

Badania zgazowania parą wodną węgla poddanego operacji wzbogacania

Steam gasification examinations of coal subjected to cleaning



*Dr inż. Grzegorz Czerski**



*Dr Stanisław Porada**



*Mgr inż. Tadeusz Dziok**



*Mgr inż. Dorota Makowska**



*Mgr inż. Przemysław Grzywacz**



*Dr inż. Agnieszka Surowiak**

Treść: Węgiel kamienny z kopalni „Janina” rozdzielono na frakcje o różnej gęstości oraz przeprowadzono pomiary zagazowania parą wodną pod wysokim ciśnieniem ww. frakcji, a także węgla wyjściowego. Pomiary wykonano w temp. 900 °C i ciśnieniu 1 MPa. Dokonano oceny procesu zgazowania w oparciu o krzywe szybkości wydzielania: tlenku i ditlenku węgla, wodoru oraz metanu a także uzyskane wydajności poszczególnych produktów oraz skład gazu. Sporządzono krzywe stopnia konwersji pierwiastka C w czasie, wyznaczono również stałe szybkości reakcji konwersji pierwiastka C.

Abstract: Bituminous coal from Janina coal mine was separated into fractions with different density. Examinations of steam gasification at elevated pressure was carried out for the coal and fractions. Measurements were conducted at the temperature of 900 °C and pressure of 1 MPa. The assessment of the gasification process was made on the basis of formation rates curves of: carbon monoxide and carbon dioxide, hydrogen and methane as well as the yields obtained for each product and composition of the received gas. The graphs of carbon conversion degree over time were prepared. Reaction rate constants of carbon conversion degree were also calculated.

Słowa kluczowe:

węgiel, zgazowanie para wodną, wzbogacanie węgla

Key words:

coal, steam gasification, cleaning of coal

*) AGH w Krakowie

1. Wprowadzenie

W większości termochemicznych procesów przeróbki węgla, substancja mineralna jest balastem, pogarszającym jakość surowca i powiększającym ilość składników szkodliwych, zwłaszcza siarki. W przypadku procesu zgazowania, oprócz ujemnego wpływu tej substancji, niektóre jej składniki katalizują przebieg reakcji węgla z parą wodną, tym samym pozytywnie oddziałując na szybkość procesu. Poszczególne składniki substancji mineralnej różnie oddziałują na przebieg reakcji zgazowania węgla. Związki alkaliczne oraz tlenki żelaza działają katalitycznie, natomiast tlenki glinu i krzemu [1]. W wielu pracach [2÷5] potwierdzono efekt katalityczny alkaliów, z tym iż jest on według [2] dużo silniejszy dla węgla niskouwęglonych niż wyżejowęglonych, a wśród alkaliów główną rolę odgrywa wapń, który sprzyja powstawaniu CO₂ i H₂ [3]. Istotnym jest również sposób rozmieszczenia tych składników w substancji organicznej. Wysoka dyspersja składników popiołu może sprawić, że niewielka jego ilość może bardziej oddziaływać na reakcyjność niż większa ilość skupiona w jednym miejscu [1, 6]. Ponadto substancja mineralna wpływa na reakcyjność węgla poprzez jej oddziaływanie na strukturę fizyczną i chemiczną. Z jednej strony substancja mineralna może blokować pory, ale z drugiej, korzystnie wpływać na ich rozwój w trakcie pirolizy. Również struktura chemiczna węgla jest silnie determinowana przez substancję mineralną, substancja organiczna (a stąd węglowe centra aktywne) ma różną charakterystykę zależną od obecności niektórych pierwiastków w węglu jak. np. wapń [7]. Ponadto w literaturze można znaleźć wiele pozycji [8÷16] dotyczących badania wpływu dodatków katalizatorów zawierających takie pierwiastki, jak potas, sód, wapń, nikiel, żelazo na kinetykę zgazowania parą wodną.

Części organiczna i mineralna węgla różnią się właściwościami chemicznymi i fizycznymi dlatego możliwe jest wydzielenie z węgla frakcji o ich zróżnicowanym udziale. W trakcie procesu wzbogacania węgla wykorzystuje się zróżnicowanie gęstości, a także zwilżalności substancji organicznej i mineralnej węgla. Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu operacji wzbogacania na proces zgazowania

węgla parą wodną. Rozdzielono węgiel kamienny na frakcje o różnej gęstości oraz przeprowadzono pomiary zagazowania parą wodną pod wysokim ciśnieniem ww. frakcji, a także węgla wyjściowego. W celu oceny procesu zgazowania wykorzystano metodykę przedstawioną w publikacjach [17, 18]. Wyznaczono krzywe szybkości wydzielania: tlenku i ditlenku węgla, wodoru oraz metanu a na ich podstawie obliczono wydajności poszczególnych produktów gazowych zgazowania oraz skład gazu. Sporządzono także krzywe stopnia konwersji pierwiastka C w czasie. Wyznaczono również stałe szybkości reakcji konwersji pierwiastka C.

2. Materiały i metoda

2.1. Charakterystyka badanego węgla i uzyskanych z niego frakcji

Do badań wytypowano węgiel kamienny z kopalni „Janina”, który charakteryzuje się dużą reaktywnością i może być z powodzeniem stosowany do procesu zgazowania. Węgiel ten rozdzielono w cieczach ciężkich na siedem frakcji o zróżnicowanej gęstości od poniżej 1,3 g/cm³ do powyżej 1,8 g/cm³. Badany węgiel i poszczególne frakcje scharakteryzowano (tabl. 1) wykonując dla nich analizę techniczną oraz analizę składu popiołu, który może mieć istotne znaczenie dla kinetyki zgazowania. Ponadto podano udział poszczególnych frakcji. Oznaczono również kaloryczność, która spada wraz ze wzrostem gęstości frakcji, co wynika ze wzrastającego udziału popiołu.

Indeks alkaliczny obliczany zgodnie z równaniem (1), umożliwi ocenę wpływu katalitycznego składników substancji mineralnej węgla. Wraz ze wzrostem jego wartości rośnie reaktywność węgla [20, 21].

$$AI = A^a \cdot \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (1)$$

gdzie: A^a – zawartość popiołu w węglu, % wag.

Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, SiO₂, Al₂O₃ – zawartość poszczególnych tlenków w popiele, % wag.

Tablica 1. Charakterystyka badanego węgla oraz uzyskanych z niego frakcji
Table 1. Characteristics of the examined coal and fractions derived from it

| Frakcja | Węgiel surowy | < 1,3 | 1,3-1,4 | 1,4-1,5 | 1,5-1,6 | 1,6-1,7 | 1,7-1,8 | > 1,8 |
|---|---------------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| Udział frakcji, % wag | - | 52,5 | 19,9 | 6,9 | 9,1 | 3,5 | 1,6 | 6,4 |
| Analiza techniczna, % wag. | | | | | | | | |
| W ^a | 5,7 | 8,6 | 7,9 | 5,8 | 5,8 | 4,8 | 4,3 | 2,4 |
| A ^a | 16,6 | 5,0 | 6,6 | 13,7 | 21,1 | 33,0 | 44,6 | 66,2 |
| Q _s , kJ/kg | 22443 | 25710 | 24854 | 22938 | 20675 | 17119 | 13305 | 7918 |
| Q _p , kJ/kg | 21480 | 24566 | 23754 | 21966 | 19776 | 16356 | 12665 | 7517 |
| Skład popiołu, % wag. | | | | | | | | |
| SiO ₂ | 65,1 | 25,7 | 29,7 | 48,0 | 51,6 | 47,9 | 52,2 | 63,8 |
| Al ₂ O ₃ | 20,3 | 20,5 | 22,5 | 16,2 | 18,3 | 19,2 | 20,1 | 17,4 |
| CaO | 2,1 | 4,8 | 8,2 | 2,0 | 1,2 | 0,8 | 0,6 | 0,3 |
| Fe ₂ O ₃ | 7,1 | 7,7 | 12,0 | 6,4 | 6,4 | 5,6 | 4,9 | 3,2 |
| MgO | 0,6 | 1,8 | 1,5 | 0,8 | 0,6 | 0,4 | 0,4 | 0,3 |
| K ₂ O | 3,1 | 0,6 | 1,4 | 2,1 | 3,0 | 2,7 | 2,7 | 2,5 |
| Na ₂ O | 1,5 | 4,4 | 3,1 | 1,6 | 1,1 | 0,6 | 0,5 | 0,3 |
| Indeks alkaliczny AI, - | 2,79 | 2,06 | 3,34 | 2,75 | 3,70 | 4,99 | 5,66 | 5,38 |
| (CaO+Fe ₂ O ₃ +MgO+K ₂ O+Na ₂ O)/ (SiO ₂ +Al ₂ O ₃), - | 0,17 | 0,42 | 0,50 | 0,20 | 0,18 | 0,15 | 0,13 | 0,08 |

Indeks alkaliczny rośnie z kolejną frakcją (za wyjątkiem frakcji najcięższej), co spowodowane jest wzrostem zawartości popiołu. Stosunek udziałów: związków zawartych w popiele katalizujących reakcje zgazowania ($\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$) do związków inhibitujących ten proces ($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) jest największy dla frakcji 1,3-1,4 a następnie maleje. Wejściowa zawartość popiołu w badanym węglu z kopalni Janina wynosiła 16,6%, a w efekcie rozdzielania zmieniła się od 5,0% w przypadku frakcji najlżejszej <1,3 g/cm³ aż do 66,2% we frakcji najcięższej >1,8 g/cm³. Zawartość popiołu w dwóch najcięższych frakcjach: 1,7-1,8 i >1,8 g/cm³ była już tak znacząca (odpowiednio 44,6 i 66,2%), że wykluczała te frakcje jako surowiec do zgazowania a ponadto mogła w znacznym stopniu zaburzać ocenę stopnia konwersji pierwiastka C zawartego w substancji organicznej w wyniku biegnących równolegle ze zgazowaniem procesów rozkładu termicznego związków zawartych w substancji mineralnej (np. węglanów) dostarczających CO₂. Stąd też badania zgazowania wykonano dla węgla wejściowego i wydzielonych z niego frakcji o gęstości poniżej 1,7 g/cm³. Wyniki analizy technicznej i elementarnej tych próbek zawiera tablica 2. Jak z niej wynika w miarę wzrostu gęstości frakcji rośnie zawartość C^{daf} i S_t^{daf} natomiast zawartość H^{daf} nie ulega istotnym zmianom.

2.2. Aparatura, metodyka i wyniki badań

Proces zgazowania został przeprowadzony przy wykorzystaniu laboratoryjnego stanowiska pomiarowego, przedstawionego m.in. w pracy [18]. Zastosowana aparatura umożliwia poddanie procesowi zgazowania zarówno węgla, jak i karbonizatów o zróżnicowanym uziarnieniu przy wysokim ciśnieniu. Stanowisko pomiarowe składa się z trzech zasadniczych układów: ciśnieniowego reaktora wraz z systemem grzewczym, układu zasilania reaktora parą wodną, gazem inertnym (argonem) i węglem oraz układu odbioru i analizy gazu poreakcyjnego. Układ zasilania strefy reakcyjnej parą wodną i argonem składa się z mikropompy dozującej wodę, wytwornicy pary, butli ciśnieniowych z argonem oraz zestawu zaworów redukcyjnych, regulacyjnych i upustowych, filtrów, manometrów i regulatora przepływu. Wewnątrz reaktora umieszczona jest retorta o średnicy 20 mm, ze specjalnie wykonanym rusztem. Po ustabilizowaniu parametrów pomiaru za pomocą podajnika tłokowo następuje dozowanie próbki węgla o masie 1 g na ruszt. Gaz poreakcyjny po wydzieleniu kondensatu wodno-smołowego i osuszeniu ulega dekompresji i jest analizowany w sposób ciągły na zawartość CO, CO₂ oraz CH₄. Ponadto gaz pobierany jest do pipet w celu jego analizy na zawartość wodoru a do tego celu wykorzystano chromatograf gazowy wyposażony w detektor ciepłoprzewodnościowy (TCD).

Proces zgazowania prowadzono przy ciśnieniu 1 MPa, w temperaturze 900 °C. Parą wodną dozowano w ilości 0,3 g/min, a przepływ gazu inertnego wynosił 2,0 dm³/min.

Na podstawie pomiarów stężeń tlenu węgla, wodoru, metanu i ditlenku węgla w gazie poreakcyjnym, obliczono szybkości tworzenia się tych produktów podczas zgazowania badanych próbek w funkcji czasu. Uzyskane rezultaty umożliwiły obliczenie wydajności badanych produktów oraz składu gazu. Wartości te podano w przeliczeniu na 1 g suchej i bezpopiołowej substancji węgla. Stopień konwersji pierwiastka C obliczono na podstawie wzoru

$$X = \frac{(V_{CO}+V_{CO_2}+V_{CH_4}) \cdot M_C}{V_{mol} \cdot m \cdot C^{daf}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

gdzie: V_{CO} , V_{CO_2} , V_{CH_4} – objętość wydzielonego składnika gazu, dm³/g

M_C – masa molowa pierwiastka C, g/mol

m – masa próbki, g

C^{daf} – zawartość węgla w próbce w stanie suchym i bezpopiołowym, -

V_{mol} – objętość jednego mola gazu w warunkach normalnych, dm³/mol

Stałą szybkości reakcji pierwszego rzędu konwersji pierwiastka C, podczas zgazowania parą wodną wyznaczono ze wzoru (3), którego rozwiązaniem jest funkcja opisana równaniem (4):

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (3)$$

$$tk = \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \quad (4)$$

Gdzie: X – stopień konwersji pierwiastka C po czasie t ,
 t – czas, min

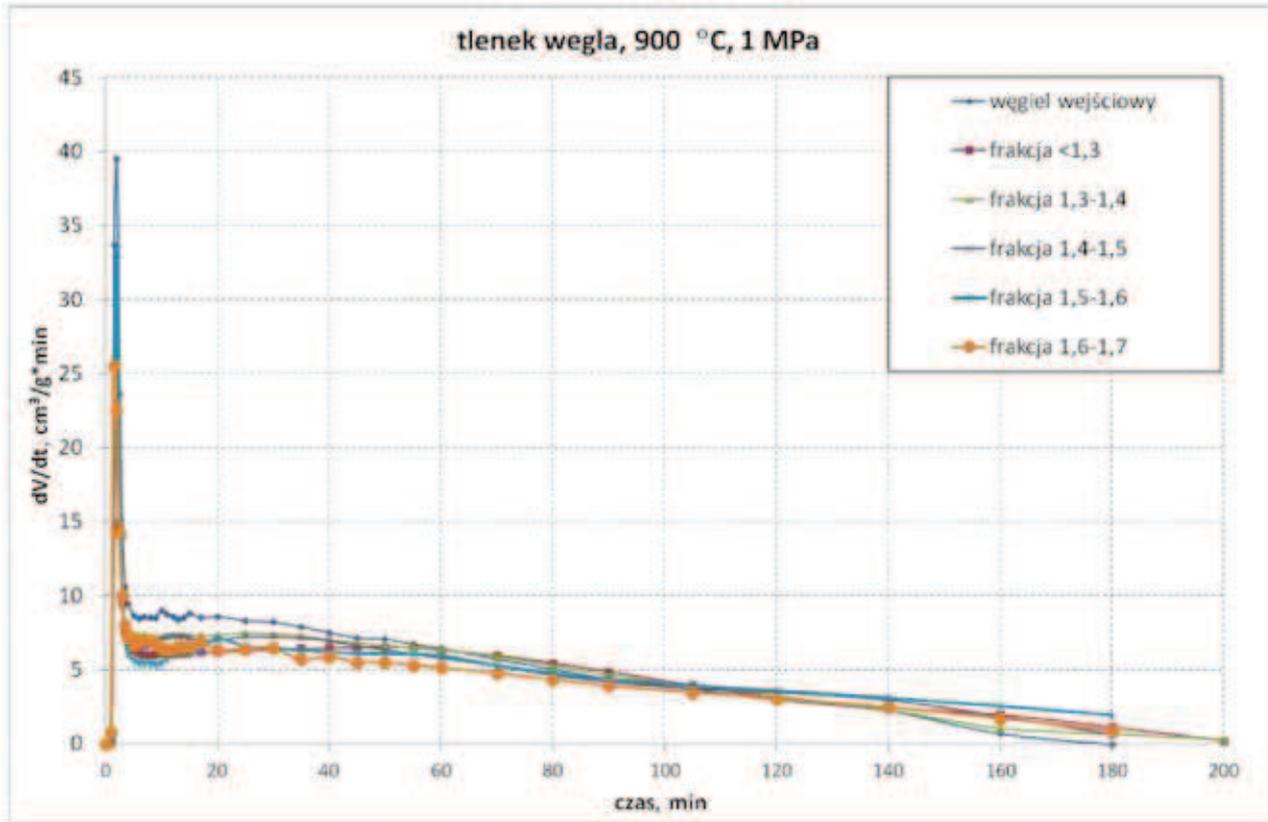
3. Analiza wyników badań

Zmiany szybkości wydzielania się głównych produktów zgazowania tj. wodoru i tlenu dla badanego węgla i jego frakcji w funkcji czasu przedstawiono na rysunkach 1, 2. Uzyskane krzywe mają podobny przebieg i w związku z małymi różnicami pomiędzy poszczególnymi frakcjami trudno na ich podstawie oceniać reaktywność. Pík obserwowany na początku pomiarów związany jest z wydzieleniem dużej ilości gazów podczas pirolizy. W przypadku szybkości wydzielania tlenu węgla w pierwszych minutach pomiaru zaobserwowano największe wartości, a następnie ulegają one powolnemu zmniejszaniu. Trochę odmienny przebieg mają krzywe wydzielania wodoru, gdzie w pierwszej połowie czasu trwania pomiaru można zaobserwować wzrost, lub utrzymywanie się szybkości wydzielania H₂, a następnie jej spadek.

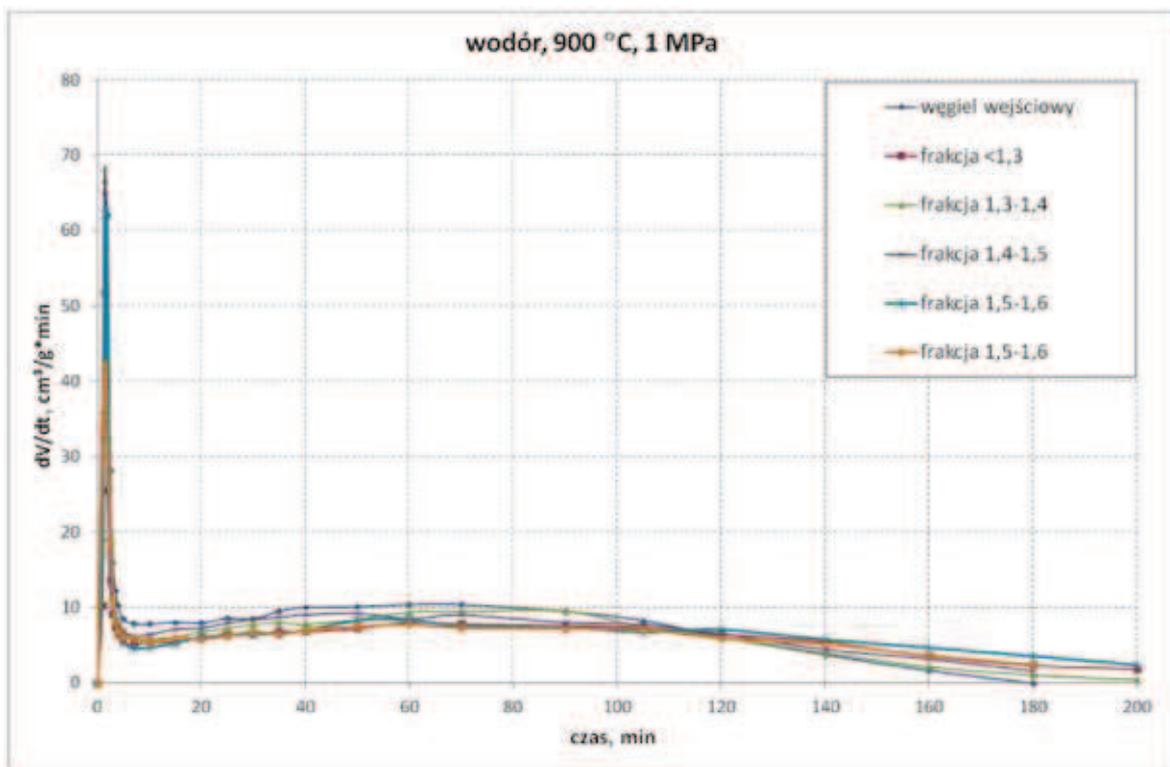
Tablica 2. Wyniki analizy technicznej i elementarnej węgla oraz uzyskanych z niego frakcji

Table 2. Proximate and ultimate analysis results of the examined coal and fractions derived from it

| Frakcja | Węgiel surowy | < 1,3 | 1,3-1,4 | 1,4-1,5 | 1,5-1,6 | 1,6-1,7 | 1,7-1,8 | > 1,8 |
|-------------------------------|---------------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| Analiza elementarna, % wag. | | | | | | | | |
| C ^{daf} | 74,8 | 76,6 | 75,6 | 74,6 | 73,6 | 70,8 | 67,2 | 59,0 |
| H ^{daf} | 4,7 | 4,8 | 4,7 | 4,6 | 4,6 | 4,6 | 4,6 | 4,8 |
| S _t ^{daf} | 1,6 | 0,9 | 0,9 | 1,3 | 2,2 | 4,8 | 5,8 | 16,7 |
| Analiza techniczna, % wag. | | | | | | | | |
| V ^{daf} | 37,9 | 37,5 | 35,6 | 35,6 | 35,6 | 38,1 | 40,1 | 46,5 |



Rys. 1. Zmiany szybkości wydzielania CO w procesie zgazowania badanych węgla i uzyskanych z niego frakcji
 Fig. 1. Changes in CO formation rate during gasification of the tested coal and fractions derived from it

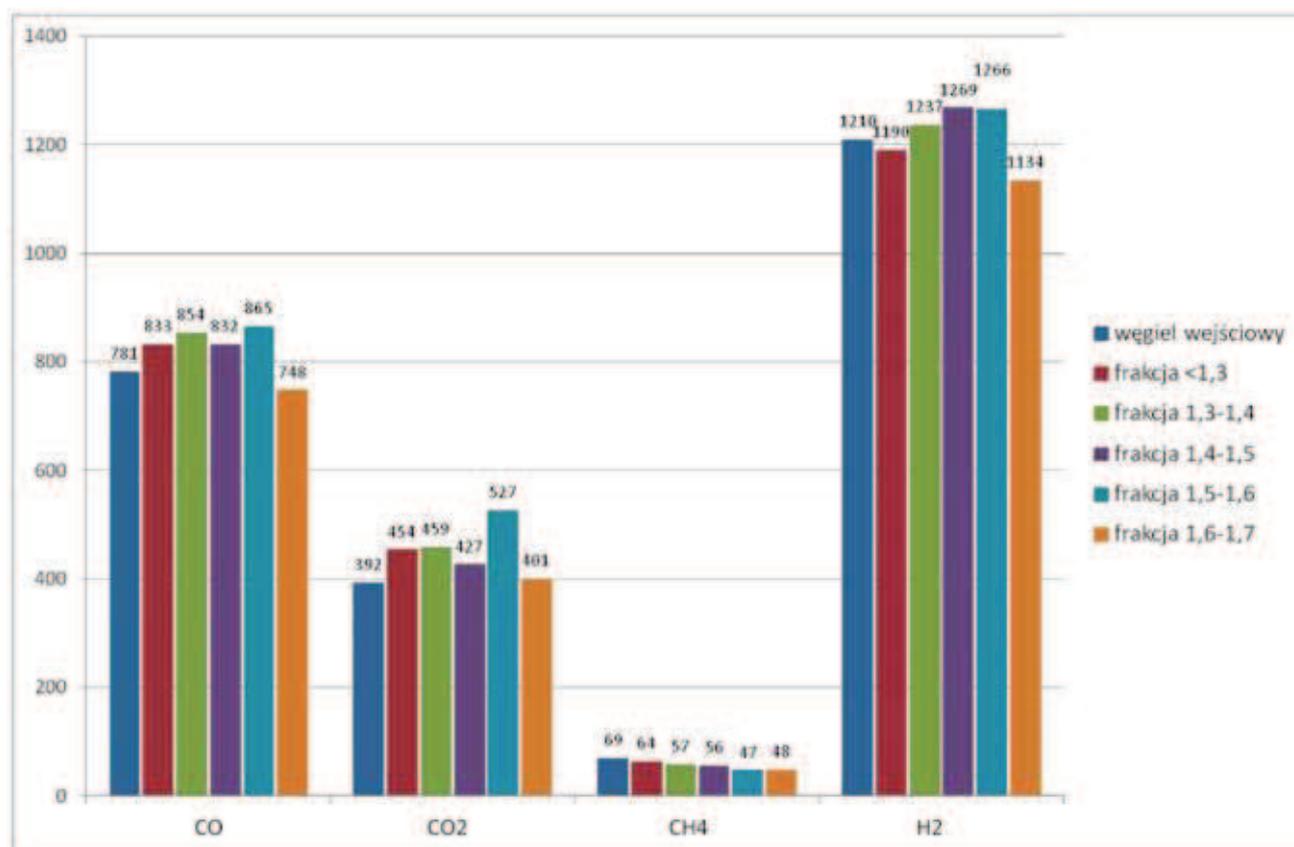


Rys. 2. Zmiany szybkości wydzielania H₂ w procesie zgazowania badanego węgla i uzyskanych z niego frakcji
 Fig. 2. Changes in H₂ formation rate during gasification of the tested coal and fractions derived from it

Wydajności badanych produktów, tj. CO, CO₂, CH₄ oraz H₂ w przeliczeniu na 1 g suchej i bezpopiołowej substancji węgla przedstawiono na rysunku 3. W przypadku CO i H₂ można zaobserwować podobne zależności uzysku tych gazów dla analizowanych frakcji. Dla frakcji o gęstości poniżej 1,6 g/cm³ wydajności są zbliżone, choć obserwujemy lekki ich wzrost wraz z gęstością. Maksymalne wartości wydajności uzyskano w przypadku CO dla frakcji 1,5-1,6 a w przypadku H₂ dla frakcji 1,4-1,5. Dla najcięższej z badanych frakcji 1,6-1,7 g/cm³ obserwujemy szybki spadek wydajności CO i H₂. W przypadku metanu wydajność spada wraz ze wzrostem gęstości frakcji. Uzyskane wyniki dla CO₂ są niejednoznaczne i mogą być wynikiem działań takich procesów, jak: powstawanie CO₂ z rozkładu węglanów i/lub blokadą dostępu czynnika zgazowującego przy rosnącej zawartości popiołu.

W tabelicy 3 zaprezentowano średni skład gazu uzyskanego w trakcie zgazowania parą wodną badanego węgla i jego frakcji. Można stwierdzić, że dla wydzielonych frakcji uzyskano gaz o podobnym składzie.

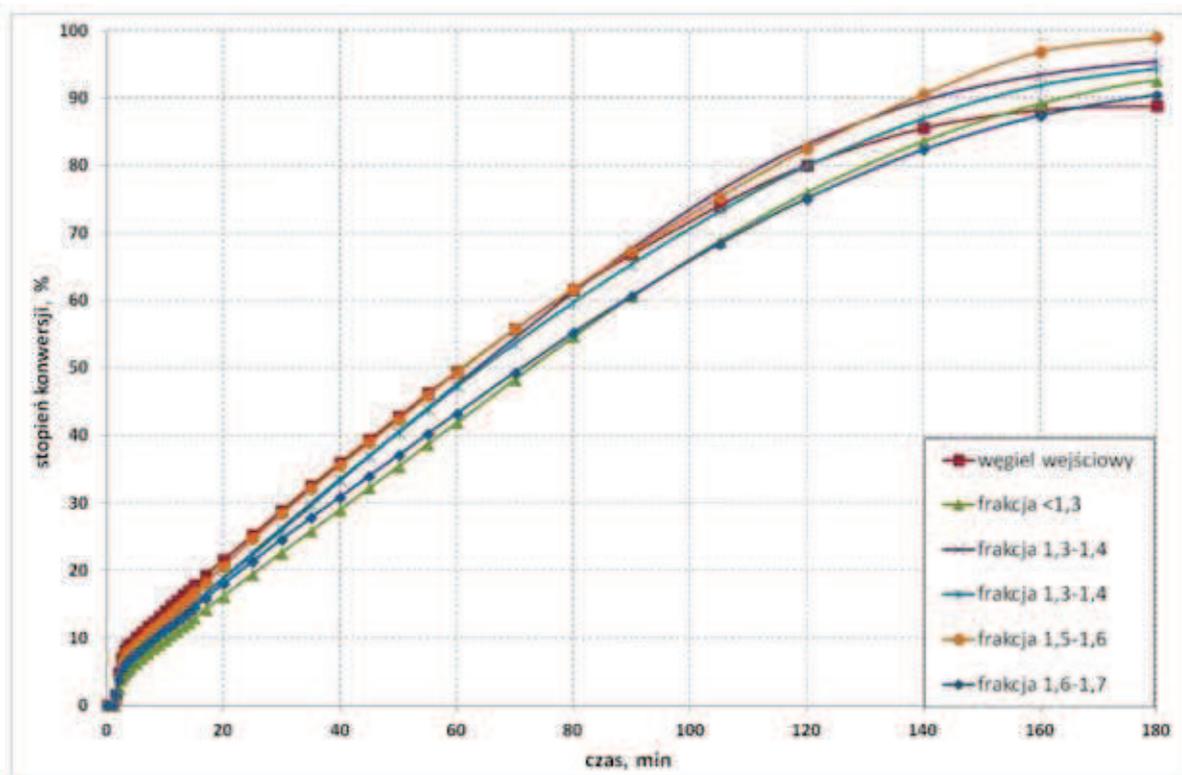
Następnym krokiem było wyznaczenie krzywych stopnia konwersji pierwiastka C na podstawie wzoru (2). Na rysunku 4 przedstawiono stopień konwersji badanego węgla i uzyskanych z niego frakcji przy temperaturze 900 °C. Analizując przedstawione krzywe można zauważyć, że najwyższy stopień konwersji uzyskano dla próbki o gęstości 1,5÷1,6. Dla frakcji lżejszych (o gęstości poniżej 1,5) uzyskano podobne stopnie konwersji, z tym że najlepszy rezultat uzyskano dla frakcji 1,3-1,4, która charakteryzuje się najkorzystniejszym stosunkiem udziału związków zawartych w popiele katalizujących reakcje zgazowania do związków inhibitujących.



Rys. 3. Wydajności CO, CO₂, CH₄ oraz H₂ [cm³/g] w procesie zgazowania badanego węgla i uzyskanych z niego frakcji
Fig. 3. Yields of CO, CO₂, CH₄ and H₂ [cm³/g] in the gasification process of the tested coal and fractions derived from it

Tablica. 3. Skład gazu uzyskanego w procesie zgazowania badanego węgla i uzyskanych z niego frakcji
Table. 3. Gas composition in the gasification process of the tested coal and fractions derived from it

| Próbka | CO, % obj. | CO ₂ , % obj. | CH ₄ , % obj. | H ₂ , % obj. |
|----------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Węgiel surowy | 31,9 | 16,0 | 2,8 | 49,3 |
| Frakcja, g/cm ³ | | | | |
| < 1,3 | 32,8 | 17,9 | 2,5 | 46,8 |
| 1,3-1,4 | 32,8 | 17,6 | 2,2 | 47,4 |
| 1,4-1,5 | 32,2 | 16,5 | 2,2 | 49,1 |
| 1,5-1,6 | 32,0 | 19,5 | 1,7 | 46,8 |
| 1,6-1,7 | 32,1 | 17,2 | 2,1 | 48,6 |



Rys. 4. Stopień konwersji pierwiastka C dla badanego węgla i uzyskanych z niego frakcji
 Fig. 4. Carbon conversion during gasification of the examined coal and fractions derived from it

Końcowym elementem oceny zgazowania parą wodną badanego węgla i otrzymanych z niego frakcji było wyznaczenie stałej szybkości konwersji pierwiastka C (tabl. 4). Uzyskano podobne zależności jak w przypadku analizy krzywych stopnia konwersji pierwiastka C. Węgiel wejściowy posiada reaktywność zbliżoną do najbliższej frakcji, której udział wynosi ponad 50 %.

Tablica 4. Stałe szybkości reakcji konwersji pierwiastka C podczas zgazowania badanego węgla i uzyskanych z niego frakcji

Table 4. Reaction rate constants of carbon conversion degree for the tested coal and fractions derived from it

| Próbka | k min ⁻¹ |
|----------------------------|------------------------|
| Węgiel surowy | 0,0129 |
| Frakcja, g/cm ³ | |
| < 1,3 | 0,0123 |
| 1,3-1,4 | 0,0154 |
| 1,4-1,5 | 0,0139 |
| 1,5-1,6 | 0,0156 |
| 1,6-1,7 | 0,0118 |

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania umożliwiły ocenę wpływu operacji wzbogacania węgla na proces zgazowania parą wodną. Uzyskano nieco odmienne przebiegi krzywych wydzielania głównych produktów gazowych procesu zgazowania tj. wodoru i tlenku węgla. Z kolei w przypadku wydajności CO

oraz H₂ uzyskano podobne zależności dla analizowanych frakcji, a maksymalne ich wartości uzyskano dla frakcji o gęstości 1,4-1,6 g/cm³. Ponadto wraz ze wzrostem gęstości frakcji spadała wydajność metanu. Dla analizowanych próbek uzyskano gaz o podobnym składzie. Na podstawie analizy krzywych konwersji pierwiastka C oraz wyznaczonych stałych szybkości reakcji zgazowania trudno sformułować jednoznaczne zależności odnośnie zależności reaktywności od gęstości badanych próbek. Również analiza składu popiołu nie wyjaśnia uzyskanych rezultatów.

Praca została wykonana w ramach Zadania Badawczego nr 3 pt. „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii”.

Literatura

1. Węgiel J., Machowska H., Szrednicka E.: Badania wpływu niektórych substancji mineralnych w węglu kamiennym na reaktywność otrzymanego koks, Koks Smoła Gaz, 1991 (nr 5) 111
2. Takarada T., Tamai Y., Tomita A.: Reactivities of 34 coals under steam gasification. Fuel 1984 (vol. 64), 1438÷1442
3. Kuznetsov P.N., Kolesnikova S.M., Kuznetsova L.I.: Steam gasification of different brown coals catalysed by the naturally occurring calcium species. International Journal of Clean Coal and Energy, 2013 (vol. 2) 1÷11
4. Kyotani T., Karasawa S., Tomita A.: A TPD study of coal char in relation to the catalysis of mineral matter. Fuel 1986 (vol. 65), 1466÷1469

5. *Wu Z. et al.*: Influence of coal rank and mineral matter on char gasification. Twentieth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, 15-19.09.2003
6. *Li C.-Z.*: Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behavior of Victorian brown coal. *Fuel* 2007 (vol. 86) 1664÷1683
7. *Maritez-Alonso A., Tascon J.M.D.*: The determining role of mineral matter on gasification reactivities of brown coal chars. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. Springer Science+Business Media, 1991
8. *Wang J. et al.*: Steam gasification of coal char catalyzed by K_2CO_3 for enhanced production of hydrogen without formation of methane. *Fuel* 2009 (vol. 88) 1572÷1579.
9. *Wang J. et al.*: Enhanced catalysis of K_2CO_3 for steam gasification of coal char by using $Ca(OH)_2$ in char preparation. *Fuel* 2010 (vol. 89) 310÷317
10. *Hu J., et al.*: Calcium-promoted catalytic activity of potassium carbonate for gasification of coal char: The synergistic effect unrelated to mineral matter in coal. *Fuel* 2013, (vol. 111) 628÷635
11. *Li X., Li C.-Z.*: Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VIII. Catalysis and changes in char structure during gasification in steam. *Fuel* 2006 (vol. 85) 1518÷1525
12. *Ye D.P., Agnew, J.B., Zhang D.K.*: Gasification of a Sought Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam – kinetics and reactivity studies. *Fuel* 1998 (vol. 77) 1209÷1219
13. *Quyn D.M., et al.*: Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IV. Catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity. *Fuel* 2003 (vol. 82) 587-593
14. *Lee W.J., Kim S.D.*: Catalytic activity of alkali and transition metal salt mixtures for steam-char gasification. *Fuel* 1995(vol. 74) 1387-1393
15. *Sharma A., Takanohashi T., Saito I.*: Effect of catalyst addition on gasification reactivity of HyperCoal and coal with steam at 775–700°C. *Fuel* 2008 (vol. 87) 2686÷2690
16. *Yu J. et al.*: Effect of iron on the gasification of Victorian brown coal with steam: enhancement of hydrogen production. *Fuel* 2006 (vol. 85) 127÷133
17. *Porada S., Czerski G., Dziok T., Grzywacz P.*: Badania kinetyki reakcji węgla z parą wodną w aspekcie technologii jego podziemnego zgazowania, *Przeгляд Горничы* 2013 (t. 69) 91÷98
18. *Porada S., Czerski G., Dziok T., Grzywacz P.*: Ocena reakcyjności polskich węgla względem pary wodnej, *Przeгляд Горничы* 2013 (t. 69) 184÷193
19. *Porada S., Rozwadowski A.*: Badania kinetyki zgazowania węgla kamiennego w warunkach podwyższonego ciśnienia, *Przemysł Chemiczny* 2014, t.93, nr 3 384÷387
20. *Sakawa M., Sakurai Y., Hara Y.*: Influence of coal characteristic on CO_2 gasification, *Fuel* 1982 (vol. 73) 717
21. *Sobolewski A., Chmielniak T., Topolnicka T., Giesa N.*: Dobór węgla do zgazowania w ciśnieniowym reaktorze fluidalnym, *Karbo* 2013 (nr 1) 28÷38



Zadanie Badawcze nr 3 pt.: „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej” finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych pt.: „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii”.

