

*Adam Smoliński**, *Natalia Howaniec*, *Krzysztof Stańczyk*

METODY BADANIA REAKTYWNOŚCI WĘGLA W PROCESACH SPALANIA I ZGAZOWANIA

Streszczenie

Światowa produkcja energii elektrycznej bazuje na zastosowaