

MODEL RÓWNOWAGOWY PROCESU ZGAZOWANIA WĘGLA PARĄ WODĄ

Magdalena Cempa-Balewicz, M. Jacek Łączny, Adam Smoliński, Sebastian Iwaszenko

Główny Instytut Górnictwa, e-mail: mcepa@gig.eu

Streszczenie

Zgazowanie węgla to złożony proces następczo-równoległych reakcji chemicznych zachodzących w podwyższonej temperaturze między częścią organiczną substancji węglowej a czynnikiem zgazowującym. W modelowaniu procesu zgazowania węgla stosowane są dwa podejścia: równowagowe i kinetyczne. Metody wyznaczania równowagi termodynamicznej można podzielić na dwie grupy: metody stechiometryczne oraz metody niestechiometryczne. W artykule zaprezentowano model równowagowy procesu zgazowania węgla parą wodną opracowany dla eksperymentu przeprowadzonego w skali laboratoryjnej (Smoliński 2008, 2011). W pracy rozwinięto koncepcję podziału układu reakcyjnego na dwie strefy, w których wynik jednego z etapów stanowi dane wejściowe do kolejnego. W oparciu o podstawowe prawa fizykochemiczne oszacowano skład mieszaniny gazów. Obliczona zawartość gazów w mieszaninie pozostaje w dobrej korelacji z wynikami eksperymentu.

Słowa kluczowe

model równowagowy, zgazowanie, węgiel

1. WPROWADZENIE

Zgazowanie węgla jest ciągiem przemian termochemicznych zachodzących w podwyższonej temperaturze między częścią organiczną substancji węglowej a czynnikiem zgazowującym, takim jak: tlen, para wodna, powietrze, ditlenek węgla. Celem procesu jest produkcja paliwa gazowego – gazu syntezowego, który znajduje szerokie zastosowanie przemysłowe, głównie w syntezie chemicznej. Na właściwości energetyczne otrzymanego gazu wpływa przede wszystkim rodzaj użytego czynnika zgazowującego i parametry procesu, takie jak: temperatura i ciśnienie (Smoliński 2010; Rauk 1981).

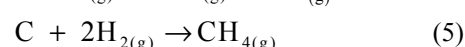
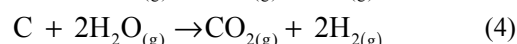
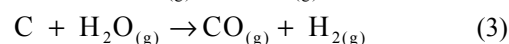
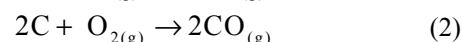
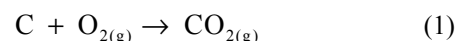
Proces zgazowania to układ skomplikowanych następczo-równoległych reakcji chemicznych (Golec, Ilmurzyńska 2008). Od strony obliczeń chemicznych wyróżnia się dwa podejścia do problematyki modelowania procesu zgazowania węgla: termodynamiczne (modele równowagowe) oraz kinetyczne (modele kinetyczne).

W artykule podjęto próbę analizy procesu zgazowania węgla kamiennego parą wodną, bazując na rozważaniach termodynamicznych. Modele równowagowe opierają się na założeniu, że szybkość poszczególnych reakcji chemicznych i fizykochemicznych jest nieskończenie duża tak, że układ pozostaje w równowadze termodynamicznej. Pod pojęciem modelowania procesu zgazowania rozumie się tu wyznaczenie składu równowagowego gazu powstałego przez działanie czynnikiem zgazowującym na próbkę węgla. Skład równowagowy mieszaniny reakcyjnej to taki, który ustaliłby się, gdyby reagenty pozostawały w bezpośrednim kontakcie przez czas nieskończenie długi. Stężenia reagentów osiągają zatem w stanie równowagi wartości graniczne (Golec, Ilmurzyńska 2008).

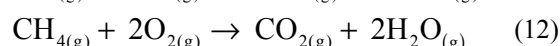
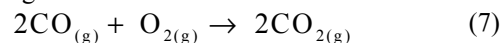
2. WYBRANE REAKCJE WYSTĘPUJĄCE W PROCESIE ZGAZOWANIA

Przedstawiono reakcje chemiczne typowe dla procesu zgazowania węgla, zakładając, że produkty reakcji nie zawierają wyższych związków organicznych oraz wyższych węglodorów (Golec, Ilmurzyńska 2008; Białecka 2008; Tomczek 1991). Są to:

- reakcje heterogeniczne:



- reakcje homogeniczne:



Mimo występowania w substancji organicznej węgla innych składowych poza pierwiastkowym węglem, zakłada się, że zasadnicze reakcje zgazowania węgla można rozpatrywać w odniesieniu do tego pierwiastka jako substratu. Taki spo-

sób postępowania jest uzasadniony znacznym udziałem węgla pierwiastkowego, a także potrzebą pewnych uproszczeń przy rozpatrywaniu tak złożonych układów (Wasilewski 1980).

3. BILANSOWANIE PROCESÓW ZGAZOWANIA WĘGLA

Poniżej zamieszczono równania bilansowania pierwiastków w procesie (Kozaczka 1994). Ilość poszczególnych pierwiastków w paliwie (w przeliczeniu na 1 kmol paliwa) oblicza się z zależności:

$$(C)_{\text{pal}} = \frac{C/12}{C/12 + H/2 + O/32 + N/28 + S/32 + W/18}, \frac{\text{kmol C}}{\text{kmol paliwa}} \quad (13)$$

$$(H)_{\text{pal}} = \frac{H+W/9}{C/12 + H/2 + O/32 + N/28 + S/32 + W/18}, \frac{\text{kmol H}}{\text{kmol paliwa}} \quad (14)$$

$$(O)_{\text{pal}} = \frac{O/16 + W/18}{C/12 + H/2 + O/32 + N/28 + S/32 + W/18}, \frac{\text{kmol O}}{\text{kmol paliwa}} \quad (15)$$

$$(N)_{\text{pal}} = \frac{N/14}{C/12 + H/2 + O/32 + N/28 + S/32 + W/18}, \frac{\text{kmol N}}{\text{kmol paliwa}} \quad (16)$$

Ilość poszczególnych pierwiastków w czynniku zgazowującym (w przeliczeniu na 1 kmol czynnika konwertującego) oblicza się z zależności:

$$(C)_{\text{kon}} = x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2}, \frac{\text{kmol C}}{\text{kmol czynnika konwertującego}} \quad (17)$$

$$(H)_{\text{kon}} = 2x_{\text{H}_2\text{O}}, \frac{\text{kmol H}}{\text{kmol czynnika konwertującego}} \quad (18)$$

$$(O)_{\text{kon}} = x_{\text{H}_2\text{O}} + 2x_{\text{O}_2} + x_{\text{CO}}, \frac{\text{kmol O}}{\text{kmol czynnika konwertującego}} \quad (19)$$

$$(N)_{\text{kon}} = 2x_{\text{N}_2}, \frac{\text{kmol N}}{\text{kmol czynnika konwertującego}} \quad (20)$$

Przy założeniu, że w procesie n_{pal} kmoli paliwa reaguje z n_{kon} kmolami czynnika konwertującego, bilans poszczególnych pierwiastków w gazie wynikowym będzie miał postać:

$$n_{\text{pal}}(C)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(C)_{\text{kon}} = (C) \quad (21)$$

$$n_{\text{pal}}(H)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(H)_{\text{kon}} = (H) \quad (22)$$

$$n_{\text{pal}}(O)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(O)_{\text{kon}} = (O) \quad (23)$$

$$n_{\text{pal}}(N)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(N)_{\text{kon}} = (N) \quad (24)$$

gdzie:

C, H, O, N, W – udział masowy w próbce węgla odpowiednio pierwiastków: węgiel, wodór, tlen, azot oraz wilgoci;

$(C)_{\text{pal}}, (H)_{\text{pal}}, (O)_{\text{pal}}, (N)_{\text{pal}}$ – ilość poszczególnych pierwiastków w paliwie (kmol pierwiastka/kmol paliwa),

$(C)_{\text{kon}}, (H)_{\text{kon}}, (O)_{\text{kon}}, (N)_{\text{kon}}$ – ilość poszczególnych pierwiastków w czynniku konwertującym (kmol pierwiastka/kmol czynnika konwertującego),

$(C), (H), (O), (N)$ – ilość poszczególnych pierwiastków w gazie syntezowym, kmol pierwiastka;

$x_{\text{H}_2\text{O, kon}}, x_{\text{CO}_2, \text{kon}}, x_{\text{O}_2, \text{kon}}, x_{\text{N}_2, \text{kon}}$ – udział molowy poszczególnych gazów w czynniku konwertującym, odpowiednio para wodna, ditlenek węgla, tlenek węgla, tlen, azot,

$n_{\text{pal}}, n_{\text{kon}}$ – ilości paliwa i czynnika zgazowującego, które przereagowały ze sobą, kmol.

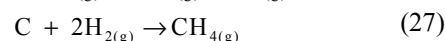
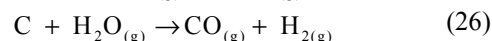
4. PODSTAWY METODY OBLICZENIOWEJ

Metody wyznaczania równowagi termodynamicznej można podzielić na dwie grupy: metody stechiometryczne i metody niestechiometryczne.

W metodach niestechiometrycznych jako dane wejściowe przyjmuje się: początkowy skład mieszaniny reakcyjnej, zbiór związków chemicznych występujących w produktach, wyrażenia określające potencjały termodynamiczne każdego związku, parametry stanu równowagi (temperatura, ciśnienie). Wyznaczenie składu równowagowego mieszaniny polega w tej metodzie na znalezieniu takiej liczby moli każdego z reagentów, która odpowiada minimum potencjału termodynamicznego. W metodzie tej nie ma konieczności określania reakcji chemicznych ani stałych równowagi (Golec, Ilmurzyńska 2008).

W metodach stechiometrycznych jako dane wejściowe przyjmuje się: początkowy skład mieszaniny reakcyjnej, zbiór związków chemicznych występujących w produktach, zbiór reakcji chemicznych, wyrażenia określające stałą równowagi poszczególnych reakcji, parametry stanu równowagi (temperatura, ciśnienie). Stechiometryczne metody obliczeń różnią się między sobą ilością uwzględnianych związków chemicznych, a tym samym zbiorem analizowanych reakcji chemicznych oraz sposobem rozwiązywania układu równań nieliniowych (Kozaczka 1994).

W artykule odwołano się do metody stechiometrycznej, a w szczególności bazowano na założeniach obliczeniowych zaproponowanych przez Gumza i Traustela. Gumz rozszerzył schemat obliczeniowy zaproponowany przez Traustela o dowolny skład paliwa oraz ciśnienie wyższe od atmosferycznego (Kozaczka 1994). Przyjęto zatem, że gaz wynikowy składa się wyłącznie z cząsteczek: ditlenku węgla, tlenku węgla, metanu, wodoru, pary wodnej, azotu. Gazy te powstają w wyniku odgazowania węgla i w wyniku reakcji chemicznych opisanych poniższymi równaniami:



Układ składa się zatem wyłącznie z atomów: węgla, wodoru, tlenu, azotu. Bazując na prawie Daltona, bilansie pierwiastków w procesie zgazowania oraz stałych równowagi reakcji, dla układu w stanie równowagi zapisano następujące równania:

$$p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{CH}_4} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} - 1 = 0 \quad (28)$$

$$(C) - (n_{\text{pal}}(C)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(C)_{\text{kon}}) = 0 \quad (29)$$

$$(H) - (n_{\text{pal}}(H)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(H)_{\text{kon}}) = 0 \quad (30)$$

$$(O) - (n_{\text{pal}}(O)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(O)_{\text{kon}}) = 0 \quad (31)$$

$$(N) - (n_{\text{pal}}(N)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(N)_{\text{kon}}) = 0 \quad (32)$$

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad (33)$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (34)$$

$$K_3 = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} \quad (35)$$

gdzie:

$(C)_{\text{pal}}, (H)_{\text{pal}}, (O)_{\text{pal}}, (N)_{\text{pal}}$ – ilość poszczególnych pierwiastków w paliwie, kmol pierwiastka/kmol paliwa;

$(C)_{\text{kon}}, (H)_{\text{kon}}, (O)_{\text{kon}}, (N)_{\text{kon}}$ – ilość poszczególnych pierwiastków w czynniku konwertującym, kmol pierwiastka/kmol czynnika konwertującego;

$(C), (H), (O), (N)$ – ilość poszczególnych pierwiastków w gazie wynikowym powstałym po zgazowaniu n_{pal} kmoli paliwa n_{kon} kmolami czynnika konwertującego, kmol pierwiastka;

$p_{\text{CO}_2}, p_{\text{CO}}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{CH}_4}, p_{\text{N}_2}, p_{\text{H}_2\text{O}}$ – ciśnienie cząstkowe odpowiednio ditlenku węgla, tlenku węgla, wodoru, metanu, azotu, pary wodnej, atm;

$n_{\text{pal}}, n_{\text{kon}}$ – ilość paliwa i czynnika zgazowującego reagujących ze sobą, kmol;

K_1, K_2, K_3 – stałe równowagi reakcji chemicznych.

Istnieje ponadto związek między ciśnieniem cząstkowym poszczególnych gazów a bilansem pierwiastków w gazie wynikowym. Jeżeli przyjmuje się, że gaz wynikowy składa się tylko z takich substancji, jak: ditlenek węgla, tlenek węgla, metan, wodór, para wodna, azot, zależności te można zapisać następująco:

$$\frac{(C)}{n} p = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{CH}_4} \quad (36)$$

$$\frac{(H)}{n} p = 2p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{H}_2} + 4p_{\text{CH}_4} \quad (37)$$

$$\frac{(O)}{n} p = 2p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (38)$$

$$\frac{(N)}{n} p = 2p_{\text{N}_2} \quad (39)$$

gdzie:

n – liczba kmoli gazu wynikowego, kmol;

p – ciśnienie procesu, atm.

Przy założeniu, że proces przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym i powstaje jeden kmol gazu wynikowego równania (36)–(39) upraszczają się do postaci:

$$(C) = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{CH}_4} \quad (40)$$

$$(H) = 2p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{H}_2} + 4p_{\text{CH}_4} \quad (41)$$

$$(O) = 2p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (42)$$

$$(N) = 2p_{\text{N}_2} \quad (43)$$

Z połączenia równań (28)–(35) i (40)–(43) otrzymano następujący układ równań z ośmioma niewiadomymi:

$$\left. \begin{aligned} p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{CH}_4} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} - 1 &= 0 \\ n_{\text{pal}}(H)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(H)_{\text{kon}} &= 2p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{H}_2} + 4p_{\text{CH}_4} \\ n_{\text{pal}}(C)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(C)_{\text{kon}} &= p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{CH}_4} \\ n_{\text{pal}}(O)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(O)_{\text{kon}} &= 2p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2\text{O}} \\ n_{\text{pal}}(N)_{\text{pal}} + n_{\text{kon}}(N)_{\text{kon}} &= 2p_{\text{N}_2} \\ K_1 &= \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \\ K_2 &= \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \\ K_3 &= \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} \end{aligned} \right\} (44)$$

Dane wejściowe stanowi skład próbki węgla (w przeliczeniu na udziały masowe węgla, wodoru, tlenu, azotu oraz wilgoci), skład czynnika konwertującego oraz temperatura i ciśnienie procesu.

Ciśnienie cząstkowe poszczególnych gazów, liczba moli paliwa i czynnika zgazowującego stanowi rozwiązanie układu równań. Ponieważ obliczenia prowadzone są dla ciśnienia atmosferycznego i przy założeniu, że powstaje 1 kmol gazu wynikowego, ciśnienie cząstkowe gazów jest równe udziałowi molowemu (objętościowemu) oraz liczbie moli poszczególnych gazów w mieszaninie

$$p_i = x_i = n_i \quad (45)$$

gdzie:

p_i – ciśnienie cząstkowe i -tego składnika mieszaniny, atm;

x_i – udział molowy i -tego składnika w mieszaninie;

n_i – liczba kmoli poszczególnych gazów, kmol.

5. EKSPERYMENT ZGAZOWANIA WĘGLA PARĄ WODNĄ

We wcześniejszych pracach przedstawiono wyniki eksperymentów zgazowania węgla parą wodną prowadzonych w skali laboratoryjnej (Smoliński 2008, 2011). Eksperymenty przeprowadzane były w laboratoryjnej instalacji złożonej z reaktora ze złożem stałym, pieca oporowego, pompy wodnej z generatorem pary, separatora wody, przepływomierza oraz chromatografu gazowego. Próbkę węgla (3,1 g) umieszczano w dolnej części reaktora i ogrzewano do temperatury 973 K w atmosferze azotu. Podczas pracy reaktora kontrolowano ciśnienie i temperaturę, panujące w jego wnętrzu. Po ustabilizowaniu się temperatury, do reaktora wprowadzano parę wodną z prędkością przepływu $5,33 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{s}$. Powstający w reaktorze gaz syntezowy doprowadzany był do separatorów chłodzonych wodą, przepływomierza oraz do mikrochromatografu gazowego, za pomocą którego co 192 s mierzono automatycznie skład mieszaniny gazowej.

Parametry fizykochemiczne węgla oraz skład otrzymanego gazu przedstawiono odpowiednio w tabeli 1 i 2. Średni skład gazu syntezowego obliczono jako średnią arytmetyczną wyników z danych przedziałów czasowych (odrzucając początkowe i końcowe wyniki).

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne węgla (Smoliński 2008)

Nr próbki	Udział masowy								Ciepło spalania kJ/kg	Temperatura splekania °C	Temperatura mięknięcia °C	Temperatura topnienia °C	Temperatura płynięcia °C
	wilgość (W)	popiół (A)	siarka (S)	węgiel (C)	wodór (H)	azot (N)	tlen* (O)	części lotne (V)					
1	0,1105	0,1040	0,0185	0,6047	0,0346	0,0054	0,1277	0,3182	24 515	1 010	1 390	1 500	1 500
2	0,0916	0,0835	0,0088	0,6420	0,0393	0,0076	0,1348	0,2977	26 218	970	1 290	1 340	1 370
3	0,0744	0,0720	0,0192	0,6736	0,0414	0,0092	0,1194	0,3237	27 815	940	1 280	1 360	1 430
4	0,0164	0,1017	0,0131	0,7505	0,0428	0,0109	0,0755	0,3024	30 654	1 030	1 360	1 500	1 500
5	0,0446	0,1143	0,0160	0,6328	0,0428	0,0093	0,1495	0,3435	25 943	950	1 350	1 480	1 500
6	0,0602	0,0569	0,0050	0,7064	0,0408	0,0098	0,1307	0,3112	28 805	990	1 270	1 350	1 370
7	0,0493	0,0565	0,0065	0,7272	0,0432	0,0104	0,1173	0,3584	29 529	1 000	1 370	1 410	1 430
8	0,0915	0,0893	0,0071	0,6372	0,0382	0,0067	0,1367	0,3049	25 855	950	1 220	1 260	1 300
9	0,0650	0,2873	0,0082	0,4962	0,0346	0,0089	0,1087	0,2529	20 043	980	1 360	1 500	1 500
10	0,1106	0,0696	0,0203	0,6262	0,0330	0,0088	0,1349	0,2044	25 336	990	1 270	1 350	1 420
11	0,0136	0,0715	0,0030	0,7975	0,0442	0,0135	0,0702	0,2880	32 743	970	1 310	1 340	1 370

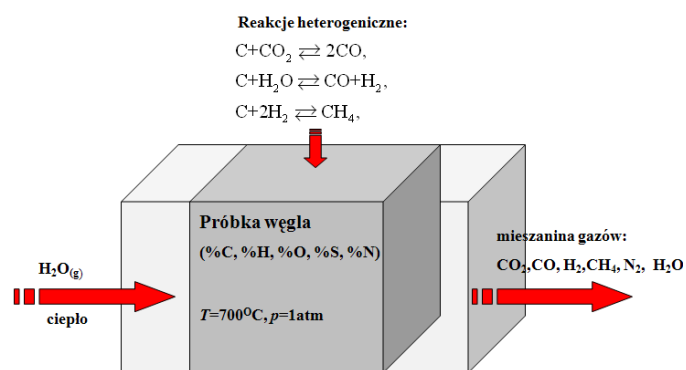
* Zawartość tlenu została obliczona z zależności $O = 1 - (W + A + C + H + S)$.

Tabela 2. Udział molowy (średni, maksymalny, minimalny) poszczególnych gazów w mieszaninie, wynik eksperymentu (Smoliński 2008)

Nr próbki	Udział molowy gazów w mieszaninie											
	X _{CO2}			X _{CO}			X _{CH4}			X _{H2}		
	średni	min.	maks.	średni	min.	maks.	średni	min.	maks.	średni	min.	maks.
1	0,2649	0,2584	0,2741	0,0971	0,0781	0,1207	0,0093	0,0055	0,0130	0,6288	0,6077	0,6488
2	0,3304	0,3170	0,3535	0,0343	0,0093	0,0474	0,0000	0,0000	0,0000	0,6353	0,6229	0,6441
3	0,2180	0,1978	0,2300	0,1471	0,0867	0,2159	0,0025	0,0000	0,0078	0,6324	0,5863	0,6856
4	0,2387	0,2300	0,2482	0,1413	0,1268	0,1545	0,0276	0,0235	0,0310	0,5924	0,5722	0,6187
5	0,3389	0,3106	0,3667	0,0359	0,0209	0,0719	0,0000	0,0000	0,0000	0,6253	0,6124	0,6447
6	0,2437	0,2215	0,2558	0,1473	0,1303	0,1927	0,0109	0,0100	0,0130	0,5981	0,5729	0,6115
7	0,2548	0,2363	0,2845	0,1234	0,1026	0,1428	0,0207	0,0000	0,0255	0,6012	0,5831	0,6319
8	0,2780	0,2627	0,2880	0,0911	0,0816	0,1210	0,0082	0,0069	0,0117	0,6226	0,6045	0,6346
9	0,1791	0,1676	0,2085	0,2060	0,1756	0,2305	0,0000	0,0000	0,0000	0,6149	0,6019	0,6334
10	0,2586	0,2479	0,2632	0,1135	0,1084	0,1191	0,0160	0,0127	0,0787	0,6119	0,6035	0,6290
11	0,2040	0,1847	0,2218	0,2267	0,1847	0,2521	0,0139	0,0113	0,0161	0,5554	0,5100	0,6152

6. MODEL RÓWNOWAGOWY PROCESU ZGAZOWANIA WĘGLA

W pierwszym etapie dla opisanych eksperymentów zgazowania węgla przyjęto model konceptualny zjawiska przedstawiony na rysunku 1.



Rys. 1. Model procesu zgazowania węgla parą wodną – I etap

Do układu doprowadzana jest para wodna (czynnik zgazowujący) oraz energia w postaci ciepła (założono, że temperatura układu jest stała i wynosi 973 K). W układzie umieszczona jest próbka węgla o parametrach określonych w tabeli 1. Założono, że przepływ czynnika jest na tyle wolny, że ustala się stan pseudorównowagowy. Uwzględniono, że w układzie przebiegają reakcje heterogeniczne, w wyniku których powstaje mieszanina gazów: ditlenek węgla, tlenek węgla, metan, wodór, para wodna, azot.

Zawartość poszczególnych pierwiastków w paliwie i czynnika zgazowującym obliczono według wzorów (13)–(16), (18) oraz (19). Wyniki obliczeń zamieszczono w tabeli 3. Czynnikiem zgazowującym to para wodna, więc składa się wyłącznie z atomów wodoru i tlenu. W składzie węgla kamiennego uwzględniono takie pierwiastki, jak: węgiel, wodór, tlen, azot.

Stałe równowagi w temperaturze $T = 973$ K obliczono z równań aproksymacyjnych zaproponowanych przez Gumza opartych na danych Bureau of Standards (Kozaczka 1994):

$$\log K_1 = 3,2673 - 8820,69 \cdot T^{-1} - 1,208714 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,153734 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,295483 \cdot \log T \quad (46)$$

$$\log K_2 = 0,8255488 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 14,51576 \cdot \log T - 4825,986 \cdot T^{-1} - 5,671122 \cdot 10^{-3} \cdot T - 33,45778 \quad (47)$$

$$\log K_3 = 4662,8 \cdot T^{-1} - 2,09594 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,3863 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,034338 \cdot \log T - 13,06361 \quad (48)$$

Tabela 3. Zawartość pierwiastków w paliwie i czynniku zgazowującym

Nr próbki	Zawartość pierwiastków					
	w paliwie, kmol/kmol paliwa				w czynniku zgazowującym, kmol/kmol czynnika zgazowującego	
	(C) _{pal}	(H) _{pal}	(O) _{pal}	(N) _{pal}	(H) _{kon}	(O) _{kon}
1	0,6412	0,5965	0,1797	0,0049	2	1
2	0,6446	0,5961	0,1628	0,0065	2	1
3	0,6555	0,5800	0,1354	0,0077	2	1
4	0,7106	0,5070	0,0640	0,0088	2	1
5	0,6422	0,5816	0,1440	0,0081	2	1
6	0,6751	0,5446	0,1320	0,0080	2	1
7	0,6795	0,5458	0,1129	0,0083	2	1
8	0,6474	0,5897	0,1662	0,0058	2	1
9	0,6243	0,6315	0,1571	0,4012	2	1
10	0,6499	0,5715	0,1853	0,0078	2	1
11	0,7218	0,4965	0,0559	0,0102	2	1

Układ równań (44) rozwiązano numerycznie w programie Mathematica, korzystając z procedury FindRoot (Grzymkowski i in. 2008). Końcowe wyniki obliczeń zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4. Obliczony udział molowy poszczególnych gazów w mieszaninie, wynik modelowania – I etap

Nr próbki	Udział molowy gazów w mieszaninie					
	X _{CO2}	X _{CO}	X _{CH4}	X _{H2}	X _{H2O}	X _{N2}
1	0,0831	0,2985	0,0127	0,5121	0,0920	0,0015
2	0,0807	0,2941	0,0048	0,5255	0,0930	0,0019
3	0,0793	0,2917	0,0053	0,5286	0,0928	0,0022
4	0,0799	0,2928	0,0235	0,5113	0,0901	0,0025
5	0,0798	0,2926	0,0062	0,5264	0,0927	0,0024
6	0,0817	0,2960	0,0123	0,5158	0,0919	0,0023
7	0,0829	0,2947	0,0182	0,5128	0,0909	0,0024
8	0,0813	0,2954	0,0054	0,5232	0,0923	0,0017
9	0,0782	0,2896	0,0036	0,5329	0,0929	0,0029
10	0,0834	0,3000	0,0071	0,5139	0,0928	0,0024
11	0,0787	0,2905	0,0131	0,5236	0,0915	0,0027

Przeprowadzone obliczenia dają akceptowalne wyniki (tego samego rzędu) odnośnie do zawartości wodoru oraz metanu w gazie syntezowym (tab. 2 i 4). Obliczona zawartość tlenu węgla oraz ditlenku węgla w gazie syntezowym różni się o rząd wielkości od wyników eksperymentalnych. Obliczona zawartość CO jest zbyt wysoka, a zawartość CO₂ – zbyt niska w stosunku do wyników eksperymentu. Poniżej zamieszczono prawdopodobną przyczynę zaistniałych rozbieżności.

