



ALPE ADRIA GREEN, mednarodno društvo za varstvo okolja in narave
Cesta Franceta Prešerna 26
4270 Jesenice
tel.: 051 - 311- 450
e pošta: info@alpeadriagreen.com

PREDNOST PROCESA UPLINJANJA PRI TERMIČNI OBDELAVI TRDNIH ODPADKOV END-OF-WASTE TEHNOLOGIJA

POVZETEK

Gorljivi del odpadkov in odpadna biomasa predstavlja velik potencialni vir ogljika, ki ga spričo neustreznih tehnoloških rešitev nerentabilno kurimo, v veliki večini pa na neprimeren način odlagamo ali prepuščamo trohnenju in gnitju. Na globalni ravni vsak dan proizvedemo 5,4 MIO t odpadkov, pri čemer se je ta količina zaradi zdravstvene krize še povečala. Pri tem se je v preteklosti tudi rešitev s sežigalnici odpadkov izkazala kot neustrezna, saj v procesu nastajajo strupene spojine, kot so dioksini in furani. Prav sežigalnice odpadkov¹ so se pokazale kot največji onesnaževalec zraka s strupenimi oziroma zdravju zelo škodljivimi spojinami in po tem spoznanju v osemdesetih letih prejšnjega stoletja so se začele opuščati oziroma opremljati s kompleksnimi sistemi za čiščenje dimnih plinov. Največji problem predstavlja klor, ki je prisoten v sestavljenih materialih kot je PVC plastika, razni dodatki, barva, razkužila in čistila. Te materiale je nemogoče izločiti s postopki predelave in sortiranja odpadkov, zato se pri njihovem sežiganju v dimne pline sproščajo spojine z vsebnostjo klora, ki še v dimniku na koncu linije povzročajo t.i. »de nuovo« sintezo dioksinov in furanov.

Od sežiganja odpadkov bi bilo primerneje uporabiti proces uplinjanja, ki že sam po sebi vzpostavlja procesne pogoje, ki onemogočajo tvorjenje dioksinov in furanov, hkrati pa omogoča kroženje snovi. Vendar pa je tudi v primeru uplinjanja potrebno razviti inovativne rešitve optimalnega oziroma ekonomsko in energijsko vzdržnega procesa. Kar nekaj na trgu dostopnih rešitev uplinjanja je le delno usreznih oz. zavajajočih. V nasprotju s temi, inovativni proces uplinjanja s poudarjenimi katrani rešuje poglobitni problem te tehnologije – pojav katranov, hkrati s tem pa tudi prisotnost neželenih elementov v

¹ Posebno opozorilo: ta članek se nanaša na proces sežiganja odpadkov in se ne dotika procesnih pogojev pri sosežigu, ki lahko spričo drugih dejavnikov pripeljejo do drugačnih končnih rezultatov.

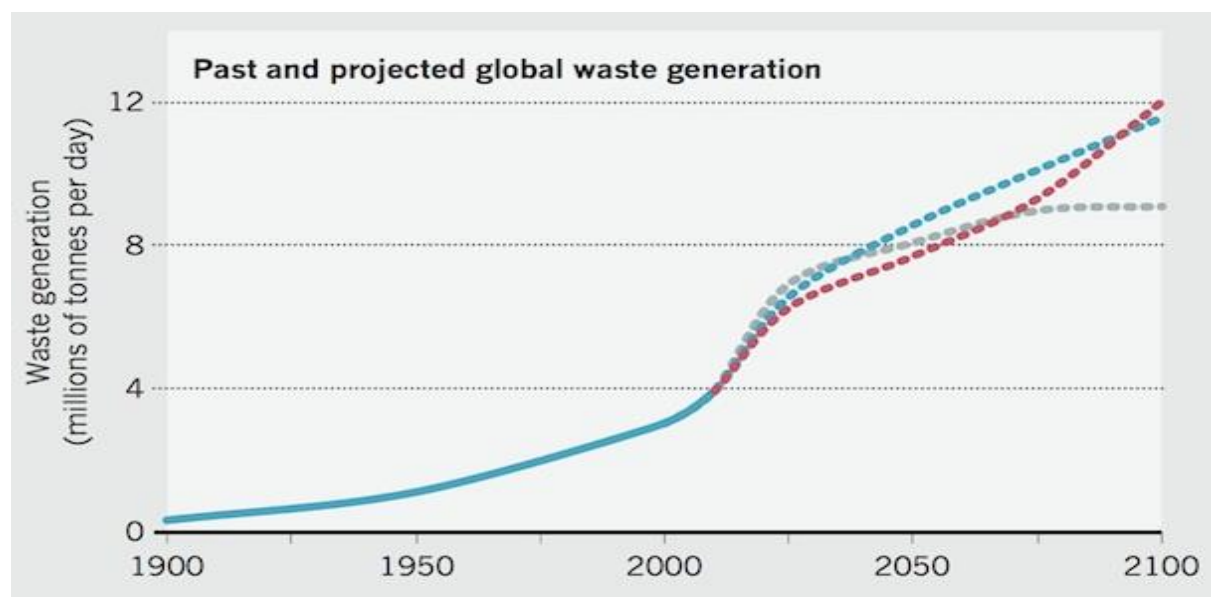
materialu za uplinjanje, to sta klor in žveplo. S to inovativno tehnologijo je mogoče proizvajati čist sintezni plin iz heterogenih odpadkov in odpadne biomase brez, da bi bilo te materiale potrebno posebej pripravljati, ločevati ali čistiti. Takšna inovativna tehnologija lahko edina zagotovi resnično krožno gospodarstvo tudi z ogljikovimi materiali in odpadno biomaso. S tem bi samo v Sloveniji lahko nadomestili znaten del ogljika iz fosilnih virov, ter tudi proizvedli zadostne količine sintetičnega metana, kakor je to predvideno v Celovitem nacionalnem energetske in podnebne načrtu Republike Slovenije (NEPN)ⁱ.

UVOD

Upravljanje trdnih odpadkov ne bi smelo biti samo vprašanje, kako zmanjšati njihov obseg, ter jih odstraniti na neškodljiv način ampak kako trdne odpadke najučinkoviteje ponovno uporabiti. . Odpadki, ki so predmet te študije (gre za gorljivi del trdnih odpadkov in odpadne biomase – v nadaljevanju: ogljikovi materiali) bi morali namreč predstavljati pomemben vir ogljika in vodika, katerega smo doslej spričo procesnih težav pri njihovi predelavi zanemarjali. Problem je v dejstvu, da velika večina stvari in snovi iz ogljikovih materialov, skozi predelavo in uporabo postane kompleksna oziroma jih sestavljajo najrazličnejše vrste materialov in snovi. Takoj, ko nek snovni tok materiala ne more biti več homogen, pa večina poznanih procesov predelave odpove.

