

Mapa rozwiązań technologicznych procesów zgazowania węgla

Chart of technology solutions for coal gasification processes



*Dr inż. Joanna. Bigda**



*Dr hab. inż. Dorota Burchart-Korol**)*



*Dr Stanisław Porada***)*

Treść: W artykule przedstawiono porównanie najbardziej dojrzałych i perspektywicznych reaktorów, które mogą być wykorzystane do zgazowania węgla w polskich warunkach. Wybrano reaktory dyspersyjne: Shell, GE/Texaco, Prenflo, Siemens i E-Gas, reaktor fluidalny U-Gas oraz reaktor transportujący KBR Transport. Reaktory te reprezentują różne rozwiązania technologiczne. Technologie wykorzystujące te reaktory są szeroko stosowane na całym świecie i mogą być wykorzystane zarówno dla potrzeb sektora energetycznego, jak i chemii czy produkcji paliw. Dokonano również analizy różnych rozwiązań technologicznych procesów podziemnego zgazowania węgla oraz najważniejszych konfiguracji technologicznych oczyszczania gazu ze zgazowania, w zależności od jego zastosowania.

Abstract: This paper presents a comparison of the most advanced and prospective reactors which can be used for coal gasification in Poland. Entrained bed reactors Shell, GE / Texaco, Prenflo, Siemens and E-Gas fluidized bed reactor U-Gas and the transporting reactor KBR were taken into consideration. These reactors represent different technological solutions. Technologies using these reactors are widely used throughout the world and can be used both for energy, chemicals and fuels production. Various technological processes of underground coal gasification and the most important technological configuration of the gasification gas purification, depending on its application, were also examined.

Słowa kluczowe:

zgazowanie węgla, podziemne zgazowanie, gaz syntezowy, oczyszczanie gazu

Key words:

coal gasification, underground gasification, synthesis gas, gas cleaning

1. Wprowadzenie

Zgazowanie węgla to zespół wielokierunkowych przemian termicznych i chemicznych, przebiegających w podwyższonej temperaturze pomiędzy substancją organiczną węgla a czynnikiem zgazowującym, którym może być powietrze, tlen, para wodna i ditlenek węgla lub ich mieszaniny. Celem tego procesu jest całkowita konwersja węgla do palnego gazu, który może być wykorzystywany jako paliwo lub gaz syntezowy. W chwili obecnej istnieje wiele technologii zgazowania węgla, różniących się znacznie pod względem rozwiązań konstrukcyjnych generatorów gazu, parametrów procesu, wymagań odnośnie surowca, stopnia zaawansowania techno-

logii, sposobów podawania surowca do generatora i odbioru popiołu oraz oczyszczania i uzdatniania gazu w zależności od jego zastosowania.

Istotnymi elementami współczesnych technologii jest znaczące zmniejszenie kosztów operacyjnych, wzrost wydajności oraz wzrost dyspozycyjności instalacji. Często jednak inwestor staje przed poważnym wyborem, w którym musi uwzględnić lokalne zasoby węgla, technologię zgazowania oraz dodatkowo pojawia się zagadnienie wyboru technik zgazowania i oczyszczania gazów ze zgazowania oraz produktów, jakie chce uzyskać. Dla świadomego i racjonalnego rozwoju i optymalizacji procesów produkcyjnych z punktu widzenia ich efektywności procesowej, ekonomicznej czy aspektów związanych z ochroną środowiska konieczny jest dostęp do zaktualizowanego przeglądu technologii i ich podstawowych wskaźników techniczno-ekonomicznych. Pozwoliłoby to na wiarygodną ocenę stanu techniki oraz dostosowanie się do zmieniających się potrzeb i wymagań otoczenia.

*) Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze, **) Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, ***) AGH w Krakowie

Zintegrowana analiza różnych wariantów technologicznych jest niemożliwa bez szczegółowego przedstawienia poszczególnych wariantów rozwiązań procesowych. Jest to szczególnie ważne z uwagi na brak ogólnodostępnych baz danych, dotyczących procesów oczyszczania i uzdatniania gazów ze zgazowania w kraju i na świecie.

Technologia zgazowania węgla umożliwia wielokierunkowe wykorzystanie generowanego gazu. Podstawowymi produktami docelowymi są substancje chemiczne (81 %), m.in. amoniak, wodór, metanol (37 %), produkty syntezy Fischera-Tropscha (36 %), paliwa gazowe (8 %) oraz energia elektryczna (19 %) [26]. Konfiguracja układu produkcyjnego zależy od kierunku jego wykorzystania, zastosowanej technologii zgazowania, uwarunkowań paliwowych, a także emisyjnych. O ostatecznym jej kształcie decyduje niezawodność, dyspozycyjność oraz aspekty ekonomiczno-finansowe.

Niezależnie od wykorzystania gazu ze zgazowania i wyboru konkretnych technologii, każda z konfiguracji technologicznych musi obejmować kolejno realizowane procesy:

- wytwarzanie mediów zgazowujących,
- przygotowania paliwa (węgla),
- zgazowania,
- chłodzenia i wstępnego oczyszczania gazu,
- konwersji CO,
- odsiarczania i usuwania ditlenku węgla,
- utylizacji produktów odpadowych.

2. Technologia zgazowania

Proces zgazowania węgla może być realizowany w reaktorach zgazowania (zwanymi również generatorami gazu) zlokalizowanych na powierzchni, jako tzw. zgazowanie naziemne lub w georeaktorze zlokalizowanym w pokładzie węgla, jako zgazowanie podziemne (zgazowanie *in situ*).

2.1. Zgazowanie naziemne

Różnorodność występujących technologii zgazowania skłania do ich klasyfikacji. Istnieje wiele kryteriów podziału, z których najważniejszymi są: rodzaj złoża paliwa w generatorze oraz rodzaj medium zgazowującego [25]. Według tego pierwszego kryterium reaktory zgazowania dzieli się na cztery zasadnicze grupy:

- reaktory ze złożem przesuwającym (ang. *moving bed*), w których gaz przepływa relatywnie wolno przez złożo węgla,
- reaktory ze złożem fluidalnym (ang. *fluidised bed*), w których cząstki węgla są zawieszane w przepływającym gazie,
- reaktory dyspersyjne (ang. *entrained bed*), w których pył węglowy i gaz przepływają z dużą prędkością w jednym kierunku,
- reaktory transportujące (ang. *TR – Transport Reaktor*), są typem reaktorów lokujących się pomiędzy reaktorami fluidalnymi ze złożem cyrkulującym, a reaktorami dyspersyjnymi.

Obecnie pozycję dominującą na rynku zajmują reaktory pracujące ze złożem dyspersyjnym a zgazowanie jest realizowane przy użyciu mieszaniny pary wodnej i tlenu lub powietrza. Ze względu na prostą budowę i wysoką elastyczność pracy, pewnym potencjałem rozwojowym charakteryzują się reaktory ze złożem fluidalnym. [22]. Z tego też względu celem analiz poniżej przedstawianych będą najbardziej zaawansowane technicznie i jednocześnie o dużym udziale w rynku reaktory zgazowania w złożu dyspersyjnym, transportującym i fluidalnym.

2.1.1. Reaktory dyspersyjne

Reaktory dyspersyjne są obecnie najszerzej stosowanymi generatorami w instalacjach zgazowania. Są one również najbardziej wszechstronnymi typami generatorów, z punktu widzenia stosowanego paliwa, w których zgazowaniu można poddawać paliwa stałe i ciekłe. W tego typu reaktorach rozdrobnione paliwo natychmiastowo reaguje z parą wodną i tlenem lub powietrzem. Zmielony węgiel poniżej 1 mm może być dostarczany do generatora w postaci suchej (jako gaz transportujący wykorzystuje się zazwyczaj azot) lub w zawieszinie wodno-węglowej. Czas reakcji to zaledwie kilka sekund, dzięki czemu reaktory mają dużą wydajność. Proces zgazowania w reaktorach dyspersyjnych zachodzi w wysokich temperaturach $1200\div 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ i przy ciśnieniu $2\div 8\text{ MPa}$, z tym, że większość instalacji funkcjonuje przy ciśnieniu ok. $2,5\text{ MPa}$. Wysoka temperatura w reaktorze (zazwyczaj powyżej temperatury topnienia popiołu) wymaga stosowania do ich konstrukcji odpowiednich materiałów ogniotrwałych, ale zapewnia wysoki stopień konwersji węgla oraz sprawia, że gaz syntezowy pozbawiony jest smoły i olejów. Przed oczyszczeniem gaz procesowy poddawany jest chłodzeniu za pomocą wysokotemperaturowego schładzacza gazu (również przez zawracanie części gazu syntezowego) lub przez bezpośrednie chłodzenia gazu wodą. Popiół w postaci stopionego żużla splywa grawitacyjnie w dół reaktora, gdzie jest zestalany, a następnie odprowadzany. W przypadku stosowania węgla o wysokiej temperaturze topnienia popiołu, w celu jej obniżenia, można do paliwa dodawać topników (np. kamień wapienny). Skład oraz ilość popiołu ma największy wpływ na czas użytkowania materiałów ogniotrwałych, które stanowią wykładzinę reaktora i są jego najdroższym elementem, dlatego preferowane są węgle o małej zawartości popiołu. Sprawność procesu jest większa dla węgla o niskiej zawartości popiołu i niskim stosunku tlenu do paliwa. Odporność reaktorów na związki siarki i chloru zawarte w paliwie zależy od materiałów zastosowanych do budowy reaktorów oraz systemów chłodzących i odpylających gaz [22, 25, 35].

2.1.2. Reaktory ze złożem fluidalnym

Reaktory fluidalne są obecnie najrzadziej wykorzystanymi typami generatorów gazu. Można wyróżnić podtyp tych reaktorów z cyrkulującym złożem. Paliwo jest rozdrabnianie do rozmiarów $0,5\div 5\text{ mm}$, a dla reaktorów z cyrkulującym złożem nawet poniżej $0,5\text{ mm}$. Paliwo jest wprowadzane do reaktora od dołu razem z medium zgazowującym (powietrze lub tlen i para wodna) z odpowiednią prędkością, gdzie ulega fluidyzacji i równocześnie zachodzą reakcje zgazowania. Złożo tworzą zazwyczaj piasek, koks, sorbent lub popiół. Czas reakcji wynosi przeważnie $10\div 100\text{ sekund}$. Dobre wymieszanie reagentów zapewnia równomierny rozkład temperatury w złożu, która osiąga wartości $900\div 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, czyli poniżej temperatury topnienia popiołu. Popiół usuwany jest w postaci suchej lub aglomeratów. Z związku ze stosunkowo niską temperaturą procesu osiągnięty jest niższy stopień konwersji węgla, co skutkuje również niższą sprawnością procesu. Aby ograniczyć straty związane z dużą ilością lotnych popiołów zawierających karbonizat, w reaktorach tych często stosuje się ich recykulację, co powodować może jednak wzrost zawartości popiołu w złożu fluidalnym. Innym sposobem jest dopalanie karbonizatu w oddzielnej jednostce. Ze względu na niską temperaturę panującą w reaktorach fluidalnych, najbardziej nadają się one do zgazowania węgla wysokoreaktywnych, tj.: węgla brunatnych lub niskouwęglonych węgla kamiennych. Ich zaletą jest możliwość pracy przy różnych wydajnościach. Związki siarki powstające w procesie zgazowania węgla mogą być częściowo usuwane już w złożu (nawet do 90 %) dzięki wykorzystaniu sorbentów, co pozwala na użycie paliw bardziej

zasiarczonych, a także ogranicza korozję i umożliwia użycie tańszych materiałów do konstrukcji reaktorów [22,25,35].

Dokonanie właściwego wyboru technologii zgazowania nie jest prostą kwestią, wymaga przeprowadzenia dokładnej analizy i uzależnione jest od wielu kryteriów. Przy doborze reaktora zgazowania należy uwzględnić takie czynniki, jak:

- przeznaczenie gazu syntezowego,
- właściwości węgla do zgazowania,
- moc reaktora,
- sposób dozowania paliwa do reaktora,
- rodzaj utleniacza,
- typ reaktora,
- budowa ściany reaktora,
- sposób chłodzenia gazu.

Tablica 1. Moc poszczególnych typów reaktorów zgazowania
Table 1. Capacity of gas generators

Typ reaktora	Moc jednego reaktora, MWt	
	Istniejące	Rozwijane
Ze złożem przesuwным z odbiorem popiołu	100	300
Ze złożem przesuwным z odbiorem żużla	-	300
Fluidalny	30	170
Transportujący	130	340
Dyspersyjny	500	>1000

Jedną z najważniejszych informacji niezbędnych dla każdego potencjalnego inwestora jest wielkość produkcji gazu z jednego reaktora. Tablica 1 prezentuje wartości mocy termicznej dla poszczególnych typów komercyjnych reaktorów zgazowania. W tym zestawieniu bezkonkurencyjne są

reaktory zgazowania w złożu dyspersyjnym których moce termiczne osiągają obecnie 500 MW_t, a w jednostkach w fazie projektowania nawet 1000 MW_t.

W niniejszym artykule przedstawiono porównanie najbardziej dojrzałych i perspektywicznych reaktorów, które mogą być wykorzystane do zgazowania węgla w polskich warunkach. Wybrano reaktory dyspersyjne: Shell, GE/Texaco, Prenflo, Siemens i E-Gas, reaktor fluidalny U-Gas oraz reaktor transportujący KBR Transport. Reaktory te reprezentują różne rozwiązania technologiczne dotyczące: dozowania paliwa, chłodzenia gazu, konstrukcji reaktorów itp. Technologie wykorzystujące te reaktory są szeroko stosowane na całym świecie i mogą być wykorzystane zarówno dla potrzeb sektora energetycznego, jak i chemii czy produkcji paliw [8, 29, 35].

Zestawienie najważniejszych parametrów zgazowania dla analizowanych reaktorów przedstawia tablica 2. Parametry te podzielono na grupy dotyczące: reaktora zgazowania, chłodzenia gazu, odpylania oraz odbierania żużla lub popiołu.

Dane zamieszczone w tablicy 3 umożliwiają natomiast porównanie składu i kaloryczności gazów uzyskiwanych w analizowanych technologiach. Reaktory fluidalne i transportujące mogą pracować wykorzystując jako medium zgazowujące zarówno mieszaninę pary wodnej i tlenu, jak i pary wodnej i powietrza, dlatego w przypadku tych reaktorów skład gazu oraz wartość opałową podano dla obu wariantów. W reaktorach zgazowania, gdzie czynnikiem zgazowującym jest mieszanina pary wodnej i tlenu, uzyskuje się gazy o zróżnicowanym składzie, o wartości opałowej kształtującej się w przedziale 7,7÷12 MJ/Nm³. W przypadku reaktorów dyspersyjnych z dozowaniem zawiesiny wodno-węglowej (GE oraz E-Gas) można zaobserwować znacznie większą zawartość ditlenku węgla w gazie, a także wyższą zawartość wodoru. Z kolei przy stosowaniu suchego dozowania paliwa

Tablica 2. Podstawowe parametry realizacji procesu dla wybranych technologii zgazowania [4,5,6]
Table 2. Basic parameters of the process for selected gasification technologies [4,5,6]

Technologia	Shell	GE Texaco	Prenflo	Siemens	E-Gas	KBR Transport	U-Gas	
Reaktor								
– temperatura	°C	1600	1260-1480	1200-1600	1300-1800	1300-1400 (1000)*	815-1065	840-1100
– ciśnienie	MPa	2,5 - 4,5	3 - 7	2,5	2 - 4	2,9	1,4	0,5-3
– zużycie surowca	Mg/	112,5	95,8	108,3	83,3	104,2	2,1	13
– nominalna produkcja gazu	hm ³ /h	340 000	184 000	180 000	142 000	180 000	4 400	25 000
– wydajność gazu w odniesieniu do paliwa	m ³ /kg	2,1	1,9	1,7	1,7	1,7	2,1	1,9
– temperatura gazu na wyjściu z reaktora	°C	1000	730	800	200	1000	795 - 880	700-1000
Chłodzenie gazu								
ilość stopni chłodzenia gazu		2	2	2	1	2	1	2
I stopień chłodzenia	°C	1000 ^{a)}	730 ^{c)}	400 ^{e)}	200 - 220 ^{f)}	1000 ^{g)}	315 - 375 ^{b)}	315 ^{d)}
II stopień chłodzenia	°C	235 ^{b)}	370 - 425 ^{d)}	235 ^{d)}	-	370 ^{d)}		130 ⁱ⁾
Odpylanie								
sposób odpylania		filtry ceramiczne	mokry skrubler	filtry ceramiczne	mokry skrubler	cyklon, filtry ceramiczne	cyklony i filtry	cyklony i skrubler
Odbiór żużla/popiołu		kąpiel wodna	kąpiel wodna	kąpiel wodna	kąpiel wodna	kąpiel wodna	w postaci popiołu	aglomerat popiołu

a) chłodzenia gazu ekranem wodnym i zawracanym gazem

b) chłodnica konwekcyjna wytwarzająca parę wysokociśnieniową i średnociśnieniową

c) wymiennik radiacyjny wytwarzający parę wysokociśnieniową

d) wymiennik konwekcyjny wytwarzający parę wysokociśnieniową

e) kocioł konwekcyjny

f) bezpośrednie chłodzenie wodne

g) dwustopniowe dozowanie węgla

h) wysokosprawny schładzacz gazu

i) wymiennik konwekcyjny wytwarzający parę niskociśnieniową

*) temperatura w drugim stopniu

Tablica 3. Skład gazu oraz jego kaloryczność dla wybranych technologii zgazowania [4, 5, 6]
Table 3. Composition and calorific value of gas for selected gasification technologies [4, 5, 6]

Składnik	Shell	GE Texaco	Prenflo	Siemens	E-Gas	KBR Transport		U-Gas	
						Tlen	Pow.	Tlen	Pow.
CO ₂ , %	61,3	44,1	59,3	64	35,2	36÷39	22,0	22,7	20,7
H ₂ , %	27,6	38,0	21,4	27	33,5	26÷28	16,4	26,6	12,1
CO, %	2,2	14,7	2,8	3	26,7	14÷18	8,2	15,1	6,9
N ₂ , %	4,1	2,3	14,3	5,1	0,5	0,09	50	1,1	49,0
Ar, %	0,8	0,9	0,9	0,8	1,2	0,01	0,6	-	-
CH ₄ , %	0,1	0,05	0,04	0,1	1,8	12÷14	1,2	5,4	4,3
H ₂ S, %	1,15	0,04*	0,83	0,46	0,3	0,08-0,2	0,04	0,72*	0,54*
COS, ppm	848	-	3100	400	2000	40-100	30	-	-
Ciepło spalania MJ/Nm ³	11,6	10,3	10,1	11,1	9,3	12,7	5,3	8,4	5,9
Wartość opałowa MJ/Nm ³	11,0	9,6	9,7	10,6	8,5	12,0	4,9	7,7	5,5

*) COS + H₂S

(Shell, Prenflo, Siemens) uzyskuje się gaz o zwiększonej zawartości tlenu węgla i azotu. Gaz z dwustopniowego reaktora E-Gas charakteryzuje się nieco większą zawartością metanu (pochodzącego z pirolizy węgla w drugim stopniu) w porównaniu do pozostałych reaktorów dyspersyjnych. Od reaktorów dyspersyjnych znacznie odbiegają reaktory fluidalne, w których przy zgazowaniu tlenowym uzyskuje się gaz o znacznie większej zawartości metanu (nawet kilkanaście procent). Do celów energetycznych w tych reaktorach stosuje się zgazowanie za pomocą powietrza, co oczywiście w bardzo istotny sposób wpływa na skład uzyskiwanego gazu i jego kaloryczność.

W tablicy 4 przedstawiono zużycie podstawowych mediów i materiałów dla analizowanych technologii zgazowania. Reaktory dyspersyjne charakteryzują się zbliżonym zapotrzebowaniem na tlen i jest ono wyższe niż w przypadku reaktora fluidalnego. Dla reaktorów dyspersyjnych z suchym dozowaniem węgla (Shell, Prenflo, Siemens) widoczne jest zróżnicowanie zapotrzebowania na parę wodną i azot niezbędny do transportu paliwa. Reaktory dyspersyjne z mokrym dozowaniem węgla (GE/Texaco, E-Gas) nie wymagają dostarczenia pary wodnej, gdyż jest ona wytwarzana poprzez

odparowanie z zawiesiny wodno-węglowej. Z analizy danych zamieszczonych w tej tablicy wynika również, że zużycie pary w reaktorze fluidalnym (U-Gas) i transportującym (KBR) jest znacznie wyższe niż w reaktorach dyspersyjnych.

Miarą efektywności energetycznej procesu zgazowania jest stopień konwersji pierwiastka C zawartego w surowcu węglowym oraz sprawność zgazowania określona jako stosunek ciepła spalania produkowanego gazu do ciepła spalania surowca. Dane te są przedstawione w tablicy 5. Dla wszystkich reaktorów dyspersyjnych stopień konwersji węgla jest zbliżony i osiąga bardzo wysokie wartości. Reaktor fluidalny wykazuje zasadniczo niższe wartości stopnia konwersji, ale w przypadku zgazowania wysoko reaktywnych węgli wskaźnik ten może również być wysoki.

2.2. Zgazowanie podziemne

Węgiel kamienny stanowi podstawę bezpieczeństwa energetycznego Polski, dlatego rozwijane są nowe, bardziej efektywne, czystsze metody jego wykorzystania celem uzyskania energii elektrycznej [38]. Do niekonwencjonalnych metod otrzymania energii elektrycznej można zaliczyć

Tablica 4. Zużycie mediów i materiałów dla wybranych technologii zgazowania [4, 5, 6].
Table 4. Consumption of gasification agents and materials for selected gasification technologies [4, 5, 6]

Medium / materiał	Jedn.	Shell	GE Texaco	Prenflo	Siemens	E-Gas	KBR Transport	U-Gas
Tlen - czystość - zapotrzebowanie	% kg/kg paliwa	95 0,74	95 0,84	85 0,88	95 0,75	95 0,72	98 0,65 ÷ 0,75	95 0,48
Para do zgazowania	kg/kg paliwa	0,03	nie dotyczy	0,09	0,11	nie dotyczy	0,29 ÷ 0,41	0,25
Azot do transportu paliwa	kg/kg paliwa	0,076	nie dotyczy	0,26	0,25	nie dotyczy	nie dotyczy	nie dotyczy
Kamień wapienny	kg/h	nie dotyczy	nie dotyczy	3,7	nie dotyczy	nie dotyczy	b.d.	nie dotyczy
Woda do zawiesiny	kg/kg paliwa	nie dotyczy	0,6	nie dotyczy	nie dotyczy	0,52	nie dotyczy	nie dotyczy

Tablica 5. Efektywność energetyczna dla wybranych technologii zgazowania [4]
Table 5. Energy efficiency for selected gasification technologies [4]

Parametr	Shell	GE Texaco	Prenflo	Siemens	E-Gas	KBR Transport	U-Gas
Stopień konwersji węgla, %	99,8	99,8	99	99,8	97,5 - 99,1	87 - 99	85 - 95
Sprawność zimnego gazu, %	80 - 83	77	74	80,1	70	75	69,6

wytwarzanie energii elektrycznej ze spalania gazu uzyskanego podczas podziemnego zgazowania węgla.

Proces podziemnego zgazowania węgla (PZW) polega na bezpośredniej konwersji węgla w złożu w wyniku której uzyskiwany jest produkt gazowy służący do produkcji energii elektrycznej, ciepła i/lub syntez chemicznych. Technologia podziemnego zgazowania węgla w porównaniu do innych metod przetwórstwa tego surowca do energii jest bardzo atrakcyjną z punktu widzenia kosztów inwestycyjnych, ponieważ nie wymaga budowania dużych instalacji produkcyjnych. Dodatkowym atutem technologii PZW są aspekty środowiskowe, takie jak brak odpadów stałych (popiół i żużel) oraz mniejsza emisja zanieczyszczeń gazowych do powietrza [13, 14, 32, 33]. Proces PZW można prowadzić dwoma metodami [19, 36, 40]:

- metodą szybową – poprzez udostępnienie pokładu węgla z chodnika kopalnianego
- metodą bezszybową – poprzez udostępnienie pokładu węgla za pomocą wierceń z powierzchni ziemi.

2.2.1. Metoda szybowa technologii podziemnego zgazowania węgla

W przypadku zgazowania metodą szybową, udostępnianie złoża przeznaczonego do zgazowania odbywa się z chodników kopalnianych. Metoda ta jest przeznaczona przede wszystkim dla kopalń nieczynnych, w których pozostały nieopłacalne do eksploatacji tradycyjnymi metodami górnictwa pokłady niewybranego węgla. Przy zgazowaniu węgla tą metodą chodniki łączy się poprzez wiercenia poziomych kanałów w liczbie 10÷20 sztuk o średnicy 0,1 m, przeważnie, co 10÷25 m. Doprowadzenie mediów zgazowujących i zapoczątkowanie palenia odbywa się w jednym chodniku, a gazy odprowadzane są wywierconymi kanałami do chodnika drugiego a stamtąd na powierzchnię. Wywiercone kanały ogniowe powiększają się stopniowo przez zgazowanie substancji węglowej, aż do momentu połączenia ze sobą dwóch sąsiadujących kanałów. Do tej grupy metod zgazowania węgla należą dwie koncepcje rozwijane od 1986 r. w Chinach: zgazowanie podpowierzchniowe oraz proces z wykorzystaniem długich tuneli i dużych sekcji. Według koncepcji zgazowania podpowierzchniowego, z chodnika pod kątem prostym wiercone są w pokładzie równoległe ślepe otwory, którymi doprowadzany jest medium zgazowujące (rurą centralną) i wyprowadzane są gazy procesowe. Zgazowanie prowadzone jest w kolejnych otworach, aż do wyczerpania zasobów węgla w całym obszarze objętym odwiertami. Metoda ma głównie zastosowanie w pokładach

poziomych. Według koncepcji z wykorzystaniem długich tuneli i dużych sekcji, dwa równoległe chodniki połączone są kanałem ogniowym. Chodnikami naprzemiennie można podawać media zgazowujące i odprowadzać produkty. Front zgazowania przesuwa się w płaszczyźnie prostopadłej do chodników i w kierunku szybów, czy otworów łączących generator z powierzchnią. Na podstawie przeanalizowanej literatury i stanu techniki w podziale na metody udostępniania złoża, opracowano ogólny schemat procesu podziemnego zgazowania węgla metodą szybową w kierunku produkcji energii elektrycznej i ciepła (rys. 1).

2.2.2. Metoda bezszybowa technologii podziemnego zgazowania węgla

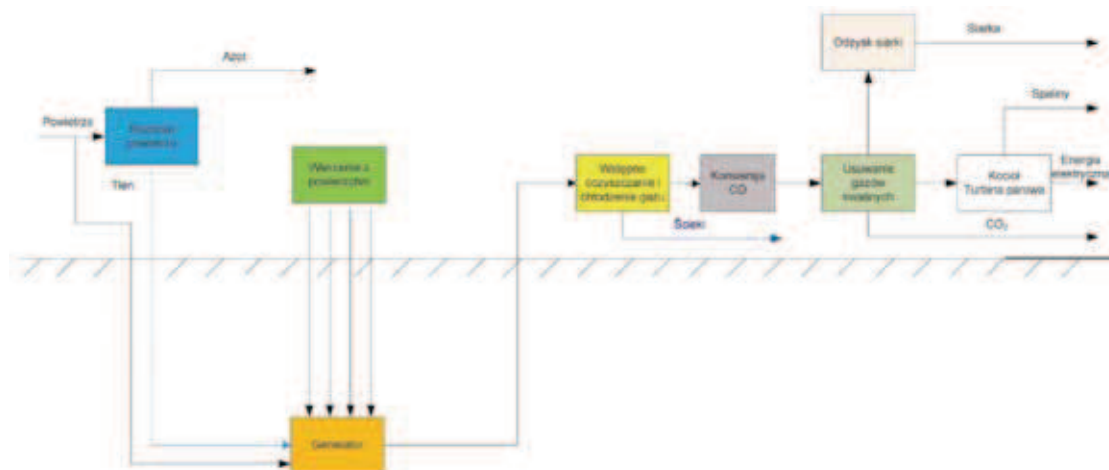
Metoda bezszybowa polega na udostępnieniu pokładu węgla przeznaczonego do zgazowania przez pionowe otwory. Część otworów przeznaczona jest do zatłaczania medium zgazowującego, pozostałymi odbierane są produkty. Odpowiednia organizacja eksploatacji otworów pozwala na systematyczne wykorzystanie pokładu. Podstawowym problemem tej metody jest łączenie otworu surowcowego i produktowego dla uzyskania porowatości umożliwiającej przepływ gazów przez węgiel. Metody tej grupy znalazły zastosowanie w pracach prowadzonych w byłym ZSRR, jak również w próbie w Chinchilla w Australii w latach 1999÷2003. Schemat ogólny instalacji zgazowania węgla metodą bezszybową przedstawia rysunek 2.

Najnowszą technologią podziemnego zgazowania węgla zastosowaną po raz pierwszy w trakcie eksperymentów podziemnego zgazowania w USA w Rocky Mountain jest metoda zgazowania oparta na udostępnianiu pokładu węgla, metodą wierceń kierunkowych wywodzących się z przemysłu wydobycia ropy i gazu. Jest to metoda CRIP (*Controlled Retractable Injection Procedure*), w której można wykorzystać sieć odwiertów wierconych kierunkowo, a front ogniowy (generator zgazowania) przesuwany jest w kierunku przeciwnym do przepływu gazu. Pierwsze próby podziemnego zgazowania węgla wykazały, że po pewnym czasie od rozpoczęcia procesu, w miarę powiększania się średnicy wypalonego kanału, stopniowo zmniejsza się kaloryczność produkowanego gazu. Metoda CRIP umożliwiła rozwiązanie problemu obniżenia, jakości gazu przez zasilenie generatora medium zgazowującym w ściśle określonym punkcie, za pomocą giętkiego przewodu stalowego. W przypadku pogorszenia parametrów gazu przewód jest przesuwany i w nowym miejscu zostaje zainicjowany proces.



Rys. 1. Schemat podziemnego zgazowania węgla metodą szybową [15]

Fig. 1. Scheme of underground coal gasification (UCG) using the shaft method [15]



Rys. 2. Schemat podziemnego zgazowania węgla metodą bezszybową [15]

Fig. 2. Scheme of shaftless method of underground coal gasification [15]

2.2.3. Rozwijane technologie podziemnego zgazowania węgla

Wybór metody podziemnego zgazowania węgla zdeterminowany jest wieloma czynnikami.

W przypadku metod bezszybowych PZW sposób budowy podziemnego georeaktora, a więc liczba i konfiguracja otworów zasilających, produkcyjnych, odwadniających, uzależniony jest od wielu czynników, takich jak: nachylenie i grubość pokładu węglowego, rodzaj i jakość węgla, ilość wód podziemnych napływających do reaktora itp. Dotychczas przeprowadzone na świecie próby podziemnego zgazowania węgla w różnej skali, pozwoliły na opracowanie metod i technologii eksploatacji podziemnych złóż węglowych o różnych parametrach. W przypadku metody bezszybowej największą eksperymentów podziemnego zgazowania przeprowadzono w Stanach Zjednoczonych – ponad 30 prób pilotowych podziemnego zgazowania węgla metodą bezszybową. Obecnie na świecie pracują dwie instalacje komercyjne wykorzystujące gaz procesowy z podziemnego zgazowania do wytwarzania energii elektrycznej: Majuba w RPA oraz Angren w Uzbekistanie (od 1955 roku). Na świecie większość przeprowadzanych eksperymentów odbywa się metodą bezszybową, ponieważ uważa się, że metoda szybowa przeznaczona jest do eksploatacji złóż resztkowych w wyłączonych z ruchu górniczego kopalniach, których istniejąca infrastruktura pozwala na eksploatację pozostałego w nich węgla.

W przypadku krajowej branży wydobywczej zastosowanie podziemnego zgazowania węgla metodą szybową stanowi szansę na eksploatację pokładów węgla z kopalń, w których znajdujące się złoża nie mogą być eksploatowane metodami klasycznymi, gdyż są nieopłacalne lub niemożliwe do wydobycia z przyczyn technologicznych.

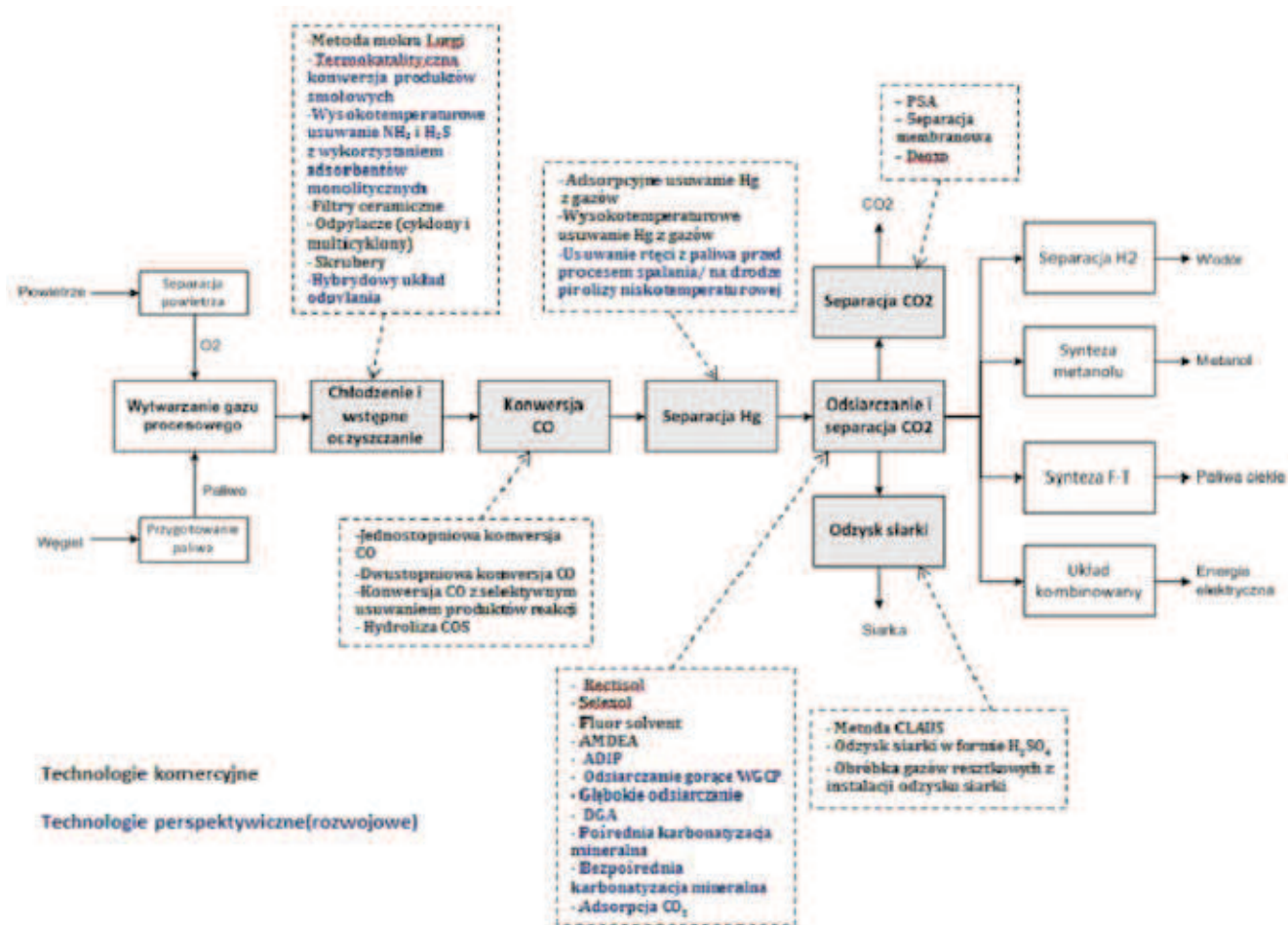
Głównym kierunkiem rozwijającym zastosowania podziemnego zgazowania węgla jest użytkowanie gazu do produkcji energii elektrycznej i ciepłej. Wykorzystanie gazu z PZW do wytwarzania energii elektrycznej i ciepła wynika przede wszystkim z jego niskiej wartości opałowej. Wartość opałowa gazu procesowego zależy od wielu czynników, m.in. od jakości węgla oraz od rodzaju mediów zgazowujących [10]. Ze względu na niższe koszty najczęściej wykorzystuje się do zgazowania powietrze lub powietrze wzbogacone w tlen, co pozwala na uzyskanie gazu o wartości opałowej 4÷6 MJ/m³. W przypadku zgazowania węgla samym tlenem, koszty procesu znacznie rosną, lecz uzyskiwany jest gaz o wyższej wartości opałowej, ale również o większej zawartości ditlenku węgla. W przypadku zgazowania parą wodną otrzymuje się gazy bogate w wodór, co poprawia jego kaloryczność.

W Głównym Instytucie Górnictwa prowadzone są badania podziemnego zgazowania węgla w skali laboratoryjnej i pilotowej ukierunkowane na otrzymanie gazu o wysokiej zawartości wodoru [37]. Przegląd podziemnych metod zgazowania węgla oraz możliwości stosowania tej technologii w warunkach krajowych przedstawiono w pracach [15, 20].

3. Technologie oczyszczania gazu procesowego dla produkcji substancji chemicznych i energii

Konfiguracje technologiczne oczyszczania gazu ze zgazowania różnią się w zależności od jego zastosowania i oprócz procesów chłodzenia i wstępnego oczyszczania gazu, konwersji tlenku węgla oraz odsiarczania i usuwania ditlenku węgla mogą obejmować dodatkowe procesy, jak np. separację metodą PSA ditlenku węgla, doczyszczanie gazu syntezowego, usuwanie rtęci, itp. Schemat i zestawienie potencjalnych opcji technologicznych dostępnych komercyjnie oraz rozwijanych przedstawiono na rysunku 3.

Gaz procesowy kierowany do syntezy chemicznej jest mieszaniną wodoru i tlenku węgla w proporcjach wymaganych dla konkretnego zastosowania. W przypadku syntezy metanolu dodatkowym składnikiem gazu jest ditlenek węgla, który będąc substratem procesu wpływa jednocześnie aktywnie na stosowane w syntezie katalizatory miedziowe [4]. W procesie produkcji wodoru (jako paliwa lub surowca do syntezy amoniaku) wymagane jest jak najwyższe stężenie H₂ w gazie procesowym. W przypadku produkcji energii elektrycznej skład gazu procesowego warunkowany jest względami ekologicznymi, oraz wymaganiami turbiny gazowej związanymi z erozją i korozją jej konstrukcji, a także z koniecznością uzyskania odpowiednich parametrów procesu spalania. We wszystkich z wymienionych powyżej kierunków wykorzystania gazu procesowego ze zgazowania węgla niezbędne jest jego oczyszczenie z pyłu, związków siarki, azotu, metali alkalicznych i pierwiastków śladowych, co podyktowane jest wymaganiami technologicznymi (ochrona katalizatorów i aparatów), jak i środowiskowymi (emisja). W przypadku zgazowania węgla w reaktorach fluidalnych i ze złożem przesuwalnym, konieczne jest dodatkowo usunięcie zawartych w surowym gazie kondensujących węglowodorów oraz konwersja metanu i lekkich węglowodorów (C₂ do C₄). Duże wymagania w zakresie czystości gazu stawiają procesy syntezy chemicznej, głównie ze względu na wrażliwość stosowanych katalizatorów na związki siarki. Tablica 6 przedstawia dopuszczalny poziom zanieczyszczeń gazu syntezowego w zależności od jego wykorzystania.



Rys. 3. Zestawienie dostępnych komercyjnie oraz perspektywicznych technologii podstawowych węzłów instalacji oczyszczania gazu procesowego ze zgazowania dla różnych zastosowań

Fig. 3. Summary of commercially available and promising core technology nodes purification installation process gas from gasification for various applications

3.1. Oczyszczanie wstępne gazu procesowego

Surowy gaz z reaktora zgazowania węgla po ochłodzeniu poddawany jest procesowi wstępnego oczyszczania. Obejmuje on separację pyłu i pierwiastków śladowych oraz usunięcie zanieczyszczeń takich jak SO_2 , amoniak czy chlorki.

Konfiguracja układu oczyszczania zależy od zastosowanej technologii zgazowania:

- dla reaktora dyspersyjnego składa się głównie z układu cyklonu i filtra ceramicznego oraz skrubera (Shell i ConocoPhillips E-Gas) lub wyłącznie ze skrubierów (GE/ Texaco, Siemens),

Tablica 6. Dopuszczalny poziom zanieczyszczeń gazu syntezowego stosowanego do syntezy/procesu [21, 22, 23]
Table 6. The permissible level of pollution synthesis gas used for synthesis / process [21, 22, 23]

Proces/Synteza	Zanieczyszczenie (poziom)
Paliwa ciekłe (Fischer-Tropsch)	- siarka (< 1 ppmv) - halogenki (10 ppm) - azot (10 ppmv NH_3 , 0.2 ppmv NO_x , 10 ppb HCN)
Metanol	- siarka (nie w postaci COS <0.5 ppmv, preferowane <0.1 ppmv) - halogenki (0.001 ppmv) - Fe i Ni (0.005 ppmv)
Amoniak	- H_2O (200 ppm) - CO (200 ppm) - CO_2 (100 ppm) - O_2 (100 ppm) - siarka (H_2S 0,1 ppm) - chlor (0,1 ppm) - As, P, Sb (-)
Wodór	siarka (< 1ppm)
IGCC/ turbiny/ paliwa gazowe	- związki siarki (H_2S , COS: 750 ppm) - halogenki (5 ppm) - związki azotu (NH_3 , HCN: 225 ppm) - metale alkaliczne (100 ppm) - pozostałe metale (V, Ni, Fe, Pb, Ca, Ba, Mn, P: 10-1000 ppb)

- dla reaktora fluidalnego oraz reaktora ze złożem przesuwным układ uzupełniony jest o węzeł usuwania smół oraz konwersji metanu (produkcja gazu do celów syntezy chemicznej czy produkcji wodoru). Gaz po konwersji oczyszczany jest z kondensujących węglowodorów, fenoli, NH_3 i HCN poprzez zastosowanie skrubców [24].

3.2. Konwersja CO i hydroliza COS

Proces konwersji jest istotnym elementem układu, stanowi on główne źródło wytwarzanego wodoru (wodór produkowany jest w około 70 %) z wody w procesie konwersji CO, a jedynie 30 % pochodzi bezpośredni ze zgazowania węgla) [3].

W zależności od temperatury prowadzeniu procesu w reaktorach konwersji tlenku węgla stosowane są dwa rodzaje katalizatorów: nisko- i wysokotemperaturowe. W temperaturach 300÷530 °C stosowane są katalizatory, takie jak: $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lub $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dodatkowo katalizujące reakcję hydrolizy COS do H_2S i CO_2 oraz HCN do NH_3 . W temperaturach 180÷270 °C stosowane są katalizatory $\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, które nie są odporne na działanie siarki. W tym przypadku konieczne jest odsiarczenie gazu przed układem konwersji tlenku węgla. Niskie temperatury procesu sprzyjają osiągnięciu wysokiego stopnia przereagowania CO, ale przy małej szybkości reakcji. Wyższe temperatury procesu zapewniają wyższą szybkość reakcji konwersji, lecz równocześnie prowadzą do niższych stopni przereagowania CO. Dla intensyfikacji procesu stosowany jest najczęściej proces dwustopniowy (konwersja wysoko- i niskotemperaturowa z chłodzeniem międzystopniowym) [2,16,31]. W reaktorze wysokotemperaturowym tlenek węgla ulega konwersji z H_2O ze sprawnością 85÷92 % [2]. Sumaryczny stopień konwersji CO wynosi 96÷98 %. Doprowadzony do układu konwersji gaz nasycony jest parą wodną w celu zapewnienia odpowiedniego dla przebiegu reakcji stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=2$ [2,6]. Zastosowanie konwersji CO na gazie surowym znacznie upraszcza przebieg procesu. W tym przypadku stosowane są katalizatory odporne na działanie siarki, dodatkowo katalizujące hydrolizę COS. Nie jest zatem wymagany osobny węzeł hydrolizy COS, która zachodzi równolegle z procesem konwersji CO. Ten wariant nie wymaga doprowadzenia do układu dużych ilości pary wodnej, co wynika z możliwości wykorzystania wilgoci zawartej w surowym gazie procesowym. Eliminowane są również straty energetyczne związane z koniecznością chłodzenia gazu przed procesem odsiarczania i ponownego podgrzewania przed procesem konwersji (jak ma to miejsce w przypadku konwersji na gazie odsiarczonym) [27]. Proces WGS (*Water Gas Shift*) jest dobrze opanowany i stosowany powszechnie w przemyśle, m.in. w produkcji wodoru z gazu ziemnego dla syntezy amoniaku [31] czy produkcji metanolu (instalacja w Xianyang, ChRL) [4]. W technologii zgazowania przykładem zastosowania konwersji CO jest instalacja Coffeyville Syngas Plant w USA (koks naftowy, technologia zgazowania GEE/Texaco) [26, 27]. Układ hydrolizy COS jest wykorzystywany w przypadkach, gdy w układzie oczyszczania nie jest przewidziany układ konwersji CO (np. IGCC bez separacji CO_2) lub jest stosowana konwersja CO na gazie oczyszczonym (np. do syntezy Fishera-Tropscha). W celu uzyskania wysokich stopni konwersji na poziomie 99,5 % rekomendowane temperatury gazu na wlocie i jego czas przebywania w układzie wynoszą odpowiednio: 180÷200 °C i 50÷75 s [7]. Usunięcie z gazu COS (poprzez konwersję do H_2S) następuje przed skierowaniem gazu do układu usuwania składników kwaśnych (H_2S i CO_2) z wykorzystaniem metod absorpcyjnych.

3.3. Separacja rtęci

W przypadku usuwania rtęci z gazu procesowego stosowane są reaktory ze stałym złożem sorbentu, którym najczęściej jest węgiel aktywny impregnowany siarką. Dla uzyskania wysokiej skuteczności oczyszczania proces realizowany jest na gazie ochłodzonym do temperatury 30÷40 °C. Reaktory zlokalizowane są zwykle przed układem odsiarczania gazu. Wraz z rtęcią z gazu usuwane są również inne metale ciężkie. Usunięcie rtęci i innych zanieczyszczeń przed instalacją odsiarczania przyczynia się do zwiększenia efektywności jej pracy i wydłużenia żywotności rozpuszczalników. Złoże węgla aktywnego z zaadsorbowaną rtęcią (po wymianie) kierowane jest do składowania i traktowane jako odpad niebezpieczny [3, 4].

3.4. Układ usuwania składników kwaśnych z gazu

Osiągnięcie wymaganej jakości gazu do dalszego wykorzystania wymaga usunięcia z niego, oprócz siarkowodoru również ditlenku węgla zawartego w gazie i wytworzonego w procesie jego konwersji. Obecnie stosuje się różnego rodzaju rozwiązania technologiczne, w których obydwie te składniki usuwa się po kolei lub jednocześnie, wykorzystując do tego celu procesy adsorpcyjne lub absorpcyjne.

Jako adsorbenty stosuje się m.in. zeolitytowe sita molekularne, a jako absorbenty roztwory alkaliczne (węglany, aminy) oraz coraz powszechniej rozpuszczalniki organiczne (metanol, glikol). Skuteczność nowych rozwiązań procesowych usuwania z gazu składników kwaśnych jest bardzo wysoka, pozwalająca na uzyskanie w oczyszczonym gazie zawartości siarkowodoru poniżej 10 ppm oraz zawartości ditlenku węgla poniżej 1%. Wraz ze składnikami kwaśnymi z gazu usuwany jest również amoniak.

W zależności od zastosowanych mechanizmów procesu absorpcji dzielimy ją na chemiczną i fizyczną. Efektywność przebiegu procesu absorpcji fizycznej rośnie wraz ze wzrostem całkowitego ciśnienia gazu i koncentracji separowanych zanieczyszczeń. Proces powinien być prowadzony w niskich temperaturach, zapewniających odpowiednią rozpuszczalność wydzielanych składników gazu. W praktyce przemysłowej ostatnich lat najczęściej stosowane są technologie: SELEXOL i RECTISOL [11,16]. Inne rozwiązania stosowane są w mniejszej skali lub znajdują się na etapie prac badawczych i testów pilotowych.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabelicy 7, technologia RECTISOL znajduje zastosowanie w większości przemysłowych układów zgazowania. Należy zwrócić uwagę na fakt, że przewaga we wdrożeniach technologii RECTISOL w stosunku do technologii SELEXOL dotyczy ubiegłego wieku, a w obecnych wdrożeniach zaczyna przeważać stosowanie technologii SELEXOL. Wiąże się to z postępowaniem w rozwoju tej technologii, a zwłaszcza poprawą selektywności stosowanego rozpuszczalnika, wzrostem sprawności procesu, jak również obniżeniem nakładów inwestycyjnych na budowę instalacji oczyszczania. Technologia SELEXOL znajduje zastosowanie głównie w układach IGCC, kogeneracji energii i produkcji H_2 połączonych z usuwaniem CO_2 .

Do komercyjnych technologii oczyszczania gazów na drodze absorpcji chemicznej należą m.in. procesy MEA, MDEA, AMDEA, SNEA-DEA, ADIP, AMISOL, SULFINOL oraz FLEXSORB [11,16]. Roztwory amin MEA, DEA i DGA są absorbentami pozwalającymi na równoczesne usunięcie z gazu H_2S i CO_2 . Roztwory amin trzeciorzędowych TEA i MDEA stosuje się wtedy, gdy celem oczyszczania jest jedynie selektywne oddzielenie H_2S od CO_2 i gdy stężenie CO_2 w gazie oczyszczanym nie jest większe od 70 % obj. Zdolność

Tablica 7. Zestawienie instalacji oczyszczania gazu występujących w układach zgazowania od 1995 r. [32, 33]
Table 7. Gas treatment plant occurring in gasification systems since 1995 [32, 33]

Właściciel instalacji	Państwo	Start	Reaktor zgazowania	Technologia oczyszczania	Rodzaj produkcji
Global Energy, Inc.	USA	1995	E-GAS	MDEA	IGCC
Dalian Chemical Industrial Corp	Chiny	1995	Texaco	Rectisol	amoniak
Frontier Oil & Refining Co. (Texaco Inc)	USA	1996	Texaco	MDEA	kogeneracja
Tampa Electric Co.	USA	1996	Texaco	MDEA	IGCC
Schwarze Pumpe	Niemcy	1996	GSP/Noell	Rectisol	IGCC i metanol
Inner Mongolia Fertilizer Co.	Chiny	1996	Shell	Rectisol	amoniak
Juijiang Petrochemical Co.	Chiny	1996	Shell	Rectisol	amoniak
Sokolowska Uhelna, A. S.	Czechy Republic	1996	Lurgi Dry Ash	Rectisol	IGCC/kogeneracja
Elcogas SA	Hiszpania	1997	PRENFLO	MDEA	IGCC
Shell Nederiand Raffinaderij BV	Holandia	1997	Shell	Rectisol	IGCC/kogeneracja, H ₂
Unspecified owner	Niemcy	1997	Texaco	Sulfinol	metanol
Sierra Pacific Power Co.	USA	1998	KRW	Dolomit/ZnO	IGCC
Lanzhou Chemical Industrial Co	Chiny	1998	Shell	Rectisol	amoniak
ISAB Energy	Włochy	2000	Texaco	MDEA	IGCC, H ₂
MotK/a Delaware Refinery	USA	2000	Texaco	MDEA	IGCC/kogeneracja
Henan	Chiny	2000	Lurgi Dry Ash	Rectisol	amoniak
EPZ	Holandia	2000	Lurgi CFB	Skruber	paliwo gazowe
Farmland Industries, Inc.	USA	2000	Texaco	Selexol	amoniak
ExxonMobil Baytown Syngas Project	USA	2001	Texaco	Rectisol	H ₂ , CO
api Energia S.p.A.	Włochy	2001	Texaco	Selexol	IGCC, H ₂
SARLUX srt	Włochy	2001	Texaco	Selexol	IGCC/kogeneracja
ExxonMobil	Singapur	2001	Texaco	FLEXSORB	IGCC/kogeneracja
Shin Nihon Sekiyu	Japonia	2004	Texaco	ADIP	IGCC
AgipPetroli/EniPower	Włochy	2004*	Shell	Aminy	IGCC, H ₂
PIEMSA	Hiszpania	2006*	Texaco	MDEA	IGCC, H ₂
Total Fina Elf/Texaco	Francja	2006*	Texaco	Selexol	H ₂

absorpcyjna wodnych roztworów amin (przy takim samym stężeniu molowym) rośnie wraz z ich zasadowością w szeregu [23]: MEA < DEA < DIPA < DGA < MDEA < TEA.

Porównanie efektów procesów oczyszczania gazu ze składników kwaśnych przedstawiono w tablicy 8 [18].

Tablica 8. Porównanie efektów procesów oczyszczania gazów
Table 8. Comparison of gas cleaning processes

Proces	Zanieczyszczenia	Osiągana czystość gazu
MDEA	H ₂ S, nie usuwa COS	3-50 ppm
AMDEA	H ₂ S CO ₂	1-50 ppm 5-50 ppm
RECTISOL	Siarka całkowita (H ₂ S+COS) CO ₂ H ₂ S w CO ₂	0,1-1 ppm 10-50 ppm 5 ppm
PURISOL	H ₂ S, nie usuwa COS	5-50 ppm
SELEXOL	Siarka całkowita (H ₂ S+COS), CO ₂	1-5 ppm

3.5. Odzysk siarki

Jednym z produktów ubocznych instalacji odsiarczenia gazu procesowego jest gaz siarkowodorowy, zawierający również niewielkie ilości COS, CS₂, CO, H₂, CO₂ i NH₃. Gaz ten kierowany jest do instalacji odzysku siarki w postaci elementarnej (technologia CLAU) lub do układu produkcji kwasu siarkowego. Produktem procesu Clausa jest siarka elementarna o czystości 99,7 % wydzielana z gazu siarkowodorowego ze sprawnością dochodzącą do 98 %.

Istnieje wiele modyfikacji klasycznej metody odzysku siarki CLAU opartych na utlenianiu związków siarki za pomocą powietrza – technologie SURE (British Oxygen Corp. and Parsons Corp.), COPE (Air Products and Chemicals and Goar, Allison & Associates), OXYCLAUS (LurgiOelGas Chemie GmbH), LINSULF (Linde AG), CLAUSPLUS (AirLiquide and ACI), CATASULF (BASF), SUPERCLAUS (Stork Engineers & Contractors B.V.), SULFREEN (Lurgi and SNEA), CBA (BP Amoco), MCRC (Delta Hudson), SELECTOX (UOP), LO-CAT (U.S. Filter), SULFEROX (Shell Oil and DowChemical) [3,4].

Instalacja obróbki gazów reszkowych jest zwykle połączona z klasyczną instalacją odzysku siarki metodą CLAU i stanowi jej integralną część. Do technologii obejmujących połączenie procesu CLAU i procesu utylizacji gazów reszkowych należą BSR/MDEA (Parsons Pritchard), CLINTOX (Linde AG), MODOP (Exon Mobil), HCR (Nuovo IGI), RESULT (TPA), BSR/SELECTOX (Parsons/UOP) oraz SCOT (Shell). Najczęściej stosowanym procesem obróbki gazów reszkowych, obejmującym uwodornienie/hydrolizę związków siarkowych zawartych oraz absorpcję aminową H₂S, jest proces Shell Claus Off-Gas Treating (SCOT) [4].

Alternatywą procesu odzysku siarki z gazu siarkowodorowego metodą CLAU jest utlenienie związków siarki do SO₂, a następnie do SO₃, z którego wytwarzany jest kwas siarkowy. W porównaniu z procesem CLAU proces ten jest rzadko stosowany do utylizacji gazów odpadowych w technologiach zgazowania paliw stałych. Przykładami tej metody odzysku siarki są procesy CONCAT (Lurgi), WSA (Haldor Topsøe AS) i SULFOX (MECS Inc. & KVT). W procesach tych otrzymywany jest kwas siarkowy o stężeniu 93÷98 % [3, 4].

3.6. Separacja wodoru

W skali przemysłowej do separacji wodoru stosowane są technologie: adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA – *Pressure Swing Adsorption*), układów membranowych (polimerowe) oraz separacji kriogenicznej [21, 39]. W przemyśle rafinerijnym i w układach zgazowania najbardziej rozpowszechnionym procesem separacji wodoru jest technologia PSA. Do podstawowych zalet procesu PSA w stosunku do pozostałych należą: wysoka czystość otrzymywanego produktu, elastyczność względem zmian składu doprowadzanego gazu, niewielka strata ciśnienia gazu oraz ekonomika produkcji [28]. Dla typowych warunków przebiegu procesu w układach zgazowania węgla (wysoka koncentracja wodoru – powyżej 50 %, duże strumienie i ciśnienia gazu procesowego) PSA stanowi obecnie najkorzystniejszą opcję technologiczną.

Separacja wodoru z gazu procesowego metodą PSA polega na jego przepuszczeniu przez nieruchomą warstwę adsorbenta selektywnie adsorbującego składniki gazu. W procesie adsorpcji z gazu wodoronośnego usuwane są zanieczyszczenia gazu, takie jak: NH_3 , H_2O , CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2S , BTX oraz, w ograniczonej ilości, N_2 , Ar i O_2 . Jako adsorbenty stosuje się m.in. porowate zeolity i węgiel aktywny. Proces adsorpcji składników gazu prowadzi się pod wysokim ciśnieniem, a desorpcji – pod niskim. Dla efektywnego przebiegu procesu minimalny stosunek ciśnień pomiędzy gazem doprowadzonym do układu a resztkowym powinien wynosić 4:1. Optymalne ciśnienie gazu doprowadzonego do układu wynosi 1,4÷2,8 MPa przy możliwie jak najmniejszym ciśnieniu gazu resztkowego, które zwykle wynosi 0,03÷0,06 MPa powyżej ciśnienia atmosferycznego [39].

3.7. Głębokie odsiarczanie i oczyszczanie CO_2

Gaz syntezowy po oczyszczeniu ze składników kwaśnych zawiera jeszcze śladowe ilości związków siarki. W syntezie chemicznej niezbędne jest ich usunięcie w celu ochrony katalizatorów. Proces ten realizowany jest na drodze chemisorpcji z wykorzystaniem tlenków cynku lub miedzi [9]. Zawarty w gazie siarkowodór reaguje z tlenkiem cynku tworząc siarczki cynku. Jednocześnie pozostały w gazie COS hydrolyzuje do CO_2 i H_2S . W wyniku równoległego przebiegu tych reakcji gaz opuszczający złożę pozbawiony jest zanieczyszczeń mogących dezaktywować katalizatory stosowane w syntezie chemicznej. Zastosowanie złoża tlenku cynku pozwala obniżyć koncentrację siarki w gazie do poziomu 20–50 ppb. Tlenek cynku jest aktywny w szerokim zakresie temperatur. Zwykle dla maksymalizacji efektywności usuwania związków siarki z gazu proces realizowany jest w temperaturach 350–400 °C [9]. W trakcie pracy złożę ZnO ulega zużyciu i wymaga wymiany.

Ditlenek węgla wydzielony w instalacji usuwania składników kwaśnych zawiera około 2 % zanieczyszczeń, głównie: H_2 , CO , N_2 , CH_4 oraz niewielką ilość związków siarki (COS , H_2S). Dalsze wykorzystanie tego gazu, w tym przygotowanie do transportu i składowania wymaga usunięcia tych zanieczyszczeń. Oczyszczanie CO_2 może być prowadzone metodą PSA (lub częściej stosowaną metodą destylacji). Obecnie powszechnie stosowana jest metoda adsorpcji związków siarki na złożu ZnO połączona z katalitycznym dopaleniem tlenku węgla. Czystość CO_2 uzyskiwana tą metodą przekracza 99,6 % [1].

4. Podsumowanie

Technologie zgazowania węgla umożliwiają wielokierunkowe wykorzystanie generowanego gazu. Podstawowymi

produktami docelowymi są substancje chemiczne (m.in. amoniak, wodór, metanol, produkty syntezy Fischera-Tropscha), paliwa gazowe oraz energia elektryczna. Konfiguracja układu produkcyjnego będzie zależeć od kierunku jego wykorzystania, zastosowanej technologii zgazowania, uwarunkowań paliwowych, a także emisyjnych. O ostatecznym jej kształcie decyduje niezawodność, dyspozycyjność oraz aspekty ekonomiczno-finansowe. W chwili obecnej najbardziej zaawansowanymi technologiami zgazowania węgla są technologie wykorzystujące reaktory ze złożem dyspersyjnym. Ze względu na prostą budowę i wysoką elastyczność pracy, pewnym potencjałem rozwojowych charakteryzują się również reaktory ze złożem fluidalnym. Z tego też względu, w niniejszym artykule przedstawiono porównanie reaktorów dyspersyjnych: Shell, GE/Texaco, Prenflo, Siemens i E-Gas, reaktora fluidalnego U-Gas oraz reaktora transportującego KBR Transport. Reaktory te reprezentują różne rozwiązania technologiczne dotyczące: dozowania paliwa, chłodzenia gazu, konstrukcji reaktorów itp. Technologie wykorzystujące te reaktory są szeroko stosowane na całym świecie i mogą być wykorzystane zarówno dla potrzeb sektora energetycznego, jak i chemii czy produkcji paliw.

Dokonano również analizy różnych rozwiązań technologicznych procesów podziemnego zgazowania węgla. Stwierdzono, że w przypadku krajowej branży wydobywczej zastosowanie podziemnego zgazowania węgla metodą szybową stanowi szansę na eksploatację pokładów węgla z kopalń, w których znajdujące się złoża nie mogą być eksploatowane metodami klasycznymi, gdyż są nieopłacalne lub niemożliwe do wydobycia z przyczyn technologicznych. Na podstawie przeanalizowanej literatury i stanu techniki w podziale na metody udostępniania złoża, naszkicowano ogólny schemat procesu podziemnego zgazowania węgla metodą szybową w kierunku produkcji energii elektrycznej i ciepła.

Zestawiono i omówiono potencjalne opcje technologiczne dostępnych komercyjnie oraz rozwijanych procesów i operacji oczyszczania i uzdatniania gazów ze zgazowania węgla. Wybrane konfiguracje technologiczne tych procesów przeanalizowano pod kątem zastosowania gazu syntezowego.

Praca wykonana w ramach Zadania badawczego „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

1. Breckenridge W., Holiday A., Ong J.O.Y., Sharp C.: Use of selexol process in coke gasification to ammonia project. The Laurance Reid Gas Conditioning Conference, 2000, Norman, USA.
2. Chiesa P., Consonni S., Kreuz T., Williams R.: Int. J Hydrogen Energ. 2005, vol.30, s.747–767.
3. Chmielniak T.: Badania symulacyjne technologii wytwarzania wodoru w aspekcie emisji CO_2 w cyklu – wydobycie, transport i przetwórstwo węgla. Monografia, Gliwice 2014.
4. Chmielniak T., Bigda J., Czardybon A., Popowicz J., Tomaszewicz G.: Technologie oczyszczania gazu ze zgazowania węgla. Przemysł Chemiczny 2014, vol.97, nr 2, s.1000–1010.
5. Ciferno J.P., Marano J.J.: Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production, June 2002, Report NETL.
6. Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants; Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity, 2010, Report NETL.
7. Current and Future Technologies for Gasification-Based Power Generation, Volume 2: A Pathway Study Focused on Carbon Capture

- Advanced Power Systems R&D Using Bituminous Coal, 2010. Report NETL.
8. *Czerski G., Dziok T., Porada S.*: Możliwości wykorzystania technologii zgazowania węgla do wytwarzania energii, paliw i produktów chemicznych. *Polityka Energetyczna* 2014, t.17, s.103÷116.
 9. Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment; Task 2.3: Sulfur Primer; Nexant Inc., San Francisco, NREL/SR-510-39946, May 2006.
 10. *Friedmann S.J.*: Underground Coal Gasification. Transformational Clean Fossil Technology, World Energy Council Houston, Texas Nov. 1, 2011, LLNL-PRES-449296.
 11. Gas Process Handbook, Hydrocarbon Processing. 1994
 12. *Horazak D.A., et al.*: Novel gas cleaning/conditioning for integrated gasification combined cycle. Siemens Power Generation, Inc., Gas Technology Institute, Optional program final report, DOE Award Number: DE-AC26-99FT40674, December 2005.
 13. *Kapusta K., Stańczyk K.*: Pollution of water during underground coal gasification of hard coal and lignite. *Fuel* 2011, vol.90, s.1927-1934.
 14. *Kapusta K., Stańczyk K., Wiatowski M., Češko J.*: Environmental Aspects of Field Scale UCG Trial in Shallow Coal Seam in Experimental Mine "Barbara". *Fuel* 2013, vol.113, s.196÷208.
 15. *Kapusta K., Stańczyk K.*: Uwarunkowania i ograniczenia rozwoju procesu podziemnego zgazowania węgla w Polsce. *Przemysł Chemiczny* 2009, 88, s. 331÷338.
 16. *Kohl A.L., Riesenfeld F.C.*: Gas Purification. 4th edition, Houston, Texas, Gulf Publishing Company, 1985.
 17. *Korens N., Simbeck D.R., Wilhelm D.J.*: Process screening analysis of alternative gas treating and sulfur removal for gasification. Final Report, 2002, SFA Pacific, Inc. Mountain View, California
 18. *Koss U., Schlichting H.*: Lurgi's MPG Gasification plus Rectisol Gas Purification – Advanced Process Combination for Reliable Syngas Production.
 19. *Ludwik-Pardala M., Niemołko K.*: Przegląd metod podziemnego zgazowania węgla. *Przeegląd Górniczy* 2012, nr. 3, s. 25÷31.
 20. *Ludwik-Pardala M., Niemołko K.*: Przegląd metod podziemnego zgazowania węgla na podstawie wybranych przeprowadzonych prób na świecie. *Przeegląd Górniczy*. 2013, nr. 2, 8÷16.
 21. *Miller G.Q., Stöcker J.*: NPRA Annual Meeting, 1989, San Francisco, USA.
 22. *Minchener A. J.*: Coal gasification for advanced power generation. *Fuel* 2005, vol. 84, s. 2222-2235.
 23. *Molenda J.*: Gaz ziemny, Warszawa WNT, 1996.
 24. *Mondal P., Dang G.S., Garg M.O.*: Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications - Recent developments. *Fuel Process. Technol.* 2011, vol.92, s. 1395÷1410.
 25. *Porada S., Czerski G., Dziok T., Grzywacz P.*: Technologie zgazowania węgla i ich przydatność dla potrzeb energetyki i chemii. *Przeegląd Górniczy* 2013, vol 69, nr 2, s. 200÷208.
 26. Projekt X-2843, Nr rejestrowy: UP/2008/415, Studium wykonalności projektu instalacji do produkcji paliw gazowych i płynnych z węgla kamiennego. Katowice EPK i IChPW 2008.
 27. *Pruschek R., Göttlicher G.*: Concepts of CO₂ removal from fossil fuel-based power generation systems. Universität GH Essen, draft report for Joule II project J0U2-CT92-0185, 1996.
 28. Quality guidelines for energy system studies: CO₂ impurity design parameters 2012, Raport NETL.
 29. Raport Cz.T.B. nr 6.2.1: Zestawienie i opracowanie danych ekonomiczno-technologicznych dla poszczególnych procesów i operacji jednostkowych zgazowania naziemnego, w ramach projektu pt. „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej”, Kraków, AGH, 2013 (niepublikowany).
 30. Raport Cz.T.B. nr 6.2.2: Zestawienie i opracowanie danych ekonomiczno-technologicznych dla poszczególnych procesów i operacji jednostkowych zgazowania podziemnego, w ramach projektu pt. „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej” Główny Instytut Górnictwa styczeń 2014 (niepublikowany).
 31. *Shoko E., McLellan B., Dicks A.L., Diniz da Costa J.C.*: *Int. J Coal Geol.* 2006, vol.65, s. 213÷222.
 32. *Smoliński A., Stańczyk K., Kapusta K., Howaniec N.*: Analysis of the organic contaminants in the condensate produced in the in-situ underground coal gasification process. *Water Science and Technology* 2013, 67(3), s. 644÷650.
 33. *Smoliński A., Stańczyk K., Kapusta K., Howaniec N.*: Chemometric study of the ex-situ underground coal gasification wastewater experimental data. *Water, Air and Soil Pollution* 2012, vol.223, s. 5745-5758.
 34. *Spath P.L., Dayton D.C.*: Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas, 2003, Report NREL/TP-510-34929.
 35. Sprawozdanie roczne Cz.T.B. nr 6.2.1: Zestawienie i opracowanie danych ekonomiczno-technologicznych dla poszczególnych procesów i operacji jednostkowych zgazowania naziemnego, w ramach projektu pt. „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej”, AGH, 2011 Kraków (niepublikowane).
 36. *Stańczyk K., Kapusta K., Wiatowski M., Świądrowski J., Smoliński A., Rogut J., Kotyrba A.*: Experimental simulation of hard coal underground gasification for hydrogen production. *Fuel* 2012, vol.91, s. 40÷50.
 37. *Stańczyk K., Smoliński A., Kapusta K., Wiatowski M., Świądrowski J., Kotyrba A., Rogut J.*: Dynamic experimental simulation of hydrogen oriented underground gasification of lignite. *Fuel* 2010, vol.89, s. 3307÷3314.
 38. *Stańczyk K.*: *Czyste Technologie użytkowania Węgla*, Katowice, Wydawnictwo Główny Instytut Górnictwa, 2008.
 39. *Whysall M., Ward Picio K.*: AIChE Spring Meeting 1999, Houston, USA.
 40. *Wiatowski M., Stańczyk K., Świądrowski J., Kapusta K., Cybulski K., Krause E., Grabowski J., Rogut J., Howaniec N., Smoliński A.*: Semi-technical underground coal gasification (UCG) using the shaft method in Experimental Mine "Barbara". *Fuel* 2012, vol.99, s. 170÷179.

