyjście					
9.	Wodór*	13 430	100 000	11 087	82 556
10.	Siarka	2 534	18 868	801	5 965
11.	Ditlenek węgla	222 224	1 654 681	229 128	1 706 086
12.	Azot	231 491	1 723 682	278 787	2 075 848
13.	Żużel	24 106	179 493	13 908	103 556
14.	Szlam	1 571	11 698	1 836	13 670
15.	Ścieki	5 607	41 750	5 502	40 966
16.	Spaliny	200 407	1 492 233	256 509	1 909 968
17.	Spaliny +opary z suszenia	52 630	391 881	185 603	1 382 000
Razem		754 000	5 614 284	983 161	7 320 614

* Wskaźnik uzysku wodoru w przeliczeniu na 1 kg suchego węgla brunatnego wynosi 0,1044 kg, a w przeliczeniu na 1 kg suchego węgla kamiennego wynosi 0,1045 kg

sunku 1. W tabeli 4 przedstawiono bilans materiałowy surowców i produktów dla obu zgazowywanych węgli: kamiennego i brunatnego, natomiast w tabeli 5 przedstawiono zużycie energii elektrycznej. W przypadku węgla kamiennego przy zużyciu – w przeliczeniu na stan roboczy – 140,0 Mg/h (1 042 440 Mg/rok) instalacja wytwarza 13,4 Mg/h (100 000 Mg/rok) wodoru o czystości powyżej 99,9%. Ponadto wytwarzana jest również siarka (2,53 Mg/h) i ditlenek węgla (222,2 Mg/h – stopień czystości 99,8%). Gaz resztkowy z instalacji PSA oraz generowana w całym układzie para są wykorzystywane do produkcji energii elektrycznej w ilości 311,4 GWh (moc brutto 41,8 MW_e). Produkowana energia elektryczna pokrywa zużycie własne układu na poziomie 65%.

TABELA 5. Zapotrzebowanie na moc elektryczną przy produkcji wodoru w procesie zgazowania

TABLE 5. Electric power demand for hydrogen production in the gasification process

Lp.	Obiekt	Moc zainstalowana [kW]	
		węgiel kamienny	węgiel brunatny
1.	Przygotowanie paliwa	1 727	2 648
2.	Odwodnienie i transport żużła	640	369
3.	Tlenownia (sprężarki powietrza, tlenu, azotu)	33 679	37 880
4.	Sprężarka recyklu gazu resztkowego	660	600
5.	Sprężarka ditlenku węgla	13 752	14 179
6.	Obiegi wodno/parowe	3 840	3 864
7.	Urządzenia pomocnicze Selexol/Claus	7 950	8 113
8.	Inne (wentylator kotła/strata transformatorowa/ob. pomocnicze)	2 310	2 569
9.	Razem	64 558	70 222
10.	Moc energetyczna brutto	41 800	63 200
11.	Moc energetyczna netto	-22 758	-7 022

Przy zgazowaniu – w przeliczeniu na stan roboczy – 212,5 Mg/h (1 582 275 Mg/rok) węgla brunatnego instalacja wytwarza 11,09 Mg/h (82 556 Mg/rok) wodoru o czystości powyżej 99,9%. Ponadto w układzie wytwarzana jest siarka (0,8 Mg/h) oraz ditlenek węgla (229,1 Mg/h – stopień czystości 99,8%). Gaz resztkowy z instalacji PSA oraz generowana w instalacji para wykorzystywane są do produkcji energii elektrycznej w ilości 470,6 GWh (moc brutto 63,2 MW_e) co pokrywa zużycie własne instalacji na poziomie 90%.

5. Wyznaczenie emisji CO₂ w całym cyklu wytwarzania wodoru na drodze zgazowania węgla w oparciu o technologię Shell

Wyznaczone wskaźniki emisji CO₂ dla całego cyklu pozyskiwania wodoru z węgla kamiennego i brunatnego na drodze ich zgazowania metodą Shell, jak też dla poszczególnych węzłów tego cyklu, podano w tabeli 6.