Krožno gospodarstvo z ogljikovimi materiali dejansko še ni zaživelo. Javnost je sicer prepričana, da z obstoječimi reciklažnimi postopki obvladujemo že kar precejšen del odpadkov, kot je na primer »reciklaža« starega papirja. Vendar gre tudi v tem primeru zgolj za podaljšano življenjsko dobo, saj naravno celulozno vlakno vzdrži le 10 ciklov, nato pa ga reciklažni postopek izloči kot neuporaben odpadek (t.i. pulpa oziroma papirniški mulj). Če bi bili s pojmi dosledni, pri konvencionalnih reciklažnih postopkih ne bi smeli govoriti o reciklaži, temveč zgolj o podaljšani življenjski dobi – če pojem »pravareciklaža« razumemo kot dejansko kroženje materiala, kot je prikazano v naslednjem zapisu:

IZDELEK > ODPADEK > IZVORNA SUROVINA > IZDELEK



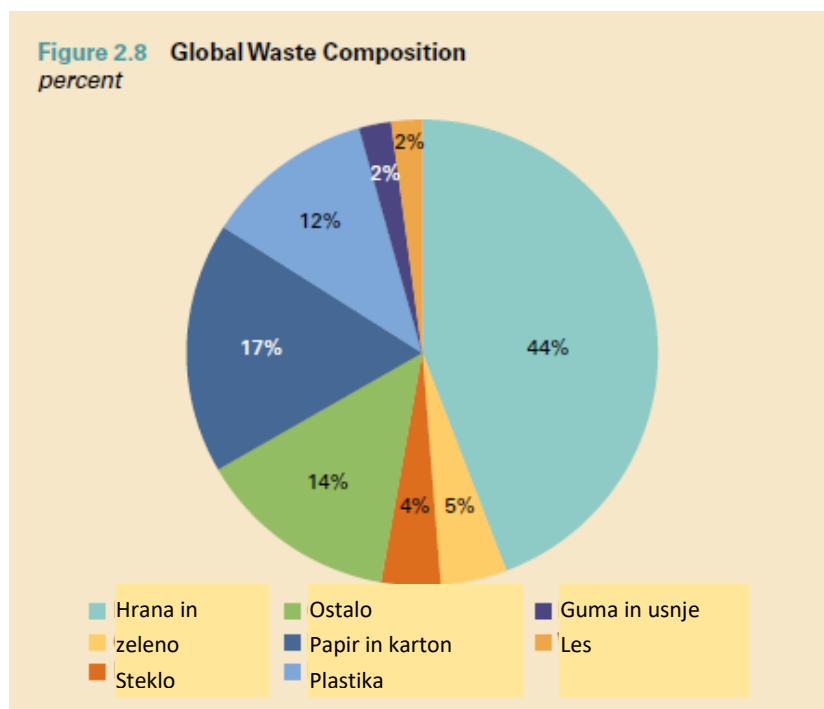
Slika 1, Generacija odpadkov v prejšnjem stoletju in projekcija za to stoletje (v tonah na dan)

Kakor vedno, se problemi tudi na področju odpadkov stopnjujejo z naraščanjem standarda in števila prebivalcev. V 20. stoletju je količina odpadkovⁱⁱ začela drastično povečevati in danes jih proizvedemo že 5,4 MIO ton na dan oziroma že čez 2 MRD t odpadkov na leto, kakor je to prikazano na sliki 1ⁱⁱⁱ. Pri tem izgleda, da so prizadevanja za zmanjševanje odpadkov precej jalova. Tako je zadnja korona kriza količino odpadkov dodatno povečala, saj so zaščitna sredstva za enkratno uporabo poglavitni ukrep za zaščito zdravja ljudi. Samo obraznih mask vsak dan zavržemo čez 3 MRD kosov kar predstavlja 1,6 MIO t kontaminiranih odpadkov^{iv}. Paradoksalno pri tem je, da se je na primer s plastiko v 19. stoletju posredno rešilo pomemben ekološki problem. Razlog za njen izum je pravzaprav bizaren: biljard. Kroglice za to igro so se namreč izdelovale iz slonovine in za en komplet krogel sta morala umreti 2 slona. Ko je ta igra v sredini 19. stoletja prešla iz aristokratskih salonov v gostilne, je poraba slonovine samo zaradi biljarda dosegla skoraj 500 t na leto. Ker je cena slonovine spričo velikega povpraševanja verjetno precej narasla, je bila leta 1836 razpisana nagrada za predlog nadomestnega materiala in John Wesley Hyatt je izumil celuloid^v. Takšni sintetični ogljikovi materiali so na začetku uporabe torej pripomogli k ohranjanju naravnega okolja (v tem primeru so bili rešeni sloni pred izumrtjem), takoj ko pa poraba novega materiala preseže določeno mejo, rešitev postane problem. Danes tako porabimo kar za 660.000 x več »nadomestka«, kakor se je sredi 19. stoletja porabilo slonovine in ustrežnejše upravljanje odpadkov je že nekaj časa prav takšna urgentna nuja, kakor je bila sredi 18. stoletja skrb za slone.



Slika 2, Plastika je v sredini 18. stoletja rešila slone pred iztrebljenjem

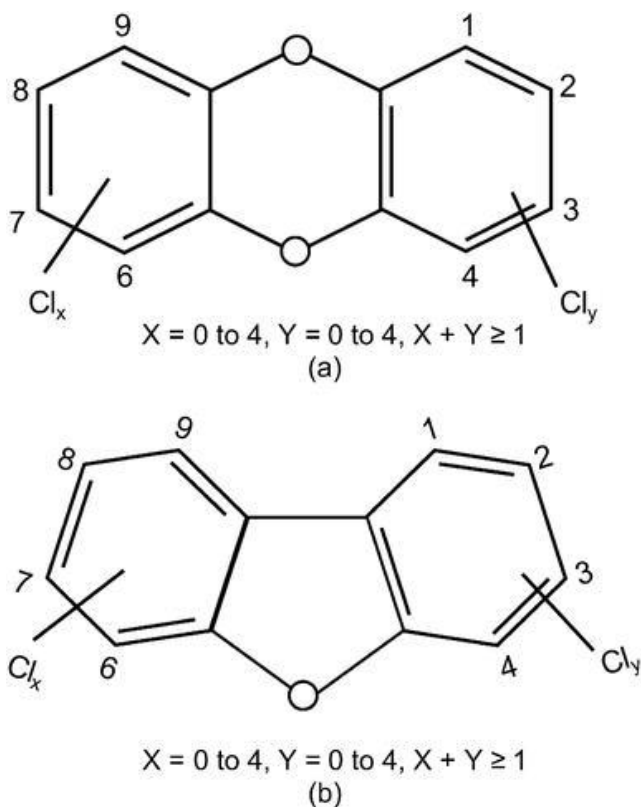
Očitno je, da imamo največje težave pri odpadkih z ogljikovimi materiali (gorljivi del odpadkov) oziroma za njih še nimamo na voljo optimalnega krožnega procesa. Ogljikovi materiali globalno predstavljajo dobro tretjino vseh odpadkovⁱⁱ. Po analizi oziroma poročilu Svetovne banke so ti razvrščeni v sledeče skupine: papir in karton (17%), plastika (12%), guma in usnje (2%) in les (2%). Zagotovo pa je velik vir ogljika tudi v kategorijah hrana in zeleno (44%), ter ostalo (14%).



Slika 3, Sestava vseh odpadkov na globalni ravni

SEŽIGANJE ODPADKOV

Kot rešitev problemov z vse večjimi količinami odpadkov iz ogljikovih materialov se je zlasti v prejšnjem stoletju uvedlo njihovo sežiganje^{vi}. V petdesetih in šestdesetih letih prejšnjega stoletja sta sežiganje ogljikovih materialov iz kemičnih obratov in komunal postala običajna praksa. Na prvi pogled gre za optimalno rešitev: količina odpadkov se zmanjša za 80 – 90%, pri čemer se energija izkoristi za proizvodnjo toplote in elektrike. Vendar pa so se v osemdesetih letih prejšnjega stoletja sežigalnice odpadkov izkazale kot poglavitni vir onesnaženja zraka z dioksini in furani, ki predstavljajo najbolj strupene skupine kemikalij in resno ogrožajo zdravje ljudi. O izpustih teh strupenih snovi v zrak je bila prva študija narejena leta 1977 na Nizozemskem (Olie in ost.)^{vii}. Ravno po onesnaževanju z dioksini in furani se sežigalnice odpadkov najbolj razlikujejo od kurjenja ostalih energentov, kot so fosilna tekoča goriva, les ali premog, za katere je splošno znano, da ozračje obremenjujejo z »običajnimi« onesnaževali, kot so NO_x, SO_x, HCl, TOC, CO, HF in CO₂. Po omenjenem spoznanju se je v osemdesetih letih veliko sežigalnic zaprlo oziroma so se opremile z zahtevnimi napravami za čiščenje dimnih plinov, brez katerih danes ne more obratovati nobena sodobna sežigalnica. Seveda pa so naprave za čiščenje zelo zmanjšale njihovo učinkovitost in sežiganje odpadkov v nadaljnji strategiji EU ni več zaželen postopek ravnanja z odpadki in ta sektor je ostal brez finančne podpore^{viii}.



