

MIECZYŚLAW ŻYŁA*, KRYSZYNA KREINER**

Wykorzystanie energii ze złóż naturalnych paliw węglowych

Słowa kluczowe

Paliwa gazowe, wodór, metan, reforming, konwersja, metoda PSA

Streszczenie

W pracy omówiono w zarysie metody otrzymywania wodoru w procesie zgazowania węgla w atmosferze tlenu i pary wodnej oraz procesach reformingu metanu w obecności pary wodnej. Zwrócono również uwagę na stosowanie metody odzysku cennych paliw gazowych: H_2 i CH_4 z gazów poprodukcyjnych uzyskiwanych w rafineriach i koksowniach. W złożach węgla kamiennego wodór występuje w śladowych ilościach, nie zawsze wykrywalnych metodą chromatografii gazowej. Natomiast występujący w niektórych złożach węglowych metan może być interesującym źródłem wodoru.

Wprowadzenie

Rozwój komunikacji samochodowej i lotniczej oraz nowoczesnego przemysłu paliwowego, przy równoczesnym zmniejszaniu się zasobów surowców energetycznych, prowadzi do szerokich dyskusji naukowców z tych dziedzin, jak również ekonomistów, nad wykorzystaniem aktualnych zasobów surowców energetycznych w sposób jak najbardziej wydajny, a zarazem ekologiczny. Powszechnie znane przepisy, nakładające obowiązek ograniczenia emisji gazów szkodliwych dla człowieka, jak i całej przyrody oraz budowli, szczególnie tych zabytkowych, a także urządzeń technicznych, pobudziły wysiłki naukowe pewnych doświadczalnych ośrodków badawczych w kierunku zmiany nośników energii na takie, które w procesie spalania nie wydzielają szkodliwych gazów. Stąd powstała koncepcja

* Prof. dr hab., ** Dr, Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

zastąpienia szeregu dotychczas stosowanych paliw jednym paliwem gazowym, charakteryzującym się wydzielaniem dużej ilości energii podczas spalania. Za takie paliwo został uznany gazowy wodór, który określono mianem „paliwa XXI wieku”. Fakt ten skutkował licznymi opracowaniami naukowymi w tym zakresie, a w wielu wypadkach wybudowaniem nowoczesnych laboratoriów przeznaczonych do przetwarzania dotychczasowych węglowych źródeł energii na paliwo wodorowe. W licznym opracowaniach naukowych można wyróżnić opracowania dotyczące: a) otrzymania wolnego wodoru, b) odzyskiwania czystego wodoru z gazów poprodukcyjnych, c) nowoczesnego zagospodarowania związków o dużym znaczeniu energetycznym, znajdujących się w gazie koksoowniczym, oraz d) możliwości zagospodarowania gazów energetycznych znajdujących się w pokładach węgla kamiennego.

1. Zasoby energetyczne

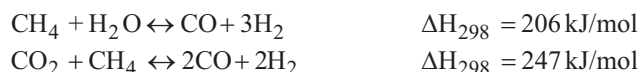
Wodór jest podstawowym pierwiastkiem związków występujących w gazie ziemnym, ropie naftowej oraz w węglach: brunatnym i kamiennym. Przyjmuje się, że około 80% energii w skali światowej uzyskuje się z paliw węglowych. Jest to niemal 12-krotnie więcej od ilości energii, którą uzyskuje się w elektrowniach jądrowych. Zasadniczą uciążliwością związaną z wykorzystywaniem paliw węglowych dla celów energetycznych jest wydzielanie się w procesach spalania dużych ilości ditlenku węgla, prowadzące do tworzenia się dziur w warstwie ozonowej. Dla przeciwdziałania temu zjawisku wprowadzono ograniczenia w emisji CO₂ do atmosfery. Rozważania metod uzyskiwania przyszłościowego paliwa, to jest wodoru, muszą preferować metody, w których tworzenie się ditlenku węgla jest jak najmniejsze. Z danych zawartych w pracy (Srogi 2000) wynika, iż procesy oparte na zgazowaniu węgla kamiennego za pomocą pary wodnej i tlenu mogą prowadzić do wydzielania się wodoru. Należy jednak zwrócić uwagę na efekt cieplny tych procesów:



Procesy oparte na zgazowaniu węgla za pomocą pary wodnej i tlenu należą do najważniejszych technicznych procesów wytwarzania wolnego wodoru (Srogi 2000).