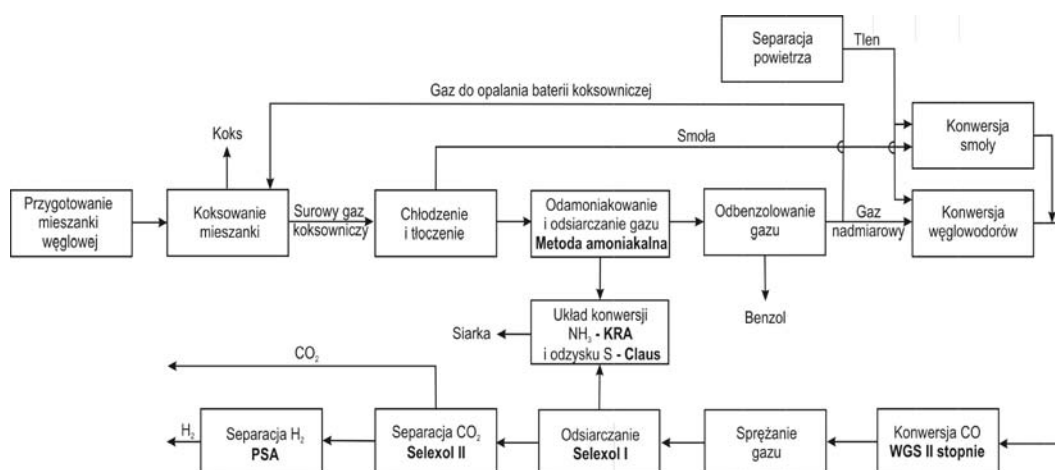
TABELA 6. Wskaźniki emisji CO₂ w procesie wytwarzania wodoru na drodze zgazowania węgla według technologii Shell

TABLE 6. CO₂ emission rate in hydrogen production by coal gasification with Shell technology

L.p.	Wytworzony CO ₂	Węgiel brunatny		Węgiel kamienny	
		kg CO ₂ /Mg H ₂	kg CO ₂ /Mg w.s.	kg CO ₂ /Mg H ₂	kg CO ₂ /Mg w.s.
1.	Produkcja węgla	715,6	74,7	382,9	45,4
2.	Transport węgla	76,7	8,0	38,0	4,5
3.	Zgazowanie węgla	30 100,4	3 140,8	22 562,7	2 675,3
	↻ przygotowanie węgla	283,7	29,6	117,3	13,9
	↻ przygot. powietrza i tlenu	4 058,8	423,5	2 288,1	271,3
	↻ sprężanie CO ₂	1 519,3	158,5	934,3	110,8
	↻ urządzenia pomocnicze (Selexol/Claus)	869,3	90,7	540,1	64,0
	↻ obiegi wodno – parowe	414,0	43,2	260,9	30,9
	↻ odwadnianie i transp. żużla	39,5	4,1	43,5	5,2
	↻ inne	339,6	35,4	201,8	23,9
	↻ wytworzony CO ₂ z procesu	22 576,2	2 355,8	18 176,7	2 155,3
4.	Produkcja en. elektrycznej	-6 771,9	-706,7	-2 839,8	-336,7
5.	Wprowadzony CO ₂ z powietrzem	-16,1	-1,7	-14,1	-1,7
Wytworzony CO ₂ w całym cyklu technologicznym		24 104,7	2 515,1	20 129,7	2 386,8
↻ Emisja CO ₂ do atmosfery		3 438,9	358,7	3 582,8	424,8
↻ Ilość CO ₂ do sekwestracji		20 665,8	2 156,5	16 546,8	1 962,1