Slika 4, Molekularna struktura polikloriranih dibenzo-p-dioksinov (a) in dibenzofuranov (b)

Pod pojmom »dioksini in furani« (PCDD/F) razumemo skupino halogeniranih organskih spojin. Predstavlja jih 75 vrst polikloriranih dibenzo-p-dioksinov in 135 vrst polikloriranih dibenzofuranov^{ix}. Vključujejo kongenerje z resnimi učinki na zdravje, vključno z rakotvorni snovi v skupini 1, endokrinimi motilci, ki oslabijo ali poškodujejo imunski sistem. Proces sežiganja odpadkov je še posebej dovzeten za tvorjenje PCDD/F zaradi prisotnosti klora (Cl) v ogljikovih materialih, ki ga je v ostalih, bolj ali manj homogenih gorivih, kot je na primer les, bistveno manj. Značilnost ogljikovih materialov v odpadkih je namreč njihova heterogena sestava in ločevanje kosov z vsebnostjo Cl, se je izkazalo za nemogoče. Tipičen primer takšnega sestavljenega odpadka je jogurtov lonček, ki je sicer iz reciklabilne plastike polistiren, vendar pa je potiskan z barvo, ki vsebuje klor. Zaradi tega problema prisotnosti klora v odpadkih ne moremo rešiti samo s prepovedjo uporabe PVC plastike za embalaranje živil, saj so večji viri klora tudi v raznih dodatkih, polnilih, čistilnih in razkuževalnih sredstvih oziroma ob morju, tudi sol. Ravno korona kriza je skozi povečan medicinski odpad, ki vključuje tudi znatno količino razkuževal, potencial za povečane vsebnosti klora v odpadkih.



Slika 5, Jogurtov lonček iz polistirena, ki je potiskan z bravo, ki vsebuje klor

MEHANIZEM TVORJENJA PCDD/F

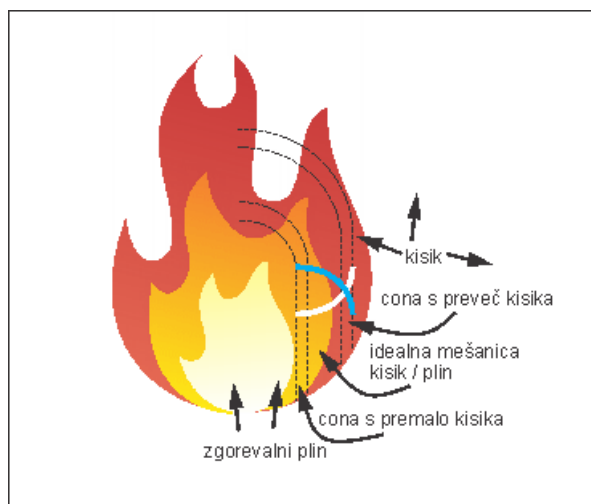
Običajno probleme v industrijskih procesih ne povzroča veliko elementov. Tako pri zgorevanju nekaterih »klasičnih« homogenih goriv (zemeljski plin, premog) predstavlja glavni problem vsebnost žvepla (S), čemur se je tehnologija dobro prilagodila in tudi čiščenje dimnih plinov je ustrezno rešeno. Ogljikovi materiali v odpadkih pa so dodali problem prisotnosti klora (Cl), ki je poglavitni vzrok za nastajanje PCDD/F. Mehanizmi njihovega nastajanja pri zgorevanju so bili izčrpno raziskani in kakor je to povzeto v že večkrat citiranem članku Safvija in ost. se PCDD/F tvori na sledeč način:

»PCDD/F nastane kot reakcija ogljikovodikov in klora, ki poteka ob prisotnosti presežnega kisika in kovin (s katalitičnimi lastnostmi), kot je Cu, pri visokih temperaturah od 200 do 800 °C. Obstaja veliko teorij o mehanizmu tvorbe PCDD/F, generalno pa poteka na sledeča dva načina:

- (1) homogen način (v plinski fazi gorenja); reakcije potekajo pri visokih temperaturah (500 do 800°C); glavni mehanizem reakcijskega procesa poteka prek kloriranih prekurzorjev, kot sta klorofenol (CP) in klorobenzen (CB) v plinski fazi gorenja. Ta visokotemperaturni homogeni način je poimenovan "prekurzorski proces", pri katerem se v plinski fazi gorenja tvori manjša podmnožica PCDD/F-jev;
- (2) heterogen način; površinsko katalizne reakcije pri nižjih temperaturah (200 do 400°C) v fazah po zgorevanju. Ta nizkotemperaturni heterogen način se imenuje »de novo« proces za podskupino PCDD/F-jev, ki se ob presežnem kisiku tvorijo iz ogljika, vodika in klora v ohlajenem dimnem plinu. V heterogenem načinu lahko tvorjeni PCDD/F-ji prihajajo tudi iz CP in CB ali iz ogljika v elektrofilterskem pepelu. Katalitični učinek letečega pepela oziroma saj je glavni dejavnik primeru de novo sinteze.

Oba procesa tvorbe dioksina se pojavljata hkrati in neodvisno.«

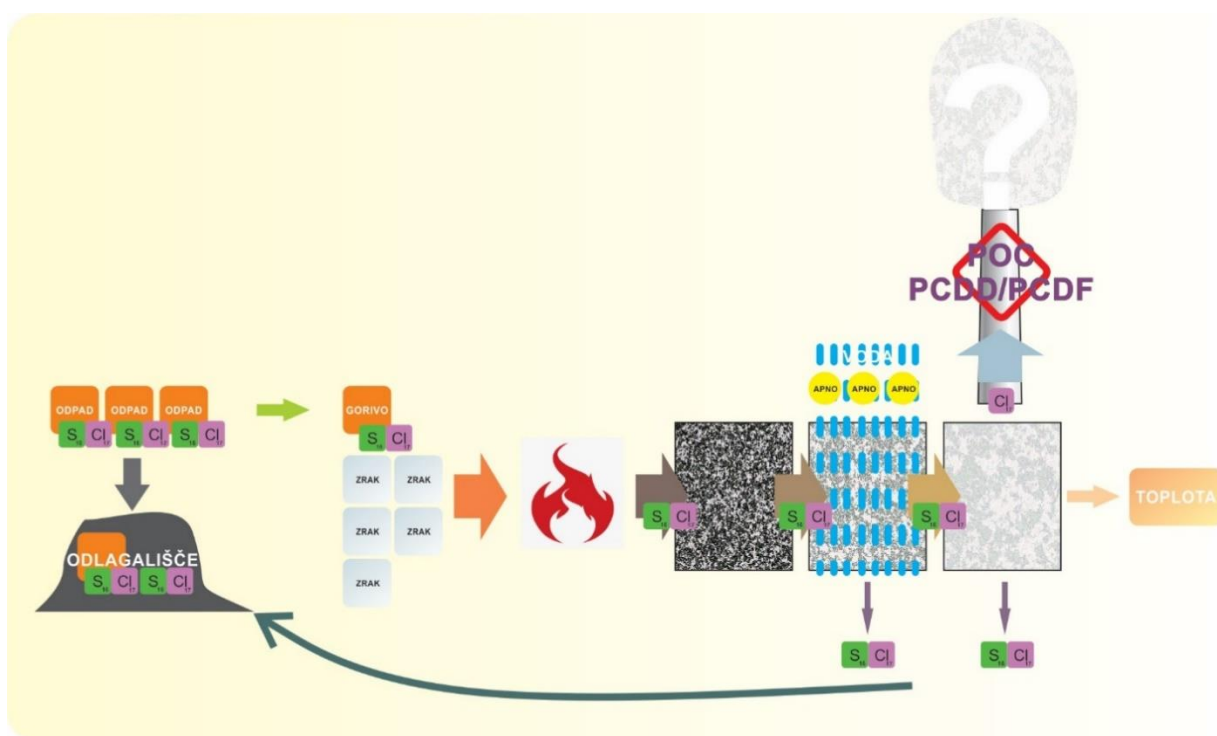
Zgorevanje je hiter kemični proces in pri sežiganju katerihkoli, zlasti trdnih materialov z vsebnostjo Cl, se je nastanku PCDD/F zelo težko izogniti. Takšni materiali v veliki večini primerov gorijo s plamenom, ko toplota trdno snov (ali tekočino) najprej upari oziroma uplini, kemična reakcija oksidacije pa poteka v plinski fazi, kakor je opisano zgoraj. Pri idealnih pogojih zgorevanja bi nad 800 °C vsi ogljikovodiki razpadli v obliko CO₂ in H₂O, vendar pa nobeno zgorevanje ni v vseh predelih optimalno. Plinska faza gorenja ima vedno mejo, ko se na eni strani v proces dovaja plinsko gorivo, na drugi strani pa kisik. Med čistim gorivom in kisikom je mešanica, ki je samo v srednjem delu idealna za polno oksidacijo ob robovih pa je na eni strani preveč kisika, na drugi pa ga je premalo. Prav cona s pomanjkanjem kisika lahko povzroča tvorjenje prostega C v obliki saj, ter CO (na strani s preveč kisika pa nastajajo NO_x). Kvaliteta samega izgorevanja je pogojena z obvladovanjem pogojev v teh robnih conah. Pri tem je zaradi zagotavljanja izgorevanja čim večjega dela trdnih ogljikovih materialov običajno zgorevanje s presežnim kisikom. V primeru heterogenih odpadkov pa procesne pogoje znatno poslabša še prisotnost ostalih anorganskih delcev, kot so na primer kovine, ki se še posebno ob prisilnem vpihavanju oksidanta, dvigajo v plinsko fazo in dimne pline.



Slika 6, Cone gorenja v plinski fazi zgorevanja

Glede na dosedanje raziskave in poročila je nastanek dioksinov pogojen s prisotnostjo organskih predhodnikov, CO, neizgorelega ogljika oziroma produktov zgorevanja (delcev saj), kovinskih soli in vodikovega klorida/klor, kot promotor pa nastopa tudi presežni kisik. Po zaključkih Safvija in ost.^{iv} pomeni, da je glavni mehanizem tvorbe PCDD/F pri sežiganju odpadkov zgoraj opisana de novo sinteza. Procesni pogoji zgorevanja se sicer lahko prilagodijo tako, da se tvorba dioksinov zmanjša. To se doseže z nižjo temperaturo zgorevanja, minimalno turbulenco oksidanta in plinov v zgorevalni komori, kratkim zadrževalnim časom v zgorevalni komori, nizko (»stehiometrijsko idealno«) vsebnostjo kisika, počasnim procesom hlajenja dimnih plinov v kritičnem temperaturnem območju... Poleg tega plini ne bi smeli vsebovati katalitičnih kovin (Cu, Fe, Pb in Zn), ki spodbujajo reakcijo med kloridi in neizgorelim ogljikom (de novo sinteza PCDD/F). Vendar pa se opisani pogoji med seboj izključujejo in tudi slabšajo možnosti popolnega izgorevanja ogljika iz trdnih goriv, s čimer se niža učinkovitosti procesa gorenja in tudi celostna energetska učinkovitost sežiganja odpadkov. Ker vseh procesnih pogojev ni mogoče prilagoditi, mora biti vsaka sežigalnica opremljena s kompleksnimi sistemi za pripravo odpadkov namen katerih je separacija frakcij in zlasti izločanje materialov z vsebnostjo Cl in S, ter kompleksnimi in energijsko potratnimi sistemi za čiščenje dimnih plinov, katerih namen je izločanje komponent z vsebnostjo Cl iz toka dimnih plinov, da bi bili preprečeni pogoji za de novo sintezo PCDD/F. Kakor rečeno, se s tem močno zmanjša učinkovitost te tehnologije in na primer edina slovenska sežigalnica odpadkov, SIMBIO iz Celja*, ob letni porabi 110.000 MW odpadkov proizvede zgolj 28.750 MWh toplote in 5.750 MWh elektrike (28% skupni izkoristek).

Spodnja slika prikazuje proces sežigalnice odpadkov, kjer je v prvi fazi potrebno ločiti vhodne mešane komunalne odpadke v različne frakcije. Zlasti je pomembno izločanje materialov z vsebnostjo S in Cl, kar pa je le delno učinkovito. Pomanjkljivost tega sistema je, da se znaten del odpadkov (t.i. težka frakcija) izloči in odloži na deponijo, saj le ti niso primerni za procesiranje. Tako pripravljeno gorivo, ki še vedno vsebuje materiale z elementi S in Cl, se dovaja v peč, kjer pa se zaradi velike količine dovedenega zraka (5 enot zraka na eno enoto goriva) tvori velika masa vročih dimnih plinov. Zaradi prisilnega vpiha se v dimne pline izloča znaten del saj in pepela, skupaj s težkimi kovinami, ter spojinami, ki vsebujejo S in Cl. Po oddaji toplote se vsa količina dimnih plinov filtrira na primer s pranjem, aktivnim ogljem in elektro filtri. Ker je masni tok dimnih plinov velik, se temu ustrezno dimenzionira tudi velikost filtrov in poraba filtrskih in adsorpcijskih materialov. V vsaki fazi se iz dimnih plinov izločajo prašni delci, ter kemično vezana S in Cl. V kolikor filterni sistem ni dovolj učinkovit, pa klor, ki prehaja skozi celo linijo, še v fazi ohlajanja v dimniku po procesu de novo ponovno tvori PCDD/F spojine in jih sprošča v zrak.



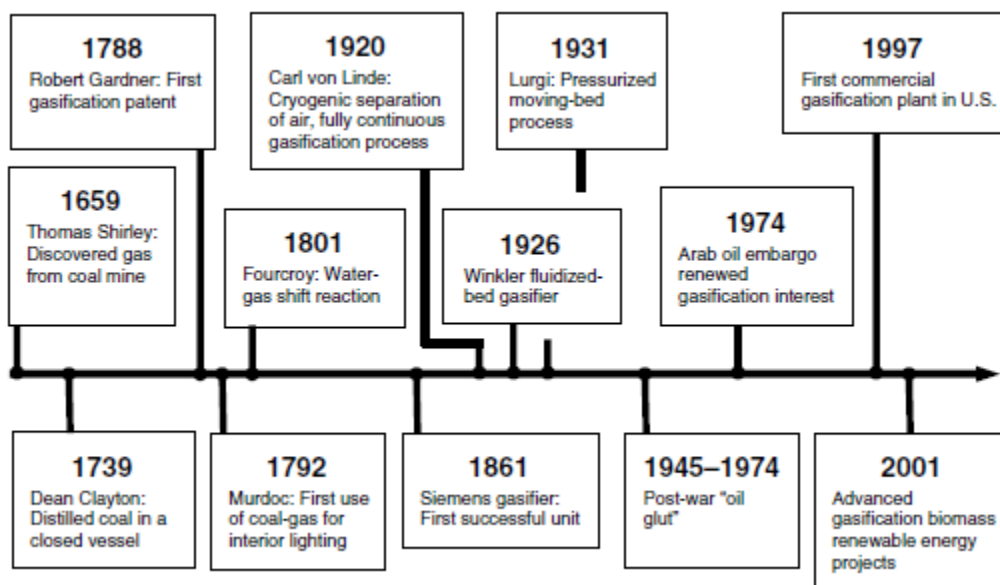
Slika 7, Shematski prikaz sežigalnice odpadkov

UPLINJANJE KOT IDEALNI PROCES PREDELAVE ODPADKOV

Zgoraj opisani »idealni« procesni pogoji, s katerimi se lahko prepreči sintezo PCDD/F bi morali že sami po sebi pripeljati zaključka, da je za termično obdelavo edino primeren proces uplinjanja, saj je opisano v največji možni meri značilnost prav tega procesa. Poleg zgorevanja trdnih ogljikovih materialov namreč poznamo še tri temeljne termo kemične postopke njihove razgradnje:

- utekočinjanje;
- piroliza in
- uplinjanje;

Za vse te procese je značilno, da potekajo ob zmanjšanih količinah kisika ali celo ob njegovi popolni odsotnosti, s ciljem, da se kemična energija ogljikovih materialov v čim večji meri ohrani v nastalem produktu (plin ali tekočina). Piroliza in uplinjanje, z vsemi svojimi podvrstami, sta sorodna procesa, pri čemer piroliza poteka brez prisotnosti kisika (zunanji vir toplote), pri uplinjanju pa se oksidant dovaja v sam proces tako, da del materiala »zgori« in s tem odda potrebno toploto za proces. Običajno se za uplinjenje dovaja med 10 in 25% kisika, ki bi bil sicer potreben za polno zgorevanje. O uplinjanju je bilo objavljenega že veliko gradiva, eden najboljših povzetkov pa predstavlja knjiga Biomass Gasification and Pyrolysis^{xi}, kjer je uvodoma pojasnjeno, da gre za zelo star proces, poznan že od kovinskih dob naprej, saj se je prav z uplinjanjem pridobivalo oglje za potrebe metalurgije. Sodobno uplinjanje sega v 17. stoletje, ko je Thomas Shirley delal eksperimente z »uplinjenim vodikom«, ki ga danes imenujemo metan. Že leta 1733 je se Britanski kraljevi družbi demonstriralo pridobivanje t.i. mestnega plina iz premoga, vendar je moralo miniti še 100 let, da je ta sistem plinifikacije polno zaživel. Dolgo časa je bilo uplinjanje (premoga) tudi edini način proizvodnje vodika in drugih industrijskih plinov potrebnih za metalurgijo. Na prelomu v 20. stoletje je z izumom elektrike tehnologija uplinjanja prešla v zaton, ki pa ponovno oživi z vsako globalno krizo (2. sv. vojna, arabski embargo na izvoz nafte v 70. letih in aktualna okoljska kriza).



Slika 8, Mejniki v tehnološkem razvoju modernega uplinjanja

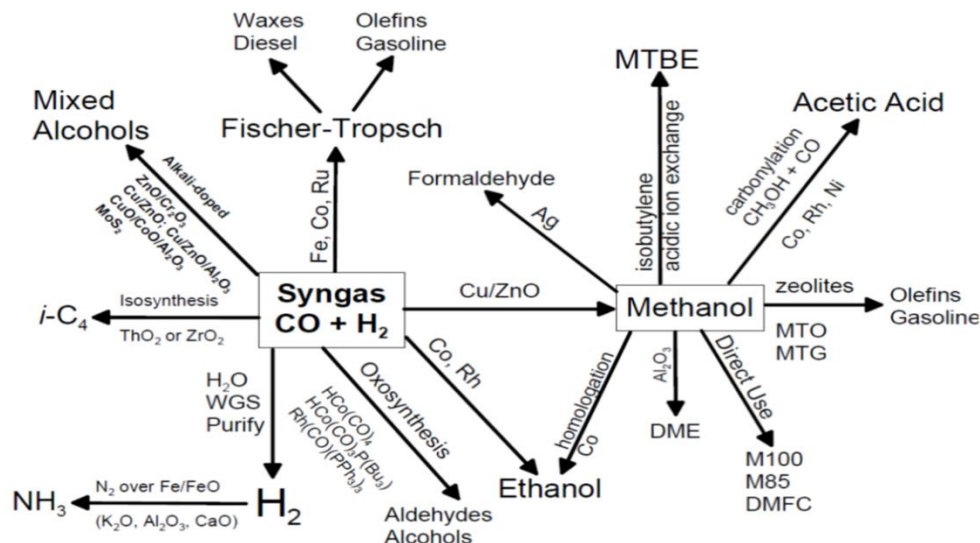
Pridobivanje plina z uplinjanjem oziroma pirolizne postopke lahko prav tako štejemo med tehnologije, s katerimi se je v preteklosti reševalo okoljske probleme. Morda najbolj zanimiv primer takšnega reševanja je izum kerozina s postopkom pirolize, ko je sredi 1840-tih Abraham Gesner iz Kanade iskal nadomestek za čistejše olje od kitovega, ki so ga tedaj v velikih količinah uporabljali za razsvetljavo. Kerozin se je zelo hitro razširil po celem svetu in je imel drastičen vpliv na ekologijo – leta 1846 je zaradi velikega povpraševanja po kitovem olju kite lovilo 730 kitolovcev, po uvedbi kerozina pa je njihovo število v samo nekaj letih padlo le na nekaj ladij.



Slika 9, Lov na kite v 19. stoletju, ki ga je ustavil izum kerozina

PREDNOSTI PROCESA UPLINJANJA

Uplinjanje še ni izkoriščeno do konca in z njim se lahko ob uporabi sodobnih materialov in zadnjih dognanj na področju procesne kemije vzpostavi pravi krožni tok z ogljikovimi materiali. Če sta produkta polnega izgoravanja ogljikovih materialov CO_2 in H_2O , je cilj uplinjanja proizvesti CO in H_2 . Mešanico teh dveh plinov imenujemo sintezni plin^{xii}, ki je za razliko od produktov polnega izgoravanja, ki jih lahko uporabljamo zgolj preko oddaje toplotne energije, uporaben kot vstopna surovina za nadaljnjo predelavo v petrokemičnih in kemičnih obratih oziroma tudi kot energent.



Slika 10, Prikaz možnih proizvodov iz sinteznega plina

Številni testi in tudi že praksa z nekaterimi tipi uplinjalnikov potrjujejo, da proces uplinjanja odpadkov povzroča manj izpustov strupenih snovi v zrak. Lopes in ost.^{xiii} so tako pred 10 leti opravili teste z uplinjanjem trdnih komunalnih odpadkov v uplinjalniku s stabilno plastjo in ugotovili, da proces povzroča za 0,28 ng/Nm³ manj izpustov PCDD/F kakor je predpisano po mednarodnih standardih. Po ugotovitvah Masomueh in ost.^v se v procesu uplinjanja alkalije, kovine (razen Hg in Cd), S in Cl izločajo v pepel, s čimer se bistveno zmanjšajo pogoji za tvorjenje PCDD/F. Podstehiometrijsko dovajanje oksidanta pomeni tudi, da presežka kisika v produktnem plinu ni. Zaradi bistveno manjše prisotnosti kisika in nižjih temperatur procesa se zmanjša tudi tvorba spojin NO_x, pri čemer dušik v bogati vodikovi atmosferi tvori NH₃, ki ga je mogoče iz produktnega plina zlahka sprati z vodo. Tudi če v produktnem plinu ostanejo manjše količine elementov S in Cl, so le ti v obliki H₂S in HCl, pri čemer je zaradi manjše količine plina odstranjevanje teh spojin cenejše. Lahko pa se z uporabo čistega kisika kot oksidanta količina plina še dodatno zmanjša, kar sicer dvigne stroške opreme in porabo energije, vendar pa je v kasnejšem procesu veliko ceneje in lažje iz produktnega plina izločiti zgoraj omenjene neželene spojine in zlasti CO₂, kar je za nadaljnje kemijske procese ključno. Basu^{xi} dodatno izpostavlja prednosti uplinjanja (na primeru sotočnega uplinjalnika) proti procesu izgorevanja tudi v primeru proizvodnje elektrike iz premoga, saj ugotavlja, da so emisije SO₂ na splošno nižje v napravi za uplinjanje. Žveplo se v procesu uplinjanja pojavlja v obliki H₂S in COS, ki ju je mogoče zlahka pretvoriti v prodajno zanimivo elementarno žveplo oz. H₂SO₄. V zgorevalnem sistemu pa se žveplo pojavlja kot SO₂, ki potrebuje pralnik plina, v katerem se tvori s pepelom zmešan CaSO₄, ki ima manjši tržni potencial. Zanimivo bi bilo izvesti primerjalno študijo uporabe zgoraj opisanega procesa na primeru lignita, kjer bi za oksidant uporabili kisik in paro, s čimer bi iz toka dimnih plinov že v naprej izločili dušik, kar bi močno olajšalo tudi separacijo CO₂.

OVIRE PRI UPORABI TEHNOLOGIJE UPLINJANJA

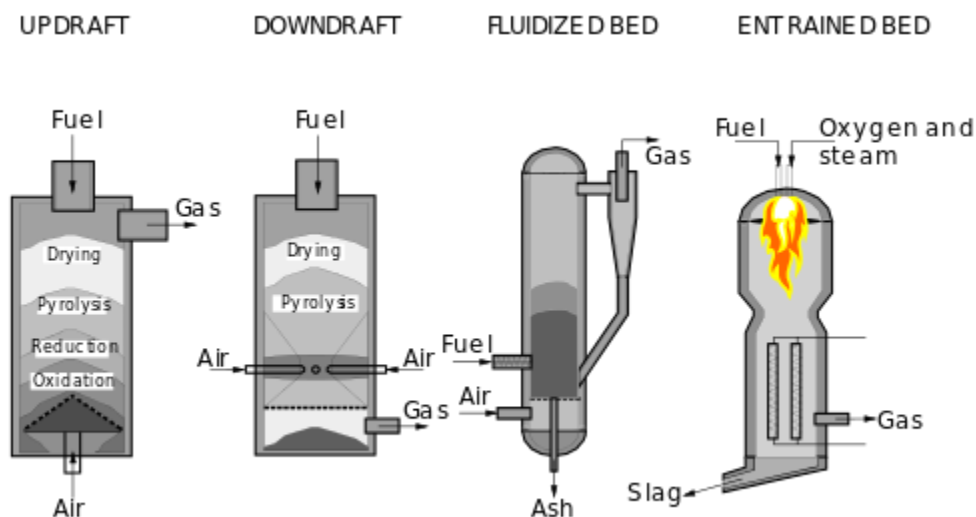
Proces uplinjanja in tudi pirolize odpadkov je optimalna rešitev v teoriji, ki pa doslej v praksi še ni zaživela. Poglavitni vir težav procesa uplinjanja še vedno predstavlja tvorjenje katranov, ki so sestavni del samega procesa in način reševanja tega problema vpliva tudi na možnost procesiranja materialov z vsebnostjo S in Cl. V preteklosti so problem katranov zaradi nižjih tehničnih in okoljskih standardov ignorirali danes pa je tako za procese nadaljnje sinteze, kakor tudi za energetske izrabo sinteznega plina, zlasti z neposrednim

zgorevanjem v plinskih turbinah ali motorjih, potrebno pripraviti praktično popolnoma čist sintezni plin. O problemih s katrani govorijo številne študije, med njimi Zwart^{xiv} v poročilu za Nizozemsko vlado iz leta 2009 navaja:

»Še vedno je le malo biomasnih uplinjevalnikov ki delujejo komercialno, zlasti če ne upoštevamo tistih sistemov uplinjanja, ki (so)sežigajo produktni plin neposredno v kotle. Potreba po čiščenju produktnega plina in zlasti tehnologiji odstranjevanja katrana za namene izgorevanja v motorjih ali sinteze je še vedno Ahilova peta uplinjanja biomase in čiščenja plina. Standardna tehnologija se je izkazala za nezadostno za uničenje ali odstranjevanje katrana in je povzročila leta (še vedno potekajočih) raziskav in razvoja na področju termičnega in katalitskega krekinga katrana ter (naprednih) tehnologij čiščenja. Zaenkrat se zdi, da so največji napredek dosegle naslednje tehnologije na biomaso, ki so namenjene soproizvodnji elektrike in toplote, na npr. med drugim Harboøre in Güssing ter tehnologije čiščenja na osnovi vode in organskih tekočin (RME, olje), ki so komercialno dostopne.«

Da bi proizvedli čist sintezni plin so se v preteklem stoletju razvile različne konstrukcije uplinjalnikov, ki jih lahko razdelimo v štiri glavne tipe^{xv} glede na tok materiala za uplinjanje in tok produktnega plina:

- uplinjalnike s stabilno plastjo:
 - o protitočni in
 - o sotočni,
- uplinjalnike z lebdečo plastjo in
- uplinjalnike v toku;



Slika 11, Shematski prikaz različnih tipov uplinjalnikov

Najpreprostejšo konstrukcijo predstavlja izvorni protitočni uplinjalnik s stabilno plastjo, vse ostale konstrukcije pa so kompleksnejše in procesno zahtevnejše, pri čemer doslej nobena konstrukcijska rešitev ni privedla do zadostnega zmanjšanja vsebnosti katranov. Pri tem tudi velja, da s se kompleksnostjo zožuje izbor materialov za uplinjanje in/ali niža energetska učinkovitost. Procesne zahteve po homogenem materialu gredo do mere, da je na primer pri uplinjanju lesne biomase le to potrebno popolnoma homogenizirati in osušiti oziroma za uplinjanje uporabiti pelete najboljše kakovosti. Poglavitna slabost kompleksnejših sistemov je, da pomemben del ogljika ostaja nezreagiran v obliki saj, ki se skupaj s

pepelom sproščajo v produktni plin. Z njim se v primeru uplinjanja odpadkov sproščajo tudi spojine z elementoma S in Cl, kar pa pomeni, da je tak plin potrebno čistiti z enako ali celo kompleksnejšo tehnologijo, kakor jo poznamo pri klasičnih sežigalnicah odpadkov, saj je poleg teh elementov potrebno iz plina odstraniti tudi katrane. Neustreznost uplinjalnika v lebdeči plasti za uplinjanje odpadkov najbolje ponazarja primer Lahti Energia^{xvi}, ki ima na Finskem postavljen pilotni uplinjalnik v lebdeči plasti z vhodno močjo 200 MWth, pri čemer se produktni plin uporablja za segrevanje pare v parnem ciklu. Cilj je bil uplinjati komunalne odpadke, ter za pridobljeni produktni plin doseči prenehanje statusa odpadka (»End-of-Waste«). Ker od domačih oblasti niso pridobili okoljskega dovoljenja, so sprožili sodbo pred Evropskim sodiščem, ki je o tem dokončno odločalo 25. 2. 2010^{xvii}. Lahti Energia s tožbo ni uspela, saj na sodišču niso mogli dokazati, da so dimni plini, ki se procesirajo s sežiganjem produktnega plina iz njihovega uplinjalnika, čistejši od dimnih plinov klasičnih sežigalnic odpadkov, saj so bili le ti obremenjeni z enakimi neželenimi spojinami, kakor tisti iz sežigalnic in jih je bilo potrebno po izgorevanju čistiti s povsem enako tehnologijo (to pomeni, da so se v produktni plin sproščale spojine z vsebnostjo S in Cl, kar je omogočalo pogoje za de novo sintezo na koncu linije). Kljub temu je bil rezultat tega spora pozitiven, saj je EU dopolnila zakonodajo o sežigalnicah odpadkov z določilom, ki omogoča ugodnejši status tehnologijam uplinjanja ali pirolize, ki bi ta tehnični problem dejansko rešila. Uredba EU 75/2010 v 42. členu tako določa, da se med sežigalnice ne uvršča: »naprave za uplinjanje ali pirolizo, če so plini, ki nastanejo pri toplotni



Slika 12, 200 MWth pilotni uplinjalnik, Lahti Finska

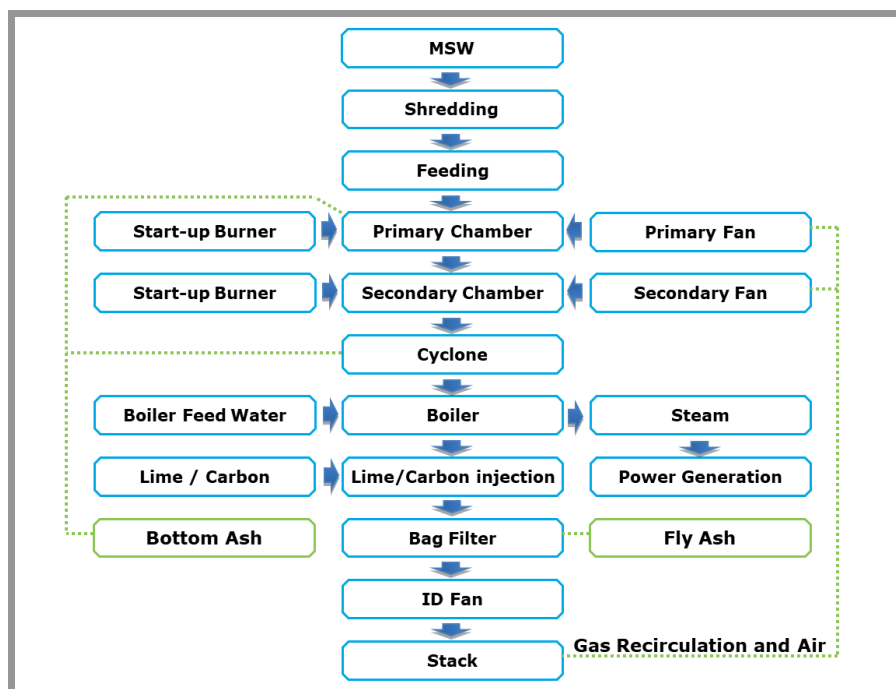
obdelavi odpadkov, toliko očiščeni, da pred njihovim sežigom niso več odpadki in da ne povzročajo višjih in okolju škodljivih drugačnih emisij v zrak od tistih, nastalih pri zgorevanju zemeljskega plina.«

Veliko zmedo na trgu in v strokovnih razpravah, ter tudi pri odločevalcih pa povzroča tudi klasična tehnologija sežiganja, ki je zgolj nadgrajena v dvostopenjskih sistem in jih prodajalci komercialno imenujejo »uplinjanje«. Dejansko gre za dvostopenjsko polno izgorevanje oziroma dvostopenjsko oksidacijo, saj je proces zgorevanja razdeljen v dve ločeni fazi, kjer se v prvi komori ob pomanjkanju kisika

material najprej uplini, takoj nato pa v drugi komori, ob dodatku sekundarnega zraka, do konca zgori. Consonni in ost.^{xviii} v svoji primerjalni študiji teh sistemov ugotavlja:

- Dvostopenjska oksidacija doseže le nekaj potencialnih prednosti pravega procesa uplinjanja;
- Energijske zmogljivosti dvostopenjske oksidacije so nekoliko nižje kot pri običajnih sežigalnicah;
- Poglavitne potencialne prednosti dvostopenjske oksidacije pred sežigalnicami so boljša kakovost trdnih ostankov in boljši nadzor procesa;

Tudi v primeru tehnologije z dvostopenjsko oksidacijo se v produktni plin sproščajo spojine z elementi S in Cl, res pa je, da v manjšem obsegu, kakor pri klasičnih sežigalnicah odpadkov. Vsekakor pa te dvostopenjske sežigalnice ne morejo proizvajati sinteznega plina, kar je bistvo procesa uplinjanja, kakor to ponazarja primer Korejskega proizvajalca sežigalnic KENTEC^{xix}. V svojem gradivu navaja, da se proizvaja sintezni plin v procesu uplinjanja, ki pa se nato takoj sežge v kotlu za proizvodnjo pare. V resnici pa gre za produktni plin, ki je sicer obremenjen z manj polutanti, vendar ne toliko, da na koncu ne bi potrebovali celotne tehnologije čiščenja dimnih plinov, kakor jo poznamo iz standardnih sežigalnic, kakor to prikazuje graf na sliki 13.

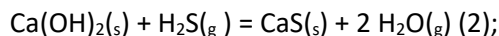


Slika 13, Procesni diagram tehnologije KENTEC

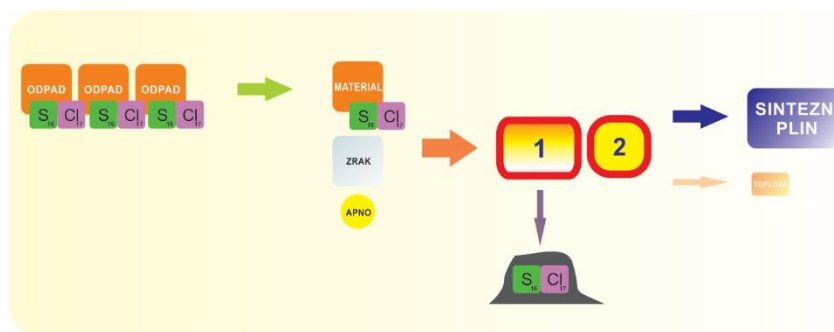
Za zagotavljanje procesnih pogojev, ki preprečujejo nastajanje PCDD/F pri uplinjanju heterogenih ogljikovih materialov (odpadkov) je najprimernejši tip uplinjalnika protitočni uplinjalnik s stabilno plastjo, ki pa hkrati proizvaja tudi največje koncentracije katranov v produktnem plinu. Načeloma lahko tak plin dovolj očistimo (kakor tudi plin iz drugih tipov uplinjalnikov), vendar je to tehnološko in energijsko tako zahtevno, da ti sistemi niso rentabilni. Da bi lahko proces uplinjanja optimalno uporabili za termično obdelavo heterogenih trdnih odpadkov oziroma ogljikovih materialov (tudi ostankov biomase), bi najprej morali na optimalni način rešiti problem katranov, ter takoj nato problem prisotnosti elementov S in Cl. Pravzaprav je vzpostavitev krožnega toka z odpadki še vedno odvisna od inovativnih tehnoloških rešitev, saj obstoječe tehnologije opisanih problemov ne rešujejo optimalno.

INOVATIVNA TEHNOLOGIJA UPLINJANJA HETEROGENIH OGLJIKOVIH MATERIALOV

Inovativna tehnološka rešitev uplinjanja s poudarjenimi katrani^{xx} rešuje zgoraj opisane pglavitne probleme tehnologije uplinjanja, tako prisotnost katranov, kakor tudi elementov S in Cl. Procesni pogoji ustrezajo popolnemu preprečevanju tvorjenja PCDD/F, ter tudi izločanju drugih neželenih polutantov v produktni in sintezni plin. Proces poteka v enostavnem in robustnem protitočnem uplinjalniku s stabilno plastjo, kjer se z dodatkom adsorbenta S in Cl vežeta v kalcijev sulfid in kalcijev klorid, ter izločata v pepel:



Značilnost opisanega procesa v tem uplinjalniku je tvorba znatnih vsebnosti katranov, ki pa so v tem primeru izkoriščeni kot gorivo za katalitsko reakcijo, kjer se katrani pretvorijo v dodatni sintezni plin. Prednosti opisanega sistema se pokaže že v prvi fazi, pri sortiranju odpadkov, saj izločanje materialov z vsebnostjo S in Cl ni potrebno, niti ni potrebno sortiranje odpadkov po frakcijah. Spodnja shema prikazuje vhod v proces uplinjanja (1) z enim delom materiala za uplinjanje, enim delom zraka in dodanim adsorbentom v ustreznem razmerju. Popolna odstranitev elementov S in Cl je nujna zaradi delovanja katalitskega reaktorja (2), ki bi ga ta dva elementa zastrupila in s tem onemogočila pretvorbo katranov, ki nastajajo v procesu uplinjanja. Ker ta dva elementa, zlasti pa Cl ne morejo prehajati skozi linijo, tudi ni nobene nevarnosti za tvorjenje PCDD/F kjerkoli v nadaljevanju procesa.



Slika 14, Shema inovativne tehnologije uplinjanja heterogenih materialov

Produkt uplinjanja je čist sintezni plin, ki se lahko uporabi za tehnične pline, kot surovino za sintezo v kemijske materiale (metan, metanol, DME, FT frakcije) ali pa kot energent. Z opisanim procesom se izpolnjuje tudi kriterije za pridobitev statusa konca odpadka po načelu »End-of-Waste« tehnologije oziroma za predelavo odpadkov po principih reciklažnega postopka R3. S tem pa je omogočeno pravo krožno gospodarstvo z ogljikovimi materiali.

ZAKLJUČEK

Bistvo uplinjanja bi moralo biti procesiranje nepredelanih ostankov in odpadkov, tako heterogenih ogljikovih materialov v odpadkih, kakor tudi ostankov biomase. Biomasa (odpadna biomasa in gorljivi del odpadkov) namreč predstavlja izjemno velik vir ogljika, ki smo ga enkrat že uporabili oziroma procesirali. Ta ogljik bi morali predelati nazaj v izvorno surovino in iz njega narediti nove izdelke, s čimer bi zagotovili dejanski krožni tok na koncu (tudi podaljšane) življenjske dobe večine izdelkov. Za kolikšne količine gre je opisano v prispevku 23. strokovnega posvetovanja Okoljska samozadostnost Slovenije – neizogibna nujnost: »Predlog umeščanja inovativne tehnologije uplinjanja za pretvorbo antropogeno uporabljenega

ogljika v izvirne materiale: »end-of-waste« tehnologija^{xi} iz leta 2020^{xi}, kjer je pojasnjeno, da v Sloveniji na leto uporabimo nekaj čez 22 MIO t ogljikovih materialov od katerih bi lahko izkoristili 6 MIO t in sicer:

- biomase iz kmetijstva in proizvodnje hrane 2,8 MIO t ,
- lesa za kurjavo in odpadnega lesa 1,37 MIO t , ter
- gorljivega dela vseh odpadkov (zaobjema 50 šifer) 1,77 MIO t.

V vsakem primeru je neizbežno, da poiščemo tehnološko rešitev za pravo kroženje teh (odpadnih in uporabljenih) materialov, saj so vse aktualne (BAT) rešitve ravnanja z ogljikovimi materiali v odpadkih nevzdržne. To dokazujejo številni problemi s strupenimi izpusti v zrak, ki jih obravnava ta študija in povečanjem toplogrednih plinov. Problem je tudi stanje okolja s številnimi divjimi odlagališči, tako pri nas, v naši sosesčini^{xii} in čezoceanskih deželah, kajti na koncu pa se večina (trdnih) odpadkov pristane v rekah, jezerih, morjih in oceanih.



Slika 15, Naplavine odpadkov na reki Drini v Bosni, januarja 2021, ki jih je iz divjih odlagališč spral dež; v Bosno izvažamo odpadke tudi iz Slovenije;

ⁱ https://www.energetika-portal.si/fileadmin/dokumenti/publikacije/nepn/dokumenti/nepn_5.0_final_feb-2020.pdf

ⁱⁱ Joseph Stromberg, When Will We Hit Peak Garbage?, Smithsonian Magazine, October 30, 2013, <https://www.smithsonianmag.com/science-nature/when-will-we-hit-peak-garbage-7074398/>

ⁱⁱⁱ The World Bank, What a Waste 2.0 report, <https://datatopics.worldbank.org/what-a-waste/trends-in-solid-waste-management.html>

-
- ^{iv} Nsikak U. Benson, David E. Bassey, Thavamani Palanisami; COVID pollution: impact of COVID-19 pandemic on global plastic waste footprint; Heliyon, 2021;
- ^v <https://greenallianceblog.org.uk/2018/09/10/plastic-was-invented-to-save-the-environment-so-beware-of-the-next-solution/>
- ^{vi} S. Masoumeh Safavi, C. Richter, R. Unnthorsson; DIOXIN AND FURAN EMISSIONS FROM GASIFICATION; IntechOpen, January 2021; <https://www.intechopen.com/chapters/74698>
- ^{vii} K. Olie, P.L. Vermeulen, O. Hutzinger; CHLORODIBENZO-p-DIOXINS AND CHLORODIBENZOFURANS ARE TRACE COMPONENTS OF FLY ASH AND FLUE GAS OF SOME MUNICIPAL INCINERATORS IN THE NETHERLANDS; University of Amsterdam, 1977;
- ^{viii} K. MAKAVOU; The EU is clear: Waste-To-Energy incineration has no place in the sustainability agenda; Zero Waste Europe; May 2021; <https://zerowasteurope.eu/2021/05/wte-incineration-no-place-sustainability-agenda/>
- ^{ix} <https://www.nijz.si/sl/dioksini-furani-in-pcb-v-zivilih-ozroma-hrani>
- ^x <https://www.simbio.si/tehnologija-68>
- ^{xi} P. Basu, Biomass Gasification and Pyrolysis – Practical Design, Academic Press 2010;
- ^{xii} <https://en.wikipedia.org/wiki/Syngas>
- ^{xiii} E. J. Lopes¹, L. A. Okamura, C. I. Yamamoto; FORMATION OF DIOXINS AND FURANS DURING MUNICIPAL SOLID WASTE GASIFICATION; Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2014;
- ^{xiv} R.W.R. Zwart; Gas cleaning downstream biomass gasification; Status Report 2009; ECN;
- ^{xv} <https://en.wikipedia.org/wiki/Gasification>
- ^{xvi} <https://www.lahtienergia.fi/>
- ^{xvii} Sodba EU sodišča:
<https://curia.europa.eu/juris/document/document.jsf?jsessionId=5855A2781FFC68BAB8D446DDDF88133A?text=&docid=72401&pageIndex=0&doclang=SL&mode=lst&dir=&occ=first&part=1&cid=4433593>
- ^{xviii} S. Consonni, F. Viganò; Waste gasification vs. conventional Waste-To-Energy: A comparative evaluation of two commercial technologies; ELSEVIER 2012;
- ^{xix} <http://g-tec.net/energy-2/>
- ^{xx} T. Perne, T. Seljak, M.Šetinc; INOVATIVNA TEHNOLOGIJA UPLINJANJA ZA KROŽNO GOSPODARSTVO; Journal of Energy Technology 2020; https://www.fe.um.si/images/jet/JET_november_2020_splet-11-26.pdf
- ^{xxi} https://bistra.si/images/Gospodarno-Odgovorno/ZBORNIK_2020_-_Okoljska_samozadostnost_Slovenije_-_Neizogibna_nujnost_-_KONCNO_v2.pdf
- ^{xxii} <https://www.dnevnik.si/1042946630>