Dalsze metody uzyskiwania wodoru to procesy reformingu parowego gazu ziemnego, głównie metanu. Metody te stosowane są już od około 70 lat (Molenda 1997). Analiza reakcji prowadzących do uzyskania wolnego wodoru i CO₂ (Molenda 1997) z zastosowaniem różnych surowców energetycznych, wskazuje, że najlepszym „dawcą” wodoru jest metan. Stosowany w praktyce reforming parowy metanu pozwala uzyskać wodór i ditlenek węgla w stosunku molowym 4:1. Niższe wartości stosunku molowego H₂/CO₂, wynoszące 3, charakteryzują reforming ropy naftowej i metanolu. Następnie, nieco gorszą wartość równą 2,5 obserwuje się w przypadku reformingu węgla kamiennego.

W praktyce przemysłowej duże uznanie znajduje reforming metanu w reakcji z parą wodną i ditlenkiem węgla. Z przebiegu procesu chemicznego wynika konieczność dostarczenia w tym celu dużej ilości ciepła:



Podane powyżej procesy prowadzące do uzyskania dużych ilości wodoru są chętnie stosowane w Zakładach Azotowych w Kędzierzynie, pomimo konieczności dostarczania znacznej ilości energii cieplnej do układu. Jednakże metody te nie są w stanie zaspokoić prognozowanego zapotrzebowania na paliwo wodorowe. Być może wprowadzenie napędu wodorowego w samochodach w postaci wodorków metali, np. MgH_2 lub LaNi_5H_6 (Bielański 2004), które pod wpływem niewielkiej ilości ciepła ulegają procesowi rozkładu z wydzielaniem wolnego wodoru, przyczynią się do pewnego złagodzenia deficytu paliwa wodorowego. Zużyte wodorki metali można w prosty sposób regenerować, wprowadzając do nich czysty wodór. Prawdopodobnie, pomimo pewnych kłopotów w stosowaniu w praktyce, paliwem dla komunikacji lotniczej stanie się ciekły wodór (Bielański 2004). Odnotowuje się również wstępne wyniki w aspekcie komercjalizacji produkcji wodoru, czego przykładem może być firma Hydrogenics, wytwarzająca wodór w procesie unowocześnionej elektrolizy wody. W tej metodzie ogniwa wodorowe generują energię elektryczną, przy czym, z punktu widzenia odbiorcy, cena produkowanej energii jest przystępna (Waligórska, Łaniecki 2005). Na uwagę zasługują też szybko rozwijające się metody biotechnologicznych procesów produkcji wodoru (Waligórska, Łaniecki 2005). Przyszłościowe metody, głównie fermentacyjne, wykorzystujące organiczne odpady oraz biofotoliza, w której wodór produkowany jest w wyniku fotosyntetycznego rozkładu wody (Waligórska, Łaniecki 2005; Urbaniec, Grabarczyk 2005) są również opracowaniami interesującymi. Współczesne metody produkcji wodoru wyczerpująco podano w pracy (Surgala 2006).

2. Metody odzysku wodoru i metanu z gazów poprodukcyjnych

W Polsce od szeregu lat prowadzone są prace dotyczące odzysku paliw gazowych, występujących w znaczącym stężeniu w gazach poprodukcyjnych. Szczególnie dużym uznaniem cieszą się prace prowadzone w PKN Orlen w Płocku, Zakładach Azotowych w Kędzierzynie oraz w zakładach koksowniczych o wyraźnie zaawansowanej inżynierii chemicznej.

W przypadku rafinerii PKN Orlen znaczne ilości wodoru znajdują się w gazach poprodukcyjnych powstałych w procesie otrzymywania paliw lekkich z wyższych węglowodorów metodą hydrokrakingu oraz w procesie hydroodsiarczania i rafinacji olejów surowych (Gardziński, Molenda 2005). Wstępnie oczyszczony gaz, zawierający od 20 do około 80% wodoru i prawie 20% metanu kierowany jest do aparatury adsorpcyjnej, gdzie zachodzi

proces zwany popularnie PSA (*Pressure Swing Adsorption*). Jest to sorpcyjna metoda wzbogacania gazów, w której adsorbentory wypełnione są węglem aktywnym, silikazalem, aktywnym tlenkiem glinu oraz tzw. sitami molekularnymi o zróżnicowanych właściwościach. Adsorber w całości jest wypełniony blisko trzema tonami różnych adsorbentów o odpowiednio dobranych właściwościach sorpcyjnych. W układzie pracuje 10 adsorberów o określonym w danym przedziale czasu zadaniu. Adsorbentory w adsorberze zmieniane są co 10 lat, jednakże co 2 lata są regenerowane strumieniem czystego wodoru. Produktem końcowym jest wodór o bardzo wysokiej czystości (99,7%). Minimalne zanieczyszczenia stanowią: 0,3% CH₄ oraz śladowe ilości CO₂ i CO. W metodzie tej obok bardzo czystego wodoru otrzymuje się również gaz opałowy o składzie: 81,5% CH₄, 8,5% H₂, 9,7% C₂H₆ oraz 0,3% C₃H₈. Metodą PSA odzyskuje się rocznie około 70 tys. ton wodoru (99,7-procentowego) i około 30 tys. ton gazu opałowego. W metodzie PSA ważne są następujące czynniki: odpowiedni dobór adsorbentów, określenie czasu procesu sorpcji, natężenie strumienia dopływającego surowego gazu oraz rozmiary cząsteczek poszczególnych składników surowego gazu. W rafinerii PKN Orlen odzyskany wodór i gaz opałowy wykorzystywany jest do bieżącej produkcji.

W Zakładach Azotowych Kędzierzyn wodór, potrzebny do produkcji amoniaku, uzyskuje się w wyniku półspalania metanu zawartego w gazie ziemnym i w procesie reformingu metanu w atmosferze pary wodnej (Grzybek, Grochowski 2005). Konieczną w reakcji reformingu wysoką temperaturę uzyskuje się dzięki wcześniej przeprowadzanej reakcji półspalania metanu. Otrzymany w wyniku reformingu gaz zawiera: 66,9% H₂, 18,8% CO, 12% CO₂, 0,6% CH₄ i 1,7% N₂. Potrzebny do produkcji amoniaku wodór musi odznaczać się wysokim stopniem czystości. Szczególnie niepożądanymi zanieczyszczeniami są tlenek i ditlenek węgla, które jednakże można bardzo dokładnie usunąć metodą PSA, zapewniając odpowiedni dobór sit molekularnych (Paderewski 1999), względnie metodą chemiczną. Stosowany do produkcji amoniaku gaz zawiera od 99 do 100% wodoru. W Zakładach Azotowych w Kędzierzynie produkcja wodoru pokrywa nie tylko własne zapotrzebowanie, lecz wodór kierowany jest także do innych zakładów przemysłowych.

3. Nowe perspektywy wykorzystania gazu koksowniczego

Od dawna podstawowymi produktami przemysłu koksowniczego są koks, gaz koksowniczy oraz smoła pogazowa. Z punktu widzenia zapotrzebowania gospodarczego i równocześnie aspektu ekonomicznego największą wartość rynkową posiada koks, który jest podstawowym reductorem w przemyśle metalurgicznym. Natomiast gaz koksowniczy o znacznej zawartości wodoru, metanu i tlenku węgla był produktem niedocenionym, chociaż składniki palne tj. H₂, CH₄ i CO sumarycznie stanowią ponad 65% wszystkich produktów gazowych. Z chwilą wycofania gazu koksowniczego z instalacji miejskich znaczenie tego gazu znacznie zmalało. Obecnie, jak podają dane literaturowe (Karcz i in. 2006), połowę ilości surowego gazu koksowniczego zużywa się do ogrzewania własnych baterii koksowniczych, następnie pewna część jest przekazywana innym zakładom, a około 20% poddaje

się utylizacji. Obecnie nadmiarowy gaz wykorzystuje się do nagrzewania kotłów energetycznych oraz do napędzania silników elektrycznych. W krajach, które cechuje nowoczesny przemysł przy koksowniach buduje się elektrownie zasilane gazem koksowniczym, wytwarzające prąd o mocy kilku tysięcy kW. Do zasilania silników stosowany jest gaz o wysokiej wartości opałowej dochodzącej do $17,6 \text{ MJ/m}^3$ (Karcz i in. 2006). Warunkiem stosowania gazu koksowniczego jest dokładne jego odsiarczenie i usunięcie naftalenu.

Wartość procentowego udziału wodoru w gazie koksowniczym stwarza przesłanki do wyodrębnienia go na skalę przemysłową (Tramer i in. 2005; Karcz, Tramer 2003). Takie próby wyselekcjonowania wodoru przeprowadzone zostały trzema metodami: a) niskotemperaturowego rozfrakcjonowania, b) membranową oraz c) metodą PSA. Porównanie efektów zastosowania wymienionych metod wypadło na korzyść metody adsorpcji zmiennościowej (PSA).

Jak wiadomo, gaz koksowniczy znalazł również zastosowanie jako surowiec do produkcji paliw silnikowych otrzymywanych metodą Fischera-Tropscha. Stanowi on, w zastępstwie koksu, doskonały reduktor tlenków metali (Karcz i in. 2006). Inną możliwością wykorzystania surowego gazu koksowniczego jest konwersja zawartych w nim węglowodorów. Proces ten może być prowadzony na złożu gorącego koksu (1400°C) lub w reakcji półspalania z użyciem katalizatora w temperaturze $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. Dopracowanie metod rozdzielania składników gazowych spowoduje w przyszłości, że gaz koksowniczy stanie się cennym surowcem paliwowym do uzyskiwania paliwa XXI wieku tj. wodoru. Należy przy tym podkreślić wagę metody PSA i badania, których celem jest określanie właściwości adsorbentów stosowanych w tej metodzie.

4. Wodór w złożach węgla kamiennego

Już w 1975 roku autorzy pracy (Street i in. 1975) zwrócili uwagę na wydzielanie się wodoru podczas rozdrabniania węgla kamiennego przeznaczonego do spalania w elektrowniach. W owych czasach nie oznaczano ilości wodoru wydzielającego się w procesie mielenia, ale zachowywano ostrożność, mając na uwadze zagrożenie wybuchem. Nie określono źródła powstającego wodoru, przypuszczano jednak, że jest to wodór uprzednio zaadsorbowany, który w procesie mielenia, pod wpływem podwyższonej temperatury, ulega desorpcji. Dalsze obserwacje pozwoliły stwierdzić, że wzrost temperatury ma wyraźny wpływ na ilość wydzielającego się wodoru. Pierwsze ilości emitowanego wodoru były zauważalne już w temperaturze 90°C . Poczynając od temperatury 100°C ilość wydzielanego wodoru wyraźnie wzrastała. Opracowano teorie powstawania wodoru w złożach węgla, zakładając reakcję nagrzanego węgla z wodą, mianowicie: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$.

Przyjmowano również możliwość rozkładu węglowodorów występujących w węglu kamiennym, opisując ten proces reakcją: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2$. Wykazano obecność wodoru w powietrzu kopalnianym, a w otamowanych (tj. zamkniętych) obszarach kopalni zawartość wodoru w powietrzu kopalnianym dochodziła do 6, a nawet 10 procent.

Zagadnieniem wodoru w złożach węgla żywo zainteresowali się Samuel L. Grossman i współpracownicy (Grossman i in. 1993; Davidi i in. 1995; Grossman i in. 1994), którzy na podstawie wielu doświadczeń wykazali iż głównym źródłem wodoru są towarzyszące reakcjom utleniania węgla zjawiska desorpcji wcześniej zaadsorbowanego wodoru, jak również reakcja: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ z udziałem katalizatora w temperaturze 80°C. Istnieje również duże prawdopodobieństwo powstawania wolnego wodoru na drodze eliminacji tlenowych grup zawierających wodór, które mogą się przekształcić w aldehyd mrówkowy.

W Polsce prace prowadzone przez S.L. Grossmana rozwinęła A. Marzec (Czajkowska, Marzec 2001), która przeprowadziła badania wydzielania się wodoru z polskich węgla kamiennych. Próbkę węgla ogrzewano w atmosferze azotu i tlenu w temperaturach 50 i 95°C. Węgiel ogrzewany w atmosferze azotu w temperaturze 50 i 95°C nie wydzieliał nawet śladowych ilości wodoru. Wydzielanie wodoru z węgla ogrzewanego w atmosferze tlenu stwierdzono tylko w przypadku ogrzania do temperatury 95°C. W pracy również wykazano doświadczalnie, że na powierzchni węgla kamiennych powstają karboksytlenki, których ilość zależna jest od stopnia metamorfizmu węgla. Karboksytlenki w odpowiednich warunkach fizykochemicznych mogą przekształcać się w aldehyd mrówkowy. Najbardziej prawdopodobnym procesem tworzenia się wodoru jest rozpad aldehydu mrówkowego pod wpływem tlenu z powietrza (przy katalitycznym działaniu węgla pierwiastkowego), zgodnie z reakcją: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$.

Analiza próbek gazów pobranych z polskich kopalń nie wykazuje obecności w nich wodoru. Nawet zakładając obecność śladowych ilości wodoru w kopalniach węgla kamiennego odzyskiwanie tego wodoru byłoby całkowicie nieopłacalne. W odwiertach wykonanych w pokładach węgla wysokouwęglonych stwierdzono natomiast około 50-procentowy udział metanu w analizowanym powietrzu. Wyodrębnienie tego metanu metodą PSA może być w pełni opłacalne. Metan następnie mógłby posłużyć do uzyskania znacznych ilości wodoru.

Podsumowanie

Z zebranych informacji dotyczących źródeł i metod pozyskiwania paliw, mogących zapewnić w przyszłości bezpieczeństwo energetyczne, dużą wagę należy przyłożyć do metod uzyskiwania paliwa przyszłości, jakim jest wodór. Istnieje szereg istotnych ograniczeń w możliwości stosowania wodoru w pojazdach samochodowych, które wynikają z bardzo niskiej temperatury ciekłego wodoru (Marzec 2007), jednak można żywić nadzieję, że w przyszłości zostaną opanowane. Należy również docenić osiągnięcia w zakresie inżynierii chemicznej, które spowodowały istotny postęp odnośnie wyodrębniania wodoru oraz metanu i innych niższych węglowodorów z gazów poprodukcyjnych. Niezbędne są zatem wysiłki w celu dalszego rozwinięcia nowoczesnej inżynierii chemicznej z uwzględnieniem zagadnienia sit molekularnych. Nie bez znaczenia są prace dotyczące wykorzystania

biomasy do produkcji paliw, a szczególnie metody fermentacyjne prowadzące do uzyskania paliwa alkoholowego. Odnotować należy znaczne osiągnięcia, zarówno w produkcji, jak i zastosowaniach mikroporowatych adsorbentów węglowych i nieorganicznych wykorzystywanych do wyodrębnienia i otrzymywania bardzo czystych paliw gazowych.

Autorzy tej pracy odnoszą wrażenie, że przez najbliższe 30–40 lat głównymi źródłami energii będą: węgiel kamienny, ropa naftowa i gaz ziemny, a szczególnie zawarty w nim metan. Również duże perspektywy związane są z energią jądrową i energią wód geotermalnych. Ważnym zagadnieniem jest wykorzystanie wodoru z elektrolizy wody, pod warunkiem zastosowania w procesie nagrzanej wody z elektrowni jądrowych. Bardzo obiecujące wyniki może również dać współpraca energochemii z fizyką jądrową odnośnie produkcji wodoru w znacznych ilościach (Taczanowski 2007).

Praca została wykonana w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.210.117.

LITERATURA

- Biełański A., 2004 – Podstawy chemii nieorganicznej. Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Czajkowska S., Marzec A., 2001 – Generacja wodoru w czasie atmosferycznego utleniania węgla, pochodzących z polskich kopalń. *Karbo*, 12, s. 422–424.
- Davidi Sh., Grossman S.L., Cohen H., 1995 – Organic volatiles emission accompanying the low temperature atmospheric storage of bituminous coal. *Fuel*, 74, p. 1357.
- Gardziński W., Molenda J., 2005 – Źródła i wykorzystanie wodoru w rafineriach ropy naftowej. *Przemysł chemiczny*, 84(11), s. 825.
- Grzybek R., Grochowski L., 2005 – Wodór w Zakładach Azotowych Kędzierzyn S.A. *Przemysł chemiczny*, 84(11), s. 820.
- Grossman S.L., Davidi Sh., Cohen H., 1993 – Molecular hydrogen evolution as a consequence of atmospheric oxidation of coal. *Fuel*, 72, p. 193.
- Grossman S.L., Davidi Sh., Cohen H., 1994 – Emission of toxic and fire hazardous gases from open air coal stockpiles. *Fuel*, 73, p. 1184.
- Karcz A., Tramer A., 2003 – Wykorzystanie gazu koksowniczego w syntezie chemicznej. IChPW, IGSMiE PAN, Zabrze–Kraków, s. 125.
- Karcz A., Sobolewski A., Stempel Z., 2006 – Perspektywy zagospodarowania gazu koksowniczego i przerobu węglowodnorodnych. *Karbo*, Wyd. specjalne, s. 38.
- Kuczepa K., Grabowska A., Prokop J., Lipkowski W., 2006 – Perspektywy zastosowania biotechnologicznych metod produkcji wodoru. *Przemysł chemiczny* 84, (11), s. 853.
- Marzec A., 2007 – Energetyka wodorowa – co to oznacza dla roli węgla? *Karbo*, 2, s. 109–111.
- Molenda J., 1997 – Gaz ziemny. Paliwo i surowiec. Warszawa, WNT.
- Paderewski M., 1999 – Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. Warszawa, WNT.
- Srogi K., 2000 – Wodór paliwo przyszłości. *Karbo*, 2, s. 65–76.
- Street P.J., Smalley J., Cunningham A.T.S., 1975 – Hydrogen as an indicator of the spontaneous combustion of coal. *Journal of the Institute of Fuel*, p. 146–152.
- Surgała J., 2006 – Obecne i perspektywiczne metody otrzymywania wodoru. *Przemysł chemiczny*, 85(8–9), s. 661.
- Taczanowski S., 2007 – Symbioza węgla z energią jądrową. *Karbo*, 2, s.116–119.
- Tramer A., Ściężko M., Karcz A., 2005 – Techniczne aspekty wykorzystania gazu koksowniczego do pozyskania wodoru. *Przemysł chemiczny*, 84(11), s. 815.

Urbaniec K., Grabarczyk R., 2005 – Kierunki badań nad wykorzystaniem biomasy do otrzymywania wodoru. *Przemysł chemiczny*, 84 (11), s. 836.

Waligórska M., Łaniecki M., 2005 – Biomasa źródłem wodoru. *Przemysł chemiczny*, 84(5), s. 297.

MIECZYSLAW ŻYLA, KRYSZYNA KREINER

UTILIZATION OF ENERGY FROM THE COAL BEDS

Key words

Gas fuel, hydrogen, methane, reforming, conversion processes, PSA method

Abstract

Hydrogen production during gasification of coal in oxygen and steam, as well as reforming process of methane in steam was discussed. The attention was also paid to the method of recovery of valuable gas fuels (H_2 , CH_4) from gases obtained during refinery and coking plant processes. On the hand, hydrogen is present in coal beds in very small amounts usually not detected by gas chromatography, while the concentration of methane in several coal beds may be an interesting hydrogen source.