

CO₂-Enhanced coal gasification. Experience of the Institute for Chemical Processing of Coal

Zgazowanie węgla przy wykorzystaniu CO₂ jako czynnika zgazowującego. Doświadczenia IChPW

DOI: 10.15199/62.2015.4.1

Polish sub-bituminous coal and lignite were gasified both under ambient (up to 50 kPa) or elevated (1 MPa) overpressures at below 900°C or below 920°C, resp., under pilot plant conditions. Air, O₂, CO₂ and steam were used as gasifying agents in circulating fluidized-bed reactors. The beneficial effect of using CO₂ as gasifying agent was confirmed. The results were used for prepg. a feasibility study and process design of a demonstration plant where coal gasification was integrated with combustion of char under oxy-combustion conditions.

Technologia zgazowania węgla w celu wytwarzania gazu syntezowego, który może być wykorzystywany w wielu procesach chemicznych i energetycznych jest znana i stosowana na świecie od wielu lat. Obecnie obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania zgazowaniem, szczególnie w szybko rozwijających się Chinach. W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla (IChPW) od 30 lat rozwijana jest technologia zgazowania węgla w złożu fluidalnym. Co więcej, w ostatnich latach w IChPW prowadzi się badania nad jej rozwojem w kierunku wykorzystania ditlenku węgla jako czynnika zgazowującego. Ditlenek węgla w tym procesie spełnia podwójną funkcję, jest jedno-

ześnie nośnikiem węgla oraz tlenu, przez co wpływa na poprawę efektywności procesu (zwiększenie strumienia entalpii chemicznej gazu procesowego, spadek zużycia tlenu) oraz na zmniejszenie względnej emisji CO₂. Wyniki badań pilotowych realizowanych w IChPW potwierdzają korzystny wpływ zastosowania CO₂ jako czynnika zgazowującego. Uzyskane rezultaty badań są stosowane dla opracowania koncepcji, projektu technologicznego oraz studiów wykonalności demonstracyjnej instalacji zgazowania węgla w złożu fluidalnym przy wykorzystaniu CO₂ jako utleniacza.

Technologia zgazowania paliw stałych jest znana i stosowana w świecie od wielu lat. Jej przemysłowe początki sięgają XIX w., kiedy to w 1887 r. opatentowano gazogenerator Lurgiego z przesuwnym złożem węgla. W porównaniu z pierwszymi instalacjami zgazowania stosowane obecnie rozwiązania systemów reakcyjnych cechują się znacznie większą zdolnością przerobową oraz niezawodnością eksploatacyjną.

Opublikowane w 2013 r. dane na temat stanu rozwoju przemysłowych układów zgazowania na świecie^{1, 2)} wskazują na niespotykanie dynamiczny rozwój tej technologii. Znajduje to m.in. odzwierciedlenie w 48-proc. wzroście produkcji gazu procesowego w porównaniu ze sta-



Dr inż. Tomasz CHMIELNIAK w roku 1992 ukończył studia na Wydziale Inżynierii Środowiska, a w 1998 r. uzyskał stopień doktora na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Od 2004 r. jest dyrektorem Centrum Badań Laboratoryjnych Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu. Specjalność – procesy odpylania i oczyszczania gazów oraz technologie termicznego przetworstwa paliw stałych, biomasy i odpadów ze szczególnym uwzględnieniem procesów zgazowania i pirolizy.



Dr inż. Aleksander SOBOLEWSKI w roku 1986 ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach, gdzie uzyskał również stopień doktora nauk technicznych. Obecnie jest dyrektorem Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu. Specjalność - zagadnienia technologii przeróbki węgla, ochrony środowiska w koksownictwie, hydrodynamika złoża fluidalnego, a także procesy adsorpcyjne i termiczne metody przeróbki odpadów.

Table 1. Summary of installation and gasification reactors, the 1999–2013^{1, 2)}

Tabela 1. Zestawienie instalacji i reaktorów zgazowania, lata 1999–2013^{1, 2)}

Rok aktualizacji	Układy istniejące, instalacje/reaktory zgazowania	Układy budowane, instalacje/reaktory zgazowania	Układy planowane, instalacje/reaktory zgazowania	Układy istniejące, GWth	Układy budowane, GWth	Układy planowane, GWth
1999	128/366	b.d.	33/48	42,7	b.d.	18,2
2001	131/409	b.d.	32/59	43,3	b.d.	24,5
2004	117/385	b.d.	38/66	43,0	b.d.	25,3
2007	144/427	b.d.	10/34	56,2	b.d.	36,5
2010	192/405	11/17	37/76	70,8	10,9	40,4
2013	234/618	61/202	98/550	104,7	63,4	84,0

b.d. – brak danych

nem z 2010 r.^{1, 2)}. Przy uwzględnieniu zdolności produkcyjnych instalacji budowanych i planowanych wzrost produkcji w odniesieniu do danych z 2010 r. wynosi odpowiednio 137% i 256%. W tabeli 1 zestawiono liczby reaktorów zgazowania dla kolejnych aktualizacji baz danych dotyczących przemysłowych układów zgazowania na świecie^{1, 2)}. Przeglądy światowego stanu rozwoju technologii zgazowania są przeprowadzane cyklicznie co trzy lata (od 2001 r.) przez U.S. Department of Energy (DOE). Publikowane dane odzwierciedlają stan aktualny oraz prognozy rozwoju technologii.

Obecne kierunki rozwoju technologii zgazowania węgla są związane przede wszystkim z produkcją gazu syntezowego, który znajduje zastosowanie w produkcji substancji chemicznych (w tym wodoru) i paliw^{1, 2)}. Na rys. 1 przedstawiono strukturę produkcji substancji chemicznych. W celu ujednoczenia zmiennego składu gazu syntezowego struktura została przedstawiona w postaci strumieni mocy cieplnej tego gazu. Ocenia się, że 25% światowej produkcji amoniaku i 30% światowej

produkcji metanolu wytwarzane jest przy wykorzystaniu procesów zgazowania. Inne kierunki zastosowania gazu z procesów zgazowania to produkcja glikolu, etanolu oraz paliw płynnych i gazowych. W Azji obserwuje się gwałtowny wzrost produkcji syntetycznego gazu ziemnego.

Na świecie wykorzystuje się kilkanaście odmiennych technologii zgazowania paliw stałych. Stosowane rozwiązania procesowe tych technologii oraz konstrukcje reaktorów można podzielić na trzy zasadnicze typy: reaktory ze złożem stałym (*moving bed*), reaktory ze złożem fluidalnym (*fluidized bed*) oraz reaktory strumieniowe/dyspersyjne (*entrained flow*)^{2, 4-9)}.