Algorytm obliczeniowy należy uzupełnić o reakcję, która zmienia (zmniejsza) koncentrację CO w gazie wynikowym. Taką reakcją jest egzotermiczna reakcja konwersji tlenu węgla parą wodną $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$. Równowaga tej reakcji w temperaturze 973 K jest przesunięta w kierunku tworzenia H₂ i CO₂ – stała równowagi wynosi 1,55.

Ponadto reakcja tworzenia metanu nie osiąga w rzeczywistości stanu opisanego równaniem (35). Dla przybliżenia charakterystyki tej reakcji do warunków rzeczywistych stosu-

je się empiryczny współczynnik korygujący wartość liczbową stałej równowagi K₃. Wartość tego współczynnika jest uzależniona od rodzaju węgla (Kozaczka 1994). Opierając się na literaturze wprowadzono zatem mnożnik stałej równowagi reakcji syntezy metanu. Według Kozaczki (1994) mnożnik ten może przyjmować wartości z przedziału 0,115–0,570 w zależności od rodzaju węgla. W niniejszej pracy wartość tego współczynnika dobrano tak, aby zostały spełnione jednocześnie warunki opisane wzorami

$$(\tilde{x}_{\text{CH}_4} - x_{\text{CH}_4})^2 = \min \quad (49)$$

$$0,1 \leq \kappa_3 \leq 1 \quad (50)$$

gdzie:

\tilde{x}_{CH_4} , x_{CH_4} – udział molowy metanu w gazie wynikowym, odpowiednio dane eksperymentalne i wyniki obliczeń, κ_3 – mnożnik stałej równowagi reakcji syntezy metanu.

W tabeli 5 zamieszczono obliczone wartości współczynników korygujących dla każdej z próbek osobno. Bazując na powyższych obliczeniach została sformułowana hipoteza występowania zależności między zawartością węgla pierwiastkowego w próbce a wartością współczynnika korygującego κ_3 . Równanie aproksymujące wartość współczynnika κ_3 przyjmuje postać

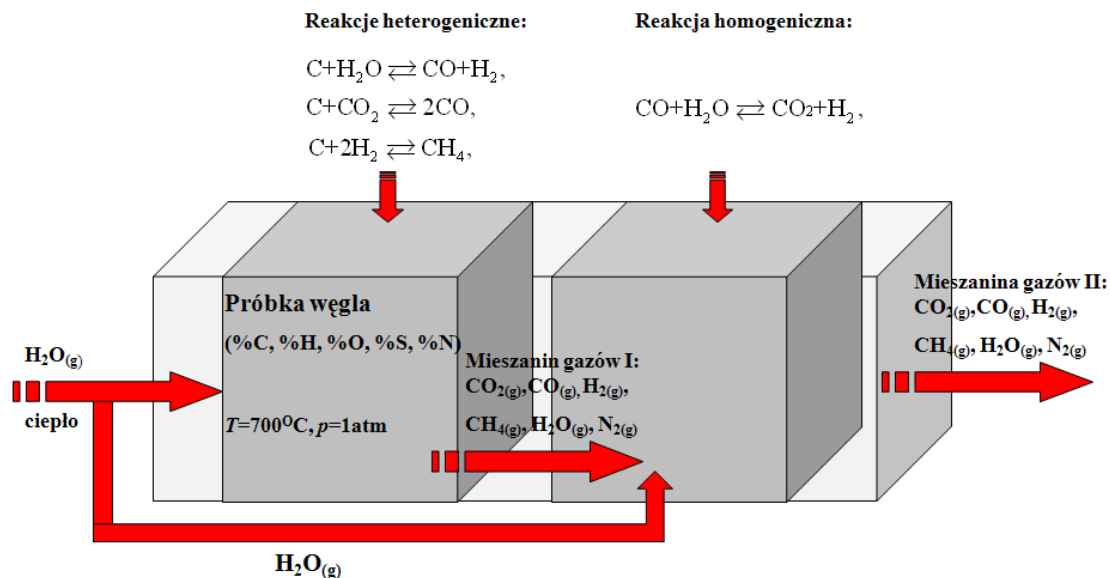
$$\kappa_3 = -4448,641C^4 + 11635,115C^3 - 11304,516C^2 + 4883,906C - 766,946 \quad (51)$$

gdzie C – ułamek masowy węgla pierwiastkowego w próbce, $C \in (0,49-0,80)$.