6. Układ technologiczny pozyskiwania wodoru z gazu koksowniczego i smoły

Przyjęto, że proces koksowania będzie prowadzony w bateriach koksowniczych systemu PWR-63 o objętości użytecznej komór 30 m³ napełnianych systemem zasypowym (wytwarza się w nich około 70% produkowanego w Polsce koksu). Po zakończeniu procesu koksowania, podstawowy produkt – koks – jest chłodzony metodą suchą, a następnie sortowany i ekspediowany do odbiorców. Produkt uboczny – surowy gaz koksowniczy – jest chłodzony (w osprzęcie odbieralniczym baterii i chłodnicach wstępnych), a następnie oczyszczany od amoniaku i siarkowodoru metodą amoniakalną, najczęściej obecnie stosowaną w krajowym koksownictwie. Klasyczny układ oczyszczania gazu koksowniczego zamyka instalacja usuwania benzolu (rys. 2). Założono, że oczyszczony gaz koksowniczy zawiera mniej niż: 0,03 g/m³ NH₃; 0,5 g/m³ H₂S oraz 3 g/m³ benzolu i praktycznie jest pozbawiony smoły. Zgodnie z powszechnie stosowaną w kraju praktyką założono, że na potrzeby własne koksowni, głównie do opalania baterii, zużywana jest połowa strumienia oczyszczonego gazu (a także gaz odpadowy z instalacji katalitycznego rozkładu amoniaku oraz nadmiarowy gaz obiegowy z instalacji suchego chłodzenia koksu), natomiast reszta oczyszczonego gazu koksowniczego oraz wydzielona uprzednio smoła przeznaczone są do pozyskiwania wodoru. Zawarte w tym strumieniu gazu węglowodory oraz smoła są na wstępie poddawane reformingowi (Jess, Depner 1997; Wünnenberg 1984). Dalsza obróbka gazu jest prowadzona z zastosowaniem technologii opisanych uprzednio przy oczyszczaniu, kondycjonowaniu i wydzielaniu CO₂ i H₂ z gazu pochodzącego ze zgazowania węgla.



Rys. 2. Schemat blokowy układu pozyskiwania wodoru z gazu koksowniczego

Fig. 2. Block diagram of a system for hydrogen acquisition from coke oven gas

7. Wyniki obliczeń procesowych przy pozyskiwaniu wodoru z oczyszczonego gazu koksowniczego i smoły

W oparciu o skład surowca wejściowego – koksowniczej mieszanki węglowej (tab.1) – i założone warunki temperaturowe procesu koksowania, do obliczeń bilansu produktów oraz składu surowego gazu koksowniczego wykorzystano model pirolizy węgla oraz założenia, że proces tworzenia się lotnych produktów pirolizy węgla można opisać układem równoległych reakcji rozkładu dla wszystkich podstawowych produktów końcowych. Końcowe wyniki tych obliczeń zawarte są w tabelach 7 i 8 oraz na rysunku 3.

TABELA 7. Bilans produktów procesu koksowania

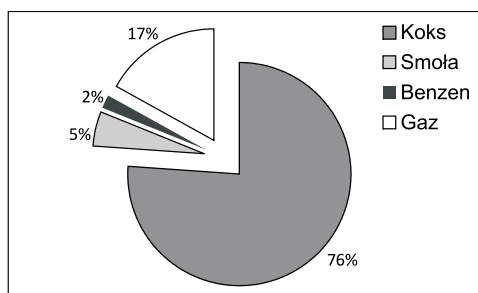
TABLE 7. Products balance of the coking process

Strumień	Wydajność [kg]
Koks	0,756
Gaz suchy	0,106
Para wodna	0,092
Benzen	0,014
Smoła	0,032

TABELA 8. Skład surowego gazu koksowniczego [%]

TABLE 8. Composition of raw coke oven gas [%]

Nazwa oznaczenia	Procent	
	masowy	objętościowy
H ₂	6,0	41,7
CO	4,6	2,3
CH ₄	22,6	19,7
CO ₂	3,1	1,0
C ₂ H ₆	5,6	2,6
H ₂ S	1,4	0,6
NH ₃	2,3	1,9
H ₂ O	36,2	28,0
C ₆ H ₆	4,3	0,8
C ₁₀ H ₈	14,0	1,5



Rys. 3. Rozkład energii w wytworzonych produktach

Fig. 3. Energy distribution in products of coking process

TABELA 9. Wskaźniki zużycia energii elektrycznej i ciepła użytkowego w procesie koksowania węgla

TABLE 9. Electric and heat energy consumption rates in the coking process

	Jedn.	Ilość
Energia elektryczna		
Zużycie ogółem	kW·h/Mg w.s.	74,07
↔ przygotowanie wsadu do procesu koksowania	kW·h/Mg w.s.	5,27
↔ produkcja koksu – baterie koksownicze	kW·h/Mg w.s.	2,36
↔ chłodzenie – Instalacja Suchego Chłodzenia Koksu	kW·h/Mg w.s.	10,29
↔ sortowanie koksu i instalacja odpylania	kW·h/Mg w.s.	12,29
↔ wydział węglpochodnych	kW·h/Mg w.s.	27,98
↔ pozostałe zużycie	kW·h/Mg w.s.	15,88
Produkcja własna – Instalacja Suchego Chłodzenia Koksu	kW·h/Mg w.s.	39,63
Zakup	kW·h/Mg w.s.	34,44
Ciepło użytkowe		
Zużycie ogółem	GJ/Mg w.s.	1,62
↔ przygotowanie wsadu do procesu koksowania	GJ/Mg w.s.	0,01
↔ produkcja koksu – baterie koksownicze	GJ/Mg w.s.	0,05
↔ chłodzenie – Instalacja Suchego Chłodzenia Koksu	GJ/Mg w.s.	0,04
↔ sortowanie koksu i instalacja odpylania	GJ/Mg w.s.	0,02
↔ wydział węglpochodnych	GJ/Mg w.s.	0,56
↔ pozostałe zużycie	GJ/Mg w.s.	0,94
Produkcja własna – Instalacja Suchego Chłodzenia Koksu	GJ/Mg w.s.	1,32
Zakup	GJ/Mg w.s.	0,30

Sumaryczne zużycie energii przez węzły przygotowania i koksowania wsadu oraz chłodzenia i oczyszczania surowego gazu koksowniczego oszacowano na podstawie danych produkcyjnych jednej z największych krajowych koksowni, stosujących suche chłodzenie koksu. Zbiorcze zestawienie zużycia energii, przeliczone na 1 Mg suchego wsadu węglowego podano w tabeli 9.

Obliczenia procesowe ciągu wytwarzania wodoru (począwszy od węzła reformingu) przeprowadzono przyjmując następujące założenia:

✧ do układu reformingu doprowadzany jest nasycony parą wodną oczyszczony gaz koksowniczy o temp. 25°C wraz z całością smoły,

TABELA 10. Wskaźniki zużycia i produkcji dla instalacji wytwarzania wodoru z oczyszczonego gazu koksowniczego i smoły

TABLE 10. Consumption and production rates for hydrogen production from coke oven gas and coal tar

L.p.	Nazwa	Temp. [°C]	Ciśn. [bar]	Wskaźnik 1* [kg/kg gazu]	Wskaźnik 2** [kg/kg H ₂]
Wejście					
1.	Oczyszczony gaz koksowniczy	25,1	1,1	1	4,30
2.	Smoła	25	1,3	0,31	1,34
3.	Para SP (dodatkowa)	250,4	40	0,84	3,61
4.	Powietrze	15	1	3,29	14,14
5.	Woda chłodząca	–	–	177,06	760,9
6.	Uzupełnienie wody kotłowej	25	7,6	0,94	4,03
Wyjście					
1.	Wodór	37,9	31,3	0,23	1
2.	Gaz do opalania baterii	27,1	1,1	0,65	2,79
3.	Gaz resztkowy (ASU)	15,6	1,1	0,41	1,75
4.	Azot (ASU)	28,8	3,9	2,13	9,15
5.	Produkcja pary (NP)	147,8	4,5	0,03	0,11
6.	Ditlenek węgla	67,6	152,7	1,94	8,34
7.	Woda chłodząca	–	–	177,06	760,9
8.	Gaz kwaśny	48,9	2,1	0,05	0,19
9.	Nadmiar wody kotłowej	114,7	4,5	0,01	0,06
10.	Nadmiar wody kotłowej	115,9	41,4	0,02	0,07
11.	Ścieki	44,1	2,4	0,92	3,95

* Wskaźnik odniesiony do 1 kg oczyszczonego gazu koksowniczego (bez smoły)

** Wskaźnik uzysku wodoru z 1 kg poddanego koksowaniu suchego wsadu węglowego wynosi 0,0297 kg

TABELA 11. Wskaźniki zużycia energii elektrycznej dla instalacji wytwarzania wodoru z oczyszczonego gazu koksowniczego i smoły

TABLE 11. Electric energy consumption rates for hydrogen production from coke oven gas and coal tar

L.p.	Nazwa	Moc jednostkowa	
		[kW/kg gazu*]	[kW/kg H ₂ **]
1.	Tlenownia	0,286	1,228
2.	Reforming gazu	0,008	0,036
3.	Tłoczenie gazu	0,075	0,321
5.	Konwersja CO	0,000	0,000
6.	Układ chłodzenia gazu (przed sprężaniem i Selexolem)	0,006	0,025
7.	Sprężanie gazu	0,596	2,561
8.	Usuwanie gazów kwaśnych – Selexol	0,108	0,464
9.	Sprężanie CO ₂	0,114	0,492
Ogółem		1,192	5,126

* Wskaźnik odniesiony do 1 kg oczyszczonego gazu koksowniczego (bez smoły)

** Wskaźnik uzysku wodoru z 1 Mg suchego wsadu węglowego poddanego koksowaniu wynosi 0,0297 Mg

✧ wydzielone w układzie Selexol związki siarki są doprowadzane do instalacji Clausa, wchodzącej w skład ciągu technologicznego koksowni.

Dla ciągu produkcji wodoru (począwszy od węzła reformingu) obliczenia parametrów głównych strumieni procesowych wykonano w symulatorze procesowym ChemCAD v.6.0.2 dla ustalonego stanu procesu technologicznego. Sporządzono także bilans materiałowy oraz energetyczny tego procesu – tabela 10 i 11.

8. Wyznaczenie emisji CO₂ w całym cyklu pozyskiwaniu wodoru z oczyszczonego gazu koksowniczego i smoły

Wskaźniki emisji CO₂ w całym cyklu pozyskiwaniu wodoru z oczyszczonego gazu koksowniczego i smoły, jak też dla poszczególnych ogniw tego cyklu podano, w odniesieniu do 1 Mg wyprodukowanego wodoru oraz w odniesieniu do 1 Mg suchego wsadu węglowego, poddanego procesowi koksowania (tab. 12). W przypadku emisji CO₂ związanej z produkcją, transportem i koksowaniem węgla dokonano jej rozdziału na główne produkty koksowni zgodnie z przedstawionym na rysunku 3 rozkładem energii w tych produktach.

TABELA 12. Wskaźniki emisji CO₂ w procesie wytwarzania wodoru z oczyszczonego gazu koksowniczego i smoły

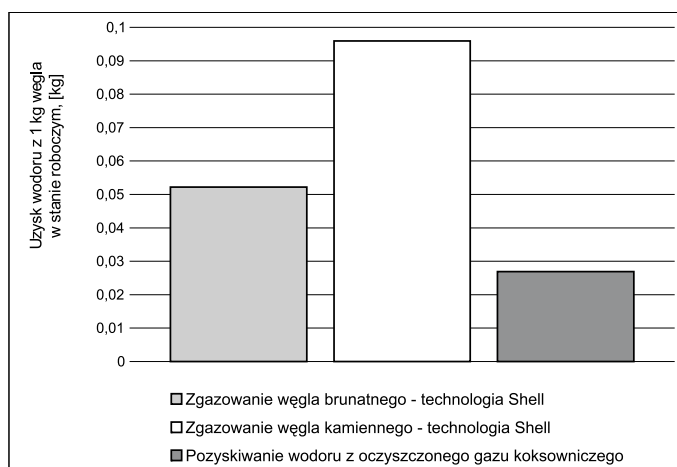
TABLE 12. CO₂ emission rates in the process of hydrogen production from coke oven gas and tar

Wytworzony CO ₂	kg CO ₂ /Mg H ₂	kg CO ₂ /Mg w.s.
Produkcja węgla	435,6	12,9
Transport węgla (na odległość 100 km)	180,8	5,4
Koksowanie	844,2	25,0
↻ opalanie baterii	614,7	18,2
↻ zakup energii elektrycznej	142,9	4,2
↻ zakup energii cieplnej	86,6	2,6
Produkcja wodoru	13 373,90	397,10
↻ tlenownia	1 119,1	33,2
↻ reforming gazu	32,7	1,0
↻ tłoczenie gazu	292,4	8,7
↻ sprężanie gazu	2 334,6	69,3
↻ sprężanie CO ₂	448,1	13,3
↻ Selexol	422,9	12,6
↻ zużycie ciepła (pary wodnej: 4,0 MPa)	364,1	10,8
↻ inne	23,0	0,7
↻ wytworzony CO ₂ w procesie	8 337,00	247,5
Wytworzony CO ₂ w całym ciągu technologicznym	14 834,50	440,4
↻ emisja CO ₂ do atmosfery	6 497,5	192,9
↻ ilość CO ₂ do sekwestracji	8 337,0	247,5

Podsumowanie – porównanie emisji CO₂ związanej w wytwarzaniu wodoru na drodze zgazowania i pirolizy węgla

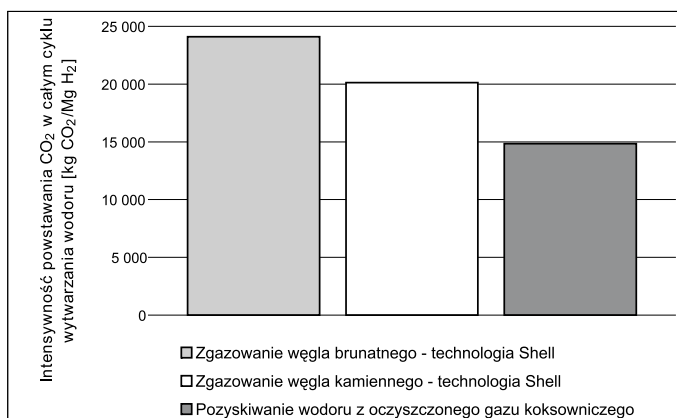
Obiektem analiz były trzy wybrane procesy wytwarzania wodoru z węgla, tj. zgazowanie węgla brunatnego w oparciu o technologię Shell, zgazowanie węgla kamiennego w oparciu o tę samą technologię oraz pozyskiwanie wodoru z oczyszczonego gazu koksowniczego

i smoły. Procesy te charakteryzują się dość wyraźnie zróżnicowaną wielkością uzysku wodoru (rys. 4). Relatywnie niski uzysk w przypadku pozyskiwania wodoru z gazu koksowniczego i smoły wynika z faktu, iż w przypadku koksowni podstawowym produktem jest koks, a ponadto połowa oczyszczonego gazu koksowniczego, stanowiącego surowiec do produkcji wodoru, wykorzystywana jest na potrzeby własne zakładu. Wyższy uzysk wodoru dla zgazowania węgla kamiennego w porównaniu ze zgazowaniem węgla brunatnego wynika przede wszystkim ze znacznie niższej zawartości wilgoci w węglu kamiennym (19%) niż w brunatnym (50%).



Rys. 4. Uzysk wodoru z 1 kg węgla w stanie roboczym dla rozpatrywanych procesów wytwarzania wodoru z węgla [kg H₂/kg węgla]

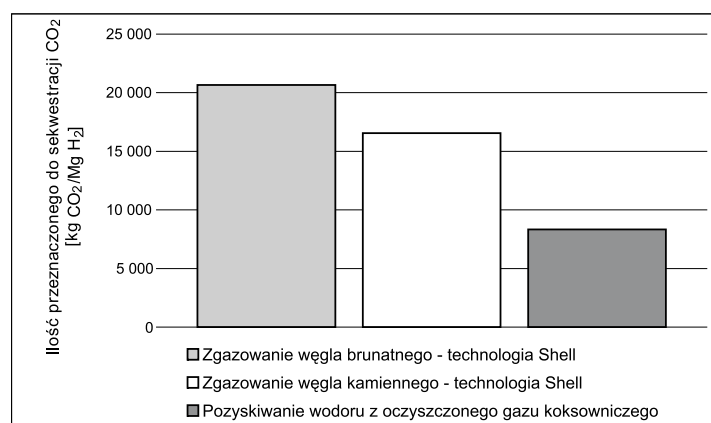
Fig. 4. Hydrogen yield from 1 kg of raw coal for examined processes of hydrogen production from coal [kg of H₂/kg of coal]



Rys. 5. Intensywność ditlenku węgla w całym cyklu wytwarzania wodoru dla rozpatrywanych procesów, [kg CO₂/Mg H₂]

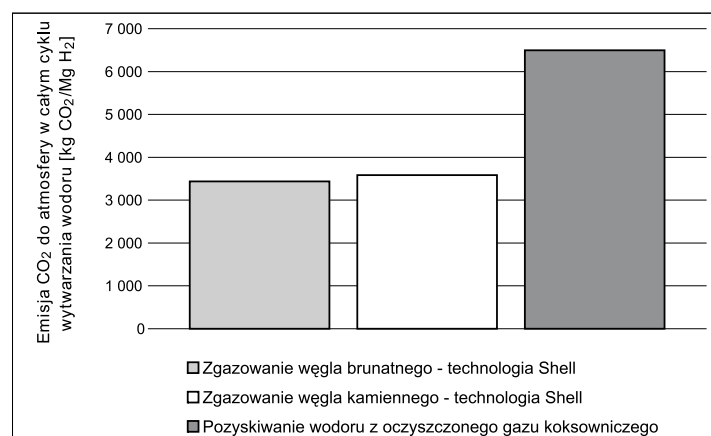
Fig. 5. CO₂ intensity in the entire hydrogen production cycle for the examined processes [kg of CO₂/Mg of H₂]

Intensywność wytwarzania ditlenku węgla przy produkcji wodoru z uwzględnieniem całego cyklu technologicznego począwszy od pozyskania węgla wskazuje, że technologia oparta na wykorzystaniu gazu koksowniczego jest bardzo atrakcyjna. Efektywny wskaźnik wytworzonego ditlenku węgla jest o około 30% niższy od technologii opartej na zgazowaniu węgla brunatnego (rys. 5). Niestety zdecydowana przewaga technologii wykorzystującej gaz koksowniczy może ulec osłabieniu z uwagi na mniejsze ilości ditlenku węgla gotowego do sekwestracji. Wynika to przede wszystkim z emisji ditlenku węgla wraz ze spalinami pochodzącymi z opalania baterii i trudności technologicznych jego separacji. W związku z tym ilość ditlenku węgla, który może być sekwestrowany, jest w tym przypadku ponad dwukrotnie mniejsza niż w przypadku zgazowania węgla brunatnego (rys. 6).



Rys. 6. Ilość ditlenku węgla podlegającego sekwestracji [kg CO₂/Mg H₂]

Fig. 6. CO₂ amount subject to sequestration [kg of CO₂ / Mg of H₂]



Rys. 7. Emisja ditlenku węgla do atmosfery w całym cyklu wytwarzania wodoru dla rozpatrywanych procesów [kg CO₂/Mg H₂]

Fig. 7. CO₂ emission in the entire hydrogen production cycle for the examined processes [kg of CO₂/Mg of H₂]

W konsekwencji zastosowania sekwestracji ditlenku węgla efektywna emisja jednostkowa będzie zatem najwyższa w przypadku technologii pozyskiwania wodoru z gazu koksowniczego (rys. 7). Należy jednak ten wynik traktować ostrożnie z uwagi na uproszczone przyjęcie, że proces sekwestracji jest dostępnym rozwiązaniem. Generalnie kluczowym kryterium oceny technologii jest całkowita ilość wytworzonego ditlenku węgla na jednostkę produktu końcowego. Im mniejszy ładunek CO₂ brutto towarzyszy produkcji wodoru, tym proces – w rozumieniu *Life Cycle Assessment* – jest korzystniejszy, ponieważ minimalizuje niekorzystny wpływ na środowisko.

Publikacja powstała w ramach projektu: N N524 2088 33

Literatura

- [1] CHIESA P., CONSONNI S., KREUTZ R., WILLIAMS R., 2005 – Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part B: Economic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, t. 30, s. 769–784.
- [2] Gasification Database (9/2007) DOE, NETL; dostępny: www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/database/database.html.
- [3] JESS A., DEPNER H., 1997 – Thermische und katalytische Aufbereitung von Rohgasen der Vergasung und Verkokung fester Brennstoffe. *Chemie Ingenieur Technik*, n. 69, s. 970–973.
- [4] KARCZ A., BURMISTRZ P., STRUGAŁA A., 2009 – Oszacowanie emisji CO₂ związanej z wydobyciem, wzbogacaniem i transportem węgla – potencjalnych surowców dla procesów wytwarzania wodoru. *Polityka Energetyczna*. t. 12, z. 1, s. 93–109.
- [5] KARCZ A., SOBOLEWSKI A., STOMPEL Z., 2006 – Perspektywy zagospodarowania gazu koksowniczego i przerobu węglowodnorodnych. *Karbo* t. 51 (wyd. specjalne), s. 38–44.
- [6] KARCZ A., TRAMER A., 2003 – Wykorzystanie gazu koksowniczego w syntezie chemicznej. [W:] *Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy*. Red. M. Ściążko i H. Zieliński, Wyd. IChPWQ i IGSMiE PAN, Zabrze-Kraków, s. 125–144.
- [7] SEATAC: Guidelines for Life Cycle Assessment – A Code of Practice; Wyd. SEATAC – Brochure, Brussels 1993.
- [8] Shell Gasifier IGCC Base Cases, 1988 – PED-IGCC-98-002.
- [9] ŚCIAŻKO M., 2007 – Nowe szanse technologii węglowych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 23, z. specj. 3, s. 221–233.
- [10] TRAMER A., ŚCIAŻKO M., KARCZ A., 2005 – Techniczne aspekty wykorzystania gazu koksowniczego do pozyskania wodoru. *Przemysł chemiczny* t. 84 (11), s. 815–820.
- [11] Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context; STOA Workshop; The Future of European Long Distance Transport EP 28/03/2007; A Joint Study by EUCAR/Joint Research Centre Of the European Commission/CONCAWE.
- [12] WÜNNENBERG W., 1984 – Umsetzung von ungereinigtem Koksofengas im Schwingrohr. *Glückauf*. n. 120, s. 557–559.

Aleksander KARCZ, Tomasz CHMIELNIAK, Marek ŚCIAŻKO, Andrzej STRUGAŁA

Comparison of CO₂ emission from hydrogen production by coal gasification and coal pyrolysis

Abstract

Either production of hydrogen by coal gasification or from coke oven gas and coal tar is, potentially, very important in Polish conditions. However, in respect of our commitment to reduce the undesired effects of climate changes, it is important to establish the impact of the above-mentioned processes as well as coal quality on the amount of CO₂ produced and emitted to the atmosphere in the entire hydrogen production cycle involving coal mining, mechanical processing, transport to gasification plant or coke plant, coal gasification/pyrolysis technology, as well as raw gas cleaning and conversion.

Three selected processes of hydrogen production from coal were analyzed, i.e. brown coal gasification by means of the industrially tested technology of Shell, hard coal gasification by means of the same technology as well as hydrogen obtained from coke oven gas and coal tar. For these three processes, hydrogen yield, accompanied CO₂ intensity rate and potential emission to the atmosphere and the amount of CO₂ requiring sequestration were determined. On account of the hydrogen yield, hard coal gasification proved to be most beneficial (84.6 kg of H₂ from 1 Mg of raw coal). However hydrogen production from coke oven gas proved to be most beneficial in terms of total CO₂ intensity amounting to 14.8 kg/kg H₂. Brown and hard coal gasification were found to be advantageous from the point of potential CO₂ emission (respectively 3.58 and 3.44 kg of CO₂ per 1 kg of hydrogen produced) upon application of sequestration.

KEY WORDS: hard coal, brown coal, coal gasification, coal pyrolysis, hydrogen, CO₂ emission