W przypadku zgazowania węgla najbardziej obiecującymi rozwiązaniami technologicznymi, pozwalającymi na uzyskanie wysokiej sprawności konwersji przy dużej wydajności układu, są reaktory dyspersyjne i fluidalne. Pierwsze są oferowane komercyjnie i znalazły powszechne zastosowanie w przemyśle. Drugie, ze względu na wiele zalet, stanowią obiecujący kierunek rozwoju technologii. Charakterystykę typowych reaktorów zgazowania węgla przedstawiono w artykułach^{10, 11)}.

Przykładem technologii zgazowania węgla w złożu fluidalnym jest również rozwijane w IChPW zgazowanie węgla w reaktorze CFB (*circulating fluidized bed*) z wykorzystaniem CO₂¹²⁻¹⁶⁾. Atrakcyjność koncepcji wynika z wykorzystania ditlenku węgla jako czynnika zgazowującego, który doprowadza do układu węgiel (pierwiastek C) oraz tlen, co wpływa na poprawę efektywności procesu (zwiększenie strumienia entalpii chemicznej gazu procesowego, spadek zużycia tlenu) oraz na zmniejszenie względnej emisji CO₂. Badania eksperymentalne w skali laboratoryjnej i pilotowej oraz analizy procesowe i studia koncepcyjne prowadzone są w ramach Zadania Badawczego nr 3 „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) w ramach strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych pt.: „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii”. Efektem realizacji tych badań będzie opracowana w IChPW technologia zgazowania węgla o poziomie rozwoju, który odpowiada szóstemu poziomowi gotowości technologii¹⁷⁾.

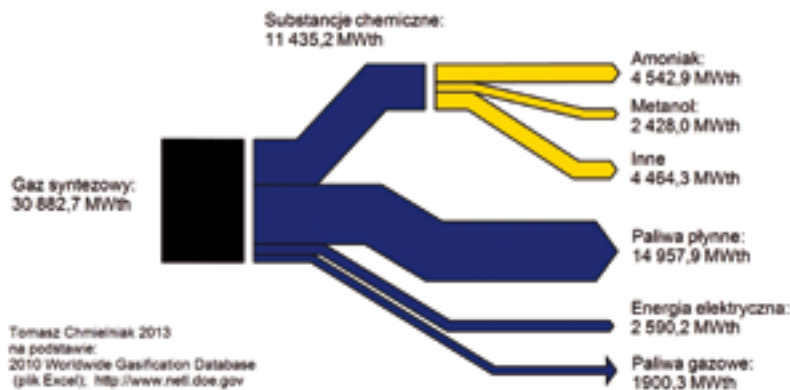


Fig. 1. Chemicals and fuels produced by gasification, working plants⁹⁾

Rys. 1. Światowa struktura produkcji substancji chemicznych i paliw ze zgazowania węgla, instalacje pracujące⁹⁾



Mgr inż. Grzegorz TOMASZEWICZ w roku 2009 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, kierunek technologia chemiczna. Od 2009 r. pracuje w Instytucie Chemicznej Przeróbki w Zabrze, od 2015 r. jest kierownikiem Zespołu Badań Małoskalowych i Analizy Termicznej w Centrum Badań Laboratoryjnych. Jest uczestnikiem studiów doktoranckich KIC PhD School Clean Coal Technologies w Akademii Górniczo-Hutniczej im Stanisława Staszica w Krakowie. Specjalność – zgazowanie paliw stałych, technologie usuwania CO₂ z gazów przemysłowych, technologia przetwórstwa smoły koksowniczej.

* Autor do korespondencji:

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803, Zabrze, tel.: (32) 271-00-41, fax: (32) 271-08-09, e-mail: gtomaszewicz@ichpw.pl

Zgazowanie węgla przy wykorzystaniu CO₂ jako utleniacza

Wykorzystanie CO₂ jako czynnika zgazowującego wydaje się interesującym i perspektywicznym kierunkiem rozwoju zgazowania węgla^{2, 12-16)}. Ditlenek węgla jest składnikiem gazów spalinowych. W przyszłości konieczne będzie opracowanie i wdrożenie technologii i sposobów jego zagospodarowania. Wykorzystanie CO₂ jako czynnika zgazowującego jest możliwe dzięki przebiegowi reakcji Boudouarda (C + CO₂ ↔ 2CO), której produktem jest tlenek węgla stanowiący, oprócz wodoru, podstawowy składnik gazu syntezowego¹⁸⁾.

Wyniki przykładowych obliczeń termodynamicznych procesu zgazowania węgla przy wykorzystaniu CO₂ dla trzech temperatur realizacji procesu (800°C, 1000°C i 1300°C) przedstawiono na rys. 2. Obliczenia przeprowadzono przy założeniu, że układ reakcyjny znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, do reaktora jako paliwo doprowadzany jest wyłącznie pierwiastek C, a proces przebiega przy zerowych stratach ciepłych do otoczenia. Przedstawione na rys. 2 zmiany ilości

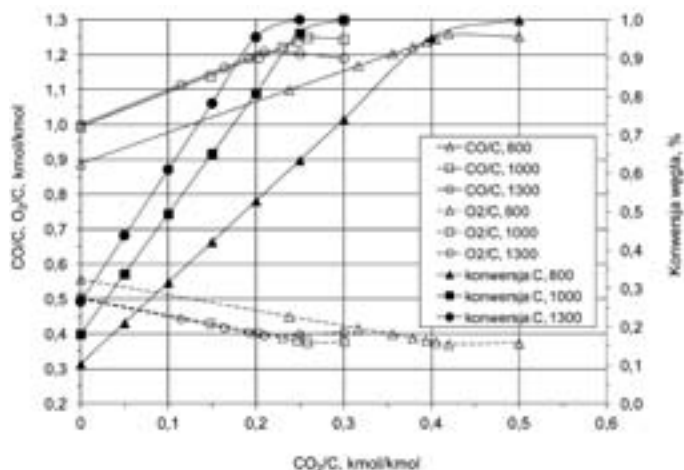


Fig. 2. Effect of CO_2 use in solid carbon gasification on the relative increase in CO production and decrease in O_2 consumption (CO_2/C , O_2/C and CO_2/C indicate the amounts of CO generated, O_2 consumed, and CO_2 fed to the system respectively with respect to the converted carbon)^{2, 12, 15)}

Rys. 2. Wpływ wykorzystania CO_2 w procesie zgazowania węgla pierwiastkowego na względny wzrost produkcji CO, zmniejszenie konsumpcji O_2 i stopnia konwersji karbonizatu (CO_2/C , O_2/C , CO_2/C – ilości wytwarzanego CO, zużytego O_2 i doprowadzonego do układu CO_2 w odniesieniu do doprowadzonego do układu pierwiastka C, który uległ konwersji)^{2, 12, 15)}

wytwarzanego CO, zużywanego tlenu oraz stopnia konwersji węgla odniesiono do strumienia doprowadzonego do układu pierwiastka C, który uległ konwersji. Wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego ditlenku węgla zwiększa się względna ilość wytwarzanego CO oraz stopień konwersji pierwiastka C, a maleje ilość zużytego tlenu. Dla każdej z temperatur istnieje pewien punkt optymalny, w którym względna produkcja CO oraz zużycie tlenu osiągają ekstremum. Jego istnienie jest związane bezpośrednio z momentem całkowitego przereagowania węgla (całkowity stopień konwersji pierwiastka C), po którym nie zachodzi już reakcja Boudouarda.

W wyniku wykorzystania CO_2 w procesie zgazowania osiągnięta jest większa wydajność procesu i mniejsze zużycie doprowadzonego tlenu w odniesieniu do zużytego paliwa. Wzrost sprawności układu to jednocześnie zmniejszenie emisji CO_2 przypadającego na jednostkę produktu końcowego. Istotną kwestią wydaje się obniżenie względnego zużycia tlenu, bowiem instalacje produkcji tlenu stanowią główny element kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych w układach zgazowania węgla.

Efektywne wykorzystanie ditlenku węgla w procesie zgazowania wymaga spełnienia kilku podstawowych warunków realizacji procesu. Proces powinien przebiegać w odpowiedniej temperaturze. Wyższe temperatury procesu przesuwają równowagę reakcji Boudouarda w kierunku tworzenia tlenu węgla(II). Ze względu na kinetykę procesu korzystne jest stosowanie podwyższonego ciśnienia, co pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia konwersji karbonizatu w akceptowalnym z punktu widzenia wymagań technologicznych czasie reakcji¹⁹⁾. Prowadzenie reakcji Boudouarda jest możliwe tylko przy zapewnieniu obecności reaktywnego karbonizatu, odpowiedniego czasu reakcji (ze względu na wymagania kinetyczne) oraz możliwie intensywnego kontaktu pomiędzy fazą stałą i gazową. Korzystne warunki można uzyskać w procesie zgazowania węgla w cyrkulującym złożu fluidalnym, w którym recyrkulacja częściowo skonwertowanego karbonizatu (wydzielonego z gazu procesowego) zapewnia dużą zawartość fazy stałej (karbonizatu i węgla) dobrze wymieszanej w strumieniu gazu.

Istotnym elementem rozwijanej w IChPW technologii ciśnieniowego zgazowania węgla z zastosowaniem ditlenku węgla jako czynnika zgazowującego jest rozwiązanie aparaturowe ciśnieniowego reaktora zgazowania z cyrkulującym złożem fluidalnym. Konstrukcja reaktora w skali pilotowej powstała przy wykorzystaniu wyników badań oraz

wieloletnich doświadczeń IChPW związanych z badaniami atmosferycznego fluidalnego reaktora zgazowania węgla w skali pilotowej (300 kg/h) oraz demonstracyjnej (6 t/h)²⁰⁻²²⁾.

Część doświadczalna

Materiały

W badaniach w skali pilotowej wykorzystywano węgle wytypowane do prac w ramach Zadania Badawczego „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej”. Właściwości stosowanych paliw zostały przedstawione w tabeli 2. Węgle do testów zgazowania były poduszane oraz mielone do ziarnienia poniżej 3,15 mm. Jako czynnik zgazowujący stosowano powietrze z czepni, tlen techniczny ze zbiorników kriogenicznych (produkcji Linde, czystość >99%), ditlenek węgla techniczny (produkcji Linde, czystość >99%).

Table 2. Properties of coals used in tests, lignite was predried

Tabela 2. Właściwości węgla wykorzystanych w badaniach, węgiel brunatny poduszony

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Test bezciśnieniowy		Test ciśnieniowy
			Wieczorek	Bełchatów	Bełchatów
Zawartość wilgoci całkowitej	W_t^r	%	7,4	5,8	10,7
Zawartość wilgoci	W^a	%	1,3	4,7	9,1
Zawartość popiołu	A^d	%	14,4	10,6	10,1
Zawartość części lotnych	V^{daf}	%	34,05	55,87	55,62
Ciepło spalania	Q_s^d	J/g	28571	23513	23540
Wartość opałowa	Q_t^r	J/g	25451	21030	19883
Zawartość siarki całkowitej	S_t^r	%	0,57	0,68	0,58
Zawartość węgla	C_t^a	%	71,9	57,2	55,1
Zawartość wodoru	H_t^a	%	4,03	4,53	4,09
Zawartość azotu	N^a	%	1,11	0,60	0,58
Zawartość tlenu (obliczona)	O_d^a	%	7,20	22,68	21,77
Zawartość chloru	Cl^a	%	0,339	0,026	0,013

Instalacje badawcze

Do przeprowadzenia badań nad zgazowaniem węgla w reaktorach z cyrkulującym złożem fluidalnym zostały przygotowane dwie instalacje pilotowe: pracująca pod ciśnieniem atmosferycznym (IPPS) (rys. 3) i pracująca pod zwiększonym ciśnieniem (IZOP) (rys. 4). Instalacje te zostały zmodernizowane i wybudowane w ramach realizacji projektu inwestycyjnego Centrum Czystych Technologii Węglowych²³⁾. Ogólne porównanie parametrów pracy obu tych instalacji przedstawiono w tabeli 3. Schematy obu tych instalacji przedstawiono na rys. 3 i 4.

Metodyka badań

Do reaktora fluidalnego podawano media zgazowujące: powietrze, tlen i ditlenek węgla. Przepływ czynników zgazowujących mierzono za pomocą przepływomierzy. Węgiel stosowany do badań przygotowywano w zewnętrznym obiekcie w węzle mielenia, suszenia i przesiewania paliwa. Węgiel po wysuszeniu był mielony, tak aby wielkość największych ziaren nie przekraczała 3,15 mm. Tak przygotowane

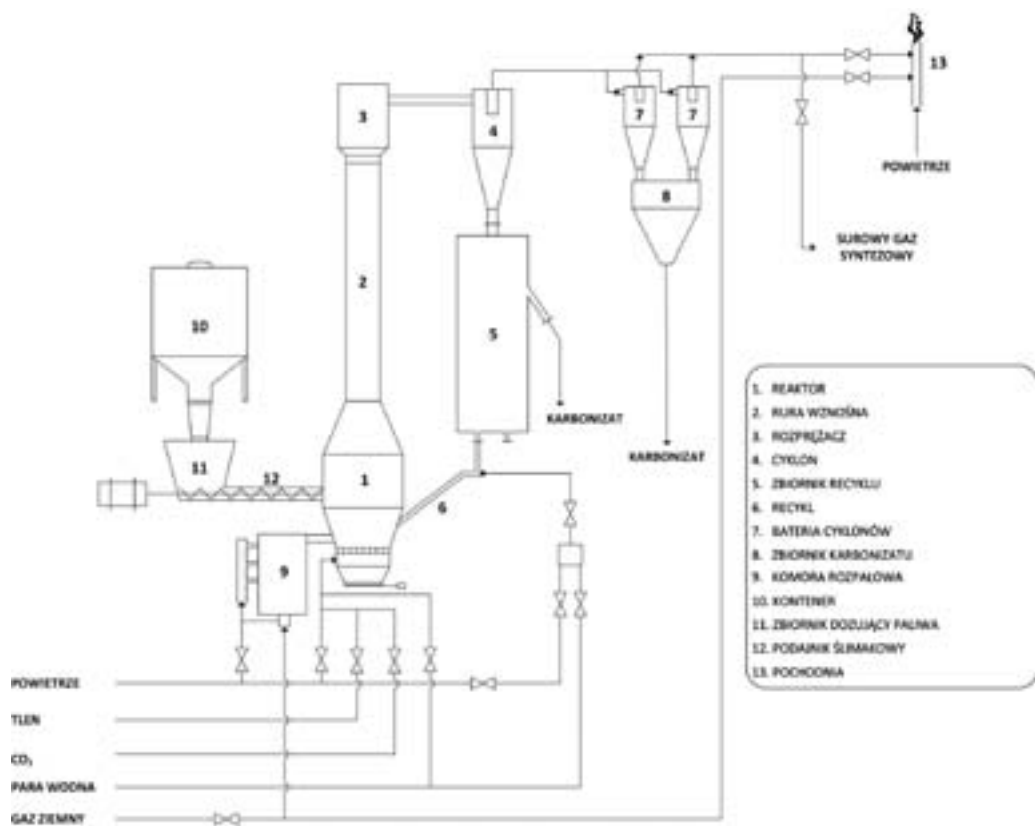


Fig. 3. Pilot plant for ambient pressure gasification of solid fuels in a circulating fluidized bed reactor (IPPS)

Rys. 3. Schemat ideowy instalacji pilotowej beciśnieniowego zgazowania paliw stałych w reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym (IPPS)

paliwo doprowadzono do zbiornika dozującego, a następnie za pomocą podajnika ślimakowego do reaktora. Przed rozpoczęciem dozowania węgla do reaktora konieczne było wygrzanie reaktora do temp. powyższej 400°C za pomocą spalin generowanych w wyniku spalania gazu ziemnego w komorze rozpalowej. Proces zgazowania zachodził w całej objętości reaktora (w części dolnej, w rurze wznoszącej oraz rozprężaczu). Powstały gaz procesowy unoszący część nieprzereagowanego karbonizatu wchodził do cyklonu, w którym następowało wydzielenie karbonizatu. Karbonizat opadał do zbiornika recyklu, z którego był dozowany do reaktora za pomocą dozownika recyklu w cyrkulacji zewnętrznej. Gaz procesowy pozbawiony większości czą-

stek stałych zawierał nieznaczna ilość drobnoziarnistego karbonizatu, który był oddzielany od gazu w kolejnych stopniach odpylania. W zależności od celu prowadzonych testów wstępnie oczyszczony i ochłodzony gaz procesowy mógł zostać spalony lub dostarczony do układów badawczych oczyszczania i konwersji gazu procesowego.

Działanie reaktora zależało od prędkości fazy gazowej i stężenia fazy stałej. W dolnej części reaktora występowało złożo fluidalne pęcherzowe turbulente. Konstrukcja reaktora pozwalała na takie utrzymywanie warunków aerodynamicznych, aby możliwa była intensywna wymiana ciepła i masy. Rejestracji temperatury, ciśnienia oraz przepływu mediów dokonywano automatycznie i zapisywano w pamięci systemu zbierania danych. Ilość produkowanego karbonizatu, zawartość substancji smolistych i wilgoci w gazie oznaczano okresowo w trakcie prób bilansowych.

Przeprowadzono dwie kampanie badań technologicznych. Każdy test technologiczny był prowadzony tak, aby utrzymywać stałe warunki procesowe przez kilka godzin (próba bilansowa). W tym czasie dokładnie określano strumienie paliwa dozowanego do reaktora oraz zbierano próbki produktów uzyskiwanych w procesie. Dane te następnie były wykorzystywane do obliczenia szczegółowego bilansu procesu zgazowania.

Przykładowy bilans masowy uzgodniony do wartości błędu względnego mniejszego niż 2% zobrazowano na rys. 5. Bilans ten przedstawia proces zgazowania węgla brunatnego Bełchatów w warunkach beciśnieniowych. Obserwowano zwiększenie stopnia przereagowania pierwiastka C zawartego w paliwie oraz zmniejszoną zawartość tego pierwiastka w karbonizacie. Efekt ten był obserwowany dla obydwu węgla poddanych testom. Badania

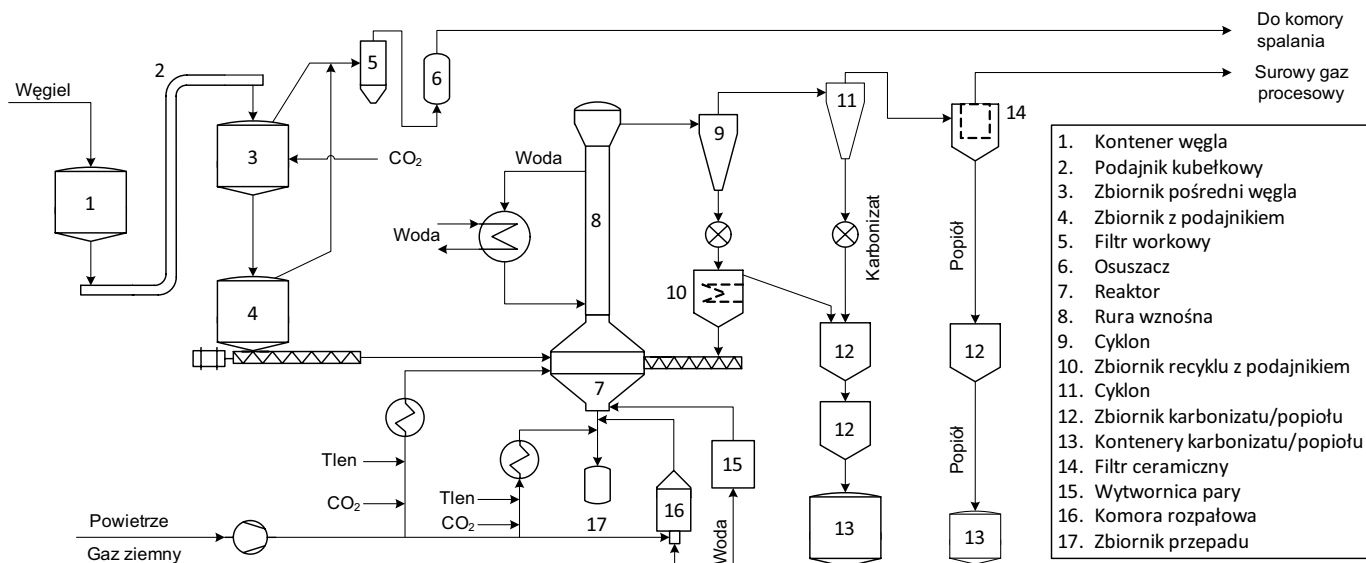


Fig. 4 Pilot plant-scale gasification under elevated pressure of solid fuels in a circulating fluidized bed reactor (IZOP)²⁾

Rys. 4. Schemat ideowy instalacji pilotowej ciśnieniowego zgazowania paliw stałych w reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym (IZOP)²⁾

Table 3. Operating parameters of the gasification plants

Tabela 3. Parametry operacyjne instalacji zgazowania

Parametr	IPPS	IZOP
Ilość dozowanego węgla, kg/h	300	100
Maksymalna temperatura pracy, °C	1100	1050
Ciśnienie pracy, kPa (nadciśnienie)	50	1000
Maksymalny strumień utleniacza		
Powietrze, kg/h	60	265
Tlen, kg/h	64	70
Ditlenek węgla, kg/h	380	270
Para wodna, kg/h	50	30

Table 4. Technological parameters of pilot scale test of lignite gasification

Tabela 4. Parametry technologiczne testów pilotowych zgazowania węgla brunatnego

Test	Temperatura, °C	Ciśnienie, bar	Ilość węgla, kg/h	Stosunek O ₂ /węgiel, kg/kg	Stosunek CO ₂ /węgiel, kg/kg	Stosunek CO/węgiel, kg/kg
1	908	3,2	33,5	0,35	1,46	0,38
2	913	4,9	53,4	0,36	1,34	0,39
3	913	3,4	30,2	0,45	1,74	0,46
4	919	2,8	30,6	0,42	1,26	0,44
5	905	1,3	19,7	0,56	1,92	0,28

wplywu ditlenku węgla na jakość gazu procesowego zostały szczególnie opisane w artykule²⁴). Bilans cieplny zaprezentowany na rys. 5 przedstawia ciepło fizyczne strumieni uwzględniające ich temperaturę.

Z uwagi na charakterystykę reaktorów fluidalnych i ich pracę w reżimie kinetycznym oczekiwano korzystnego wplywu ciśnienia na przebieg reakcji Boudouarda. Chociaż ta reakcja cechuje się ograniczeniami termodynamicznymi, to zgodnie z regułą przekory, a co za tym idzie z termodynamicznego punktu widzenia, zwiększanie ciśnienia nie było korzystne. Wybrane parametry z eksperymentów przeprowadzonych w skali pilotowej z wykorzystaniem

węgla Bełchatów w warunkach podwyższonego ciśnienia zawarto w tabeli 4. Przeprowadzono 5 pełnych testów zgazowania węgla brunatnego Bełchatów pod zwiększonym ciśnieniem. W badaniach tych stosowano mieszaninę tlenu i ditlenku węgla jako czynnika zgazowującego. Dane zawarte w tabeli 4 zostały przedstawione graficznie na rys. 6 i 7.

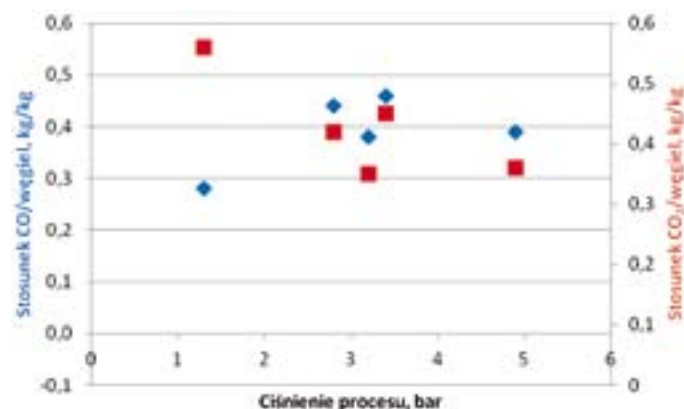


Fig. 6. Gasification pressure relations of the raw syngas composition

Rys. 6. Wplyw ciśnienia zgazowania na skład gazu procesowego

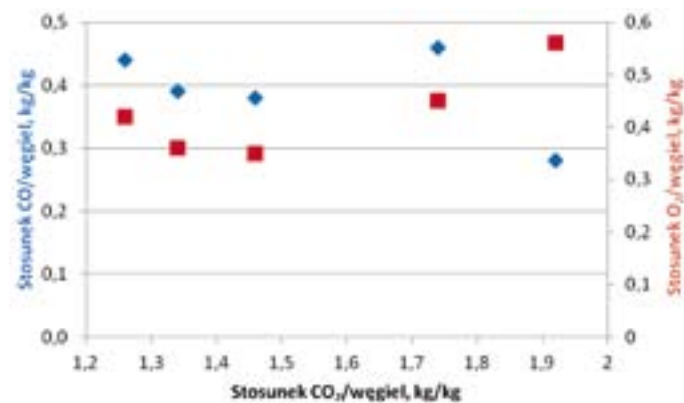


Fig. 7. Carbon dioxide feed-rate relations of the raw syngas composition

Rys. 7. Wplyw strumienia ditlenku węgla dozowanego do reaktora na skład gazu procesowego

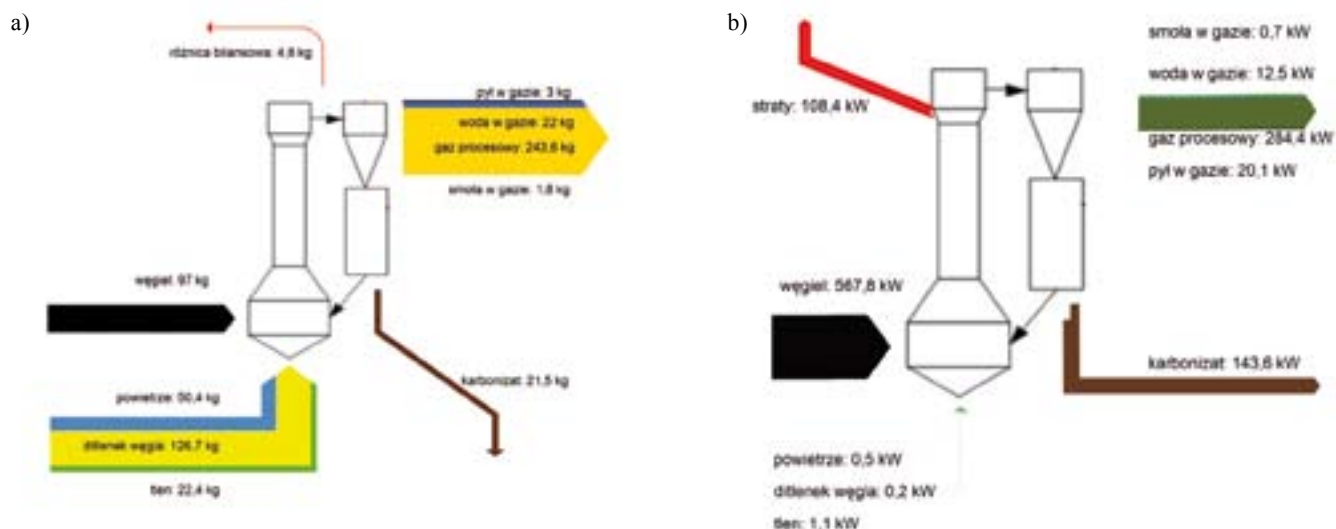


Fig. 5. Mass and heat balances of lignite gasification under ambient pressure

Rys. 5. Bilans masowy i cieplny zgazowania węgla brunatnego pod ciśnieniem atmosferycznym

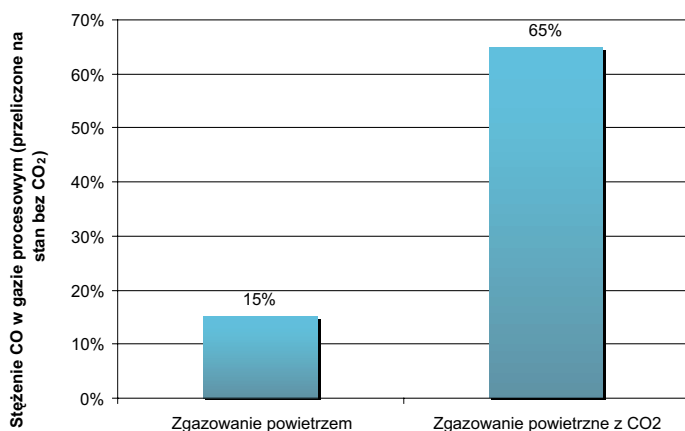


Fig. 8. Effect of CO₂ addition during air-blown gasification on CO content in the process gas calculated on the non-CO₂ conditions

Rys. 8. Wpływ dodatku CO₂ podczas zgazowania powietrzem na stężenie tlenu węgla w gazie procesowym w przeliczeniu na warunki bez CO₂

Efekt zastosowania CO₂ jako czynnika zgazowującego jest widoczny na rysunku 8. Dokonano przeliczenia składu gazu na stan bez CO₂. Przy typowym zgazowaniu powietrzem w instalacji beciśnieniowej uzyskuje się ok. 15% tlenu węgla(II) w gazie opuszczającym reaktor. Natomiast zastosowanie dodatkowego strumienia CO₂ w warunkach zgazowania powietrznego, przy zbliżonej temperaturze, daje w efekcie 65% tlenu węgla(II) w gazie procesowym.

Porównanie wyników z testów 2 i 5 pozwala na stwierdzenie, że przy zbliżonej temperaturze wzrost ciśnienia z 1,3 do 4,9 bar pomimo zmniejszenia ilości dozowanego CO₂ z 1,92 do 1,34 w przeliczeniu na jednostkę dozowanego węgla, daje w efekcie większą ilość tlenu węgla(II) w surowym gazie procesowym opuszczającym reaktor.

Podsumowanie i wnioski

W reaktorach fluidalnych, w przeciwieństwie do reaktorów zawieszonych (dyspersyjnych/strumieniowych), oprócz gazu procesowego generowany jest także karbonizat, który jest nośnikiem energii. Może on stanowić produkt procesu zgazowania lub zostać efektywnie zagospodarowany w ramach instalacji wytwórczej, np. przez spalanie

Table 5. Parameters of demonstration plant with coal gasification in circulating fluidized bed reactor with CO₂ use as gasification agent²⁵⁾

Tabela 5. Parametry demonstracyjnego układu zgazowania węgla w reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym przy wykorzystaniu CO₂²⁵⁾

Parametr	Jednostka	Wartość
Zużycie węgla (stan roboczy) ^a	kg/h	62 500
Strumień entalpii chemicznej ^b	MWth	ok. 200
Zużycie powietrza	kg/h	175 068
Zużycie wody	kg/h	77 414
Produkcja metanolu (klasa AA)	kg/h	14 594
Produkcja energii (moc netto)	MWe	28,3
Produkcja siarki	kg/h	17
Produkcja azotu	kg/h	112 457
Produkcja ditlenku węgla ^c	kg/h	32 074
Sprawność procesu ^d	%	51

^awęgiel surowy, podsuszony 40 Mg/h, ^bobliczony z wartości opalowej, ^cwydzielony CO₂, możliwy do sekwestracji geologicznej, ^dstosunek entalpii strumienia wytwarzanego metanolu do entalpii chemicznej węgla, który uległ konwersji w reaktorze zgazowania

i produkcję energii elektrycznej. W przypadku układu ciśnieniowego zgazowania węgla w reaktorze fluidalnym przy wykorzystaniu CO₂ jako reagenta optymalne wydaje się zastosowanie ciśnieniowego spalania tlenowego karbonizatu^{14, 16)}. W takim przypadku wytworzony w instalacji spalania ditlenek węgla może zostać bezpośrednio zagospodarowany w reaktorze zgazowania bez konieczności stosowania dodatkowych operacji związanych z przygotowaniem go do sekwestracji. Produkowany w układzie zgazowania fluidalnego gaz procesowy zawiera oprócz H₂, CO i CO₂ znaczne ilości CH₄ oraz w mniejszych ilościach lekkie węglowodory alifatyczne (C₂H₄, C₂H₆) i aromatyczne (C₆H₆, C₁₀H₈), smołę oraz zanieczyszczenia (H₂S, COS, NH₃, HCN). Węglowodory aromatyczne i smoła (w każdym przypadku) oraz metan i węglowodory alifatyczne (w przypadku zastosowań gazu procesowego do celów chemicznych) stanowią jego niepożądane składniki i muszą zostać usunięte lub poddane konwersji. Stanowią one zresztą cenne źródło wodoru, a ich konwersję można przeprowadzić, wykorzystując procesy reformingu autotermicznego ATR (*autothermal reforming*), częściowego utleniania POX (*partial*

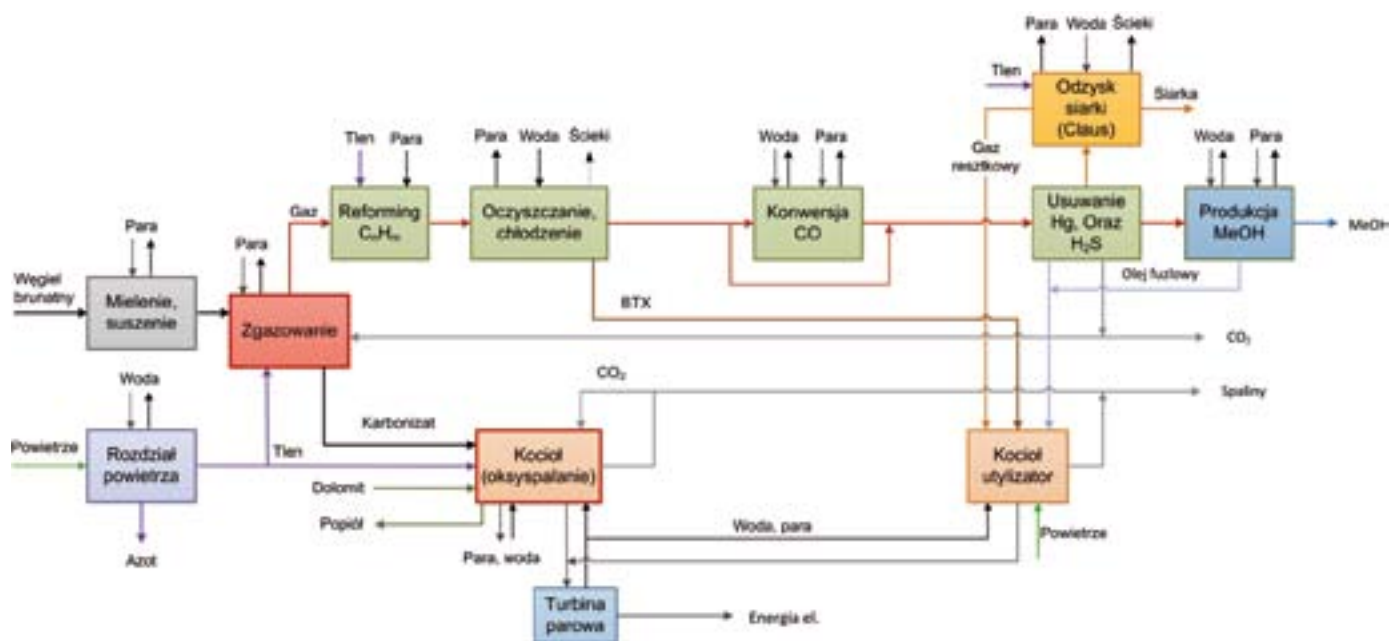


Fig. 9. Demonstration plant for coal gasification in the CO₂ atmosphere. The circulating fluidized bed reactor combined with oxy-combustion of char²⁵⁾

Rys. 9. Schemat demonstracyjnej instalacji zgazowania węgla przy zastosowaniu CO₂. Reaktor z cyrkulującym złożem fluidalnym zintegrowany z tlenowym spalaniem karbonizatu²⁵⁾

oxidation) lub CPOX (*catalytical partial oxidation*). Gaz procesowy po konwersji zawiera nieznaczne ilości węglodorów kondensujących, które są usuwane wraz z fenolami, NH_3 i HCN w skrubierach zasilanych wodą technologiczną. Usunięte z gazu węglowodory po wydzieleniu mogą być zawrócone do węgla spalania tlenowego¹⁶). Pozostałe węzły obróbki gazu (konwersja CO, odsiarczanie i usuwanie CO_2) są tożsame z układami stosowanymi w przypadku technologii zgazowania węgla w reaktorach zawieszinowych.

Kolejnym etapem rozwoju technologii po badaniach w skali pilotowej powinno być przedstawienie układu zgazowania w skali demonstracyjnej. Pozytywne wyniki badań w tej skali będą podstawą dla rozwoju technologii w skali komercyjnej. W ramach prac realizowanych w IChPW (Zadanie Badawcze nr 3) opracowywany jest projekt procesowy układu demonstracyjnego ukierunkowanego na produkcję chemiczną. Projekt ten zakłada, że układ produkcyjny będzie zintegrowany z reaktorem zgazowania podsuszonego węgla brunatnego o wydajności 40 Mg/h²⁵). Schemat tej demonstracyjnej instalacji przedstawiono na rys. 9. W tabeli 4 przedstawiono podstawowe parametry projektowanego układu demonstracyjnego.

Ilość produkowanego karbonizatu (22%) w przeliczeniu na ilość wprowadzonego węgla wydaje się być duża, jednak należy mieć świadomość, że zawartość popiołu w karbonizacie przekracza 55%. Mimo to taki karbonizat, ze względu na jego kaloryczność oraz uziarnienie typowe dla węgla dozowanego do kotłów fluidalnych, jest atrakcyjnym surowcem do wytwarzania energii elektrycznej. Dlatego integracja reaktora zgazowania z kotłem fluidalnym wydaje się być właściwym rozwiązaniem, co ma swoje odzwierciedlenie w konfiguracji instalacji demonstracyjnej.

Technologie zgazowania paliw w złożu fluidalnym budzą coraz większe zainteresowanie na świecie. Ze względu na niższe temperatury procesu niż w przypadku reaktorów dyspersyjnych (poniżej temperatury topnienia popiołu) technologie te charakteryzują się relatywnie niskimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi oraz dużą niezawodnością i dyspozycyjnością pracy. Ponadto, wysoka sprawność działania, umiarkowane zapotrzebowanie na tlen i parę oraz duża elastyczność paliwowa powodują, że technologie fluidalne stanowią interesującą alternatywę dla zgazowania w reaktorach dyspersyjnych. Dodatkowo, wykorzystanie technologii fluidalnego zgazowania węgla pozwala na uzyskanie korzystnych warunków dla przebiegu reakcji Boudouarda²⁶). Recykulacja częściowo skonwertowanego karbonizatu (oddzielonego z gazu procesowego) zapewnia warunki dużej koncentracji fazy stałej (karbonizatu i węgla) dobrze wymieszanej w strumieniu gazu. Występujący w reaktorze reaktywny karbonizat o dużej zawartości węgla umożliwia zachodzenie na jego powierzchni konwersji doprowadzonego do układu CO_2 do tlenku węgla(II), podstawowego składnika gazu syntezowego.

Wyniki badań pilotowych prowadzonych w IChPW potwierdzają korzystny wpływ CO_2 zastosowanego jako czynnik zgazowujący. Uzyskane wyniki badań wykorzystano do opracowania koncepcji, projektu technologicznego oraz studiów wykonalności instalacji demonstracyjnej zgazowania węgla w złożu fluidalnym przy wykorzystaniu CO_2 jako utleniaacza. W efekcie stanowiąc one będą podstawą dla podjęcia strategicznych decyzji dotyczących budowy układu demonstracyjnego oraz rozwoju technologii zgazowania węgla w Polsce.

Praca wykonana w ramach Zadania badawczego nr 3 finansowanego przez NCBiR na podstawie umowy nr SP/E/3/7708/10.



Otrzymano: 23-01-2015

LITERATURA

1. C. Higman, Mat. Conf. Gasification Technologies, Colorado Springs, 16 października 2013 r.
2. T. Chmielniak, *Badania symulacyjne technologii wytwarzania wodoru w aspekcie emisji CO_2 . Wydobycie, transport i przetwórstwo węgla*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2014.
3. 2010 Worldwide Gasification Database (plik Excel), dostęp: <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/worlddatabase/index.html>.
4. M. Ściążko, T. Chmielniak, [w:] *Gasification for practical applications* (red. Yongseung Yun), InTech 2012, DOI: 10.5772/48556 <http://www.intechopen.com/books/gasification-for-practical-applications/cost-estimates-of-coal-gasification-for-chemicals-and-motor-fuels>, dostęp styczeń 2015.
5. A.J. Minchener, *Fuel* 2005, **84**, 2222.
6. A.G. Collot, *Intern. J. Coal. Geol.* 2006, **65**, 191.
7. M.C. Trevino, *Integrated gasification combined cycle technology IGCC. Its actual application in Spain*, ELCOGAS, Club Español de la Energía, Puertollano 2002.
8. J. Ratafia-Brown, L. Manfredo, J. Hoffmann, M. Ramezan, *Major environmental aspects of gasification-based power generation technologies. Final Report*, National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy 2002, <http://www.netl.doe.gov>, dostęp styczeń 2015.
9. R.D. Parekh, *Handbook of gasifiers and gas treatment systems*, United States Department of Energy, Contract No. DE-ACO1-78ET10159, McLean, Virginia 1982.
10. T. Chmielniak, J. Bigda, A. Czardybon, J. Popowicz, G. Tomaszewicz, *Przem. Chem.* 2014, **93**, 232.
11. G. Czerski, T. Dziok, A. Strugała, S. Porada, *Przem. Chem.* 2014, **93**, 1393.
12. T. Chmielniak, G. Tomaszewicz, *Karbo* 2012, nr 3, 191.
13. T. Chmielniak, M. Ściążko, A. Sobolewski, G. Tomaszewicz, J. Popowicz, *Polityka Energetyczna* 2012, **15**, 125.
14. T. Chmielniak, M. Ściążko, A. Sobolewski, *Karbo* 2013, nr 1, 6.
15. T. Chmielniak, M. Ściążko, G. Tomaszewicz, M. Tomaszewicz, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, **117**, 1479.
16. T. Chmielniak, J. Popowicz, *Chemik* 2013, **67**, 415.
17. Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 4 stycznia 2011 r. w sprawie sposobu zarządzania przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju realizacją badań naukowych lub prac rozwojowych na rzecz obronności i bezpieczeństwa państwa, *Dz.U.* 2011, nr 18, poz. 91.
18. C. Higman, M.J. van der Burgt, *Gasification*, Gulf Professional Publishing, Elsevier, Houston (Texas) 2008.
19. F. Irfan, M.R. Usman, K. Kusakabe, *Energy* 2011, **36**, 12.
20. M. Ściążko, *Studium aerodynamiki cyrkulacyjnego reaktora fluidalnego w szczególności do pirolizy węgla*, Zesz. Nauk. Polit. Śląskiej, Chemia z. 143, Gliwice 2001.
21. H. Zieliński, M. Ściążko, *Opracowanie technologii pirolizy węgla w reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym w powiązaniu z produkcją paliwa bezdymnego lub energii elektrycznej w kombinowanym cyklu gazowo-parowym. Sprawozdanie końcowe*, Centrum Uszlachetniania Węgla (CUW), Politechnika Śląska, IChPW, Zabrze 1993.
22. M. Ściążko, H. Zieliński, *Chem. Eng. Technol.* 1995, **18**, 343.
23. R. Lajnert, B. Latkowska, *Przem. Chem.* 2013, **92**, 215.
24. G. Tomaszewicz, A. Czapliski, A. Sobolewski, *Karbo* 2014, nr 4, 78.
25. Praca zbiorowa *Sprawozdanie merytoryczne z realizacji części tematu badawczego nr 7.1 pt.: „Projekt technologiczny instalacji demonstracyjnej zgazowania. Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej”*, IChPW, 1 stycznia–31 grudnia 2014 r.
26. M. Tomaszewicz, G. Łabojko, G. Tomaszewicz, M. Kotyczka-Morańska, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012, **113**, 1327.