Tabela 5. Współczynniki korygujące wartość liczbową stałej równowagi reakcji syntezy metanu [wyznaczone w oparciu o dane eksperymentalne (Smoliński 2008)]

Nr próbki	$\kappa_{3,i}$
1	0,238
2	0,100
3	0,100
4	0,730
5	0,100
6	0,277
7	0,541
8	0,207
9	0,100
10	0,430
11	0,346

Powyższe założenia pozwalają na przyjęcie koncepcji reaktora dwustrefowego (rys. 2). Dla pierwszej strefy reaktora, model zjawiska jest analogiczny jak dla reaktora jedno-strefowego, przy czym w schemacie obliczeniowym zmodyfikowano układ równań (44) – w miejsce K₃ wstawiono wartość skorygowaną $\kappa_3 K_3$. Do drugiej strefy reaktora przechodzi mieszanina gazów powstała w pierwszej strefie oraz ta część pary wodnej, która została wprowadzona do układu, ale nie przereagowała w pierwszej strefie (w dalszej części zwana nadmiarową ilością pary wodnej). Zachodzi reakcja konwersji tlenu węgla parą wodną i ustala się nowy stan równowagi.



Rys. 2. Model procesu zgazowania węgla parą wodną – II etap

Reaktywność węgla w procesie zgazowania określa szybkość reakcji węgla z czynnikiem zgazowującym i decyduje o tym, że w określonym interwale czasowym z różnych próbek powstaje różna ilość gazów. Reaktywność węgla uzależniona jest od wielu czynników, wśród których najważniejsze to zawartość węgla pierwiastkowego, części lotnych oraz popiołu (Smoliński, Howaniec 2007). Postawiono zatem hipotezę, że można aproksymować ilości nadmiarowej pary wodnej równaniem uwzględniającym te parametry

$$n_{H_2O, \text{nad}} = \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} b_{ijk} C^i A^j V^k \quad (52)$$

gdzie:

$n_{H_2O, \text{nad}}$ – nadmiarowa ilość pary wodnej doprowadzana do drugiej strefy układu, kmol;

C, A, V – udział masowy w próbce odpowiednio węgla, popiołu, części lotnych;

b_{ij} – parametry dopasowania wielomianu, kmol.

Powyższy wielomian stanowi tylko przykład opisu zależności między składem węgla a ilością pary wodnej dostarczonej do drugiej strefy reaktora. Opracowanie pełnego modelu wymaga większej ilości danych eksperymentalnych. Ponadto dla założonego schematu obliczeń konieczny jest dokładny pomiar ilości czynnika zgazowującego (pary wodnej) dostarczanego do układu oraz pozostającego w mieszaninie wynikowej po wyjściu z układu. Na tym etapie pracy obliczono optymalną ilość nadmiarowej pary wodnej $n_{H_2O, \text{nad}}$ na podstawie danych eksperymentalnych w oparciu o poniższe założenie

$$(\tilde{x}_{CO_2} - x'_{CO_2})^2 + (\tilde{x}_{CO} - x'_{CO})^2 + (\tilde{x}_{H_2} - x'_{H_2})^2 = \min \quad (53)$$

gdzie:

\tilde{x}_i – udział molowy poszczególnych gazów w mieszaninie (dane eksperymentalne);

x'_i – udział molowy poszczególnych gazów w mieszaninie (model).

Wyniki obliczeń zamieszczono w tabeli 6.

Tabela 6. Oszacowana optymalna ilość nadmiarowej pary wodnej w II strefie reaktora

Nr próbki	$n_{H_2O, \text{nad}}$, kmol
1	1,697
2	6,443
3	0,659
4	0,719
5	4,972
6	0,748
7	0,932
8	1,706
9	0,322
10	1,156
11	0,251

Zapisano równanie, które stanowi podstawę obliczenia nowego stanu równowagi

$$K_4 = \frac{(n_{CO_2} + y) \cdot (n_{H_2} + y)}{(n_{CO} - y) \cdot (n_{H_2O} + n_{H_2O, \text{nad}} - y)} \quad (54)$$

gdzie:

$n_{CO_2}, n_{CO}, n_{H_2}, n_{H_2O}$ – ilość odpowiednio ditlenku węgla, tlenku węgla, wodoru, pary wodnej w mieszaninie otrzymana w pierwszej strefie reaktora, kmol;

$n_{H_2O, \text{nad}}$ – nadmiarowa ilość pary wodnej (doprowadzona do drugiej strefy reaktora), kmol;

y – ilość ditlenku węgla powstająca w reakcji konwersji tlenku węgla parą wodną, kmol;

K_4 – stała równowagi reakcji konwersji tlenku węgla parą wodną.

Stałą równowagi dla temperatury $T = 973$ K obliczono według równania aproksymacyjnego zaproponowanych przez Gumza (Kozaczka 1994)

$$\log K_4 = 36,72508 - 3994,704T^{-1} + 4,462408 \cdot 10^{-3}T - 0,671814 \cdot 10^{-6}T^2 - 12,220277 \log T \quad (55)$$

Z równania (54) wyznaczono parametr y . Udział molowy poszczególnych gazów w mieszaninie przy nowo ustalonym stanie równowagi obliczono za pomocą wzorów:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} + y}{n} \quad (56)$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}} - y}{n} \quad (57)$$

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n} \quad (58)$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} + y}{n} \quad (59)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2\text{O, nad}} - y}{n} \quad (60)$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n} \quad (61)$$

$$n = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2\text{O, nad}} + n_{\text{N}_2} \quad (62)$$

Wyniki eksperymentu odnoszą się do zawartości takich gazów, jak: ditlenek węgla, tlenek węgla, metan, wodór, skład molowy mieszaniny przeliczono więc na te składniki według wzorów:

$$x'_{\text{CO}_2} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{(1 - x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{N}_2})} \quad (63)$$

$$x'_{\text{CO}} = \frac{x_{\text{CO}}}{(1 - x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{N}_2})} \quad (64)$$

$$x'_{\text{CH}_4} = \frac{x_{\text{CH}_4}}{(1 - x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{N}_2})} \quad (65)$$

$$x'_{\text{H}_2} = \frac{x_{\text{H}_2}}{(1 - x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{N}_2})} \quad (66)$$

Obliczone zawartości gazów w mieszaninie pozostają w dobrej korelacji z wynikami eksperymentu. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Porównanie składu gazu syntezowego obliczonego według metody równowagowej z danymi eksperymentalnymi (Smoliński 2008)

Próbka	Dane	Udział molowy gazów w mieszaninie				Współczynnik korelacji
		x_{CO_2}	x_{CO}	x_{CH_4}	x_{H_2}	
1	eksperyment	0,2649	0,0971	0,0093	0,6288	0,99
	model	0,2634	0,0780	0,0114	0,6472	
2	eksperyment	0,3304	0,0343	0,0000	0,6353	0,99
	model	0,2960	0,0241	0,0041	0,6758	
3	eksperyment	0,2180	0,1471	0,0025	0,6324	1,00
	model	0,2089	0,1467	0,0051	0,6393	
4	eksperyment	0,2387	0,1413	0,0276	0,5924	1,00
	model	0,2152	0,1382	0,0223	0,6243	
5	eksperyment	0,3389	0,0359	0,0000	0,6253	0,99
	model	0,2899	0,0305	0,0053	0,6743	
6	eksperyment	0,2437	0,1473	0,0109	0,5981	1,00
	model	0,2200	0,1374	0,0116	0,6309	
7	eksperyment	0,2548	0,1234	0,0207	0,6012	1,00
	model	0,2312	0,1186	0,0170	0,6333	
8	eksperyment	0,2780	0,0911	0,0082	0,6226	1,00

9	model	0,2606	0,0775	0,0048	0,6571	1,00
	eksperyment	0,1791	0,2060	0,0000	0,6149	
10	model	0,1669	0,2040	0,0037	0,6255	1,00
	eksperyment	0,2586	0,1135	0,0160	0,6119	
11	model	0,2471	0,1049	0,0065	0,6415	0,98
	eksperyment	0,2040	0,2267	0,0139	0,5554	
	model	0,1551	0,2219	0,0133	0,6096	

7. PODSUMOWANIE

W pracy wykazano, że model równowagowy jest adekwatny do oszacowania składu gazu powstałego w wyniku zgazowania węgla kamiennego parą wodną w reaktorze ze złożem stałym.

Rozwinięto koncepcję podziału modelowego układu reakcyjnego na dwie strefy. Przyjęto, że do drugiej strefy reaktora przechodzi mieszanina gazów powstała w pierwszej strefie oraz ta część pary wodnej, która została wprowadzona do układu, ale nie przereagowała w pierwszej strefie. Ze względu na brak wystarczającej ilości danych doświadczalnych na tym etapie pracy optymalną ilość nieprzereagowanej pary wodnej oszacowano na podstawie danych eksperymentalnych. Stwierdzono, że dla założonego schematu obliczeń konieczny jest dokładny pomiar ilości czynnika zgazowującego (pary wodnej) dostarczanego do układu i pozostającego w mieszaninie wynikowej po wyjściu z układu. Obliczona zawartość gazów w mieszaninie pozostaje w dobrej korelacji z wynikami eksperymentu.

Literatura

- Bialecka B. (2008): Podziemne zgazowanie węgla – Podstawy procesu decyzyjnego. Katowice, Główny Instytut Górnictwa.
- Golec T., Ilmurzyńska J. (2008): Modelowanie procesów zgazowania [w] Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego. Praca zbiorowa pod redakcją T. Borowieckiego, J. Kijęńskiego, J. Machnikowskiego i M. Ściążko. Zabrze, Wydaw. Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla.
- Grzymkowski R., Kapusta A., Kumoszek T., Słota D. (2008): Mathematica 6. Gliwice, Wydaw. Pracowni Komputerowej J. Skalmierskiego.
- Kozaczka J. (1994): Procesy zgazowania. Inżynierskie metody obliczeń. Kraków, Wydaw. AGH.
- Rauk J. (1981): Charakterystyka procesu podziemnego zgazowania węgla. Koks, Smoła, Gaz nr 3, s. 78.
- Smoliński A. (2008): Gas chromatography as tool for determining coal chars reactivity in the process of steam gasification. Acta Chromatographica Vol. 20, s. 349.
- Smoliński A. (2010): Niekonwencjonalne metody wykorzystywania węgla kamiennego do otrzymywania gazu bogatego w wodór. Katowice, Główny Instytut Górnictwa.
- Smoliński A. (2011): Coal char reactivity as a fuel selection criterion for coal-based hydrogen-rich gas production in the process of steam gasification. Energy Conversion and Management Vol. 52, s. 37.
- Smoliński A., Howaniec N. (2007): Badania laboratoryjne wykorzystania polskich węgla w procesie produkcji gazu bogatego w wodór. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko, Wydanie Specjalne Nr I, s. 189.
- Tomeczek J. (1991): Zgazowanie węgla. Gliwice, Wydaw. Politechniki Śląskiej.
- Wasilewski P. (1980): Chemia i technologia chemiczna węgla kamiennego. Gliwice, Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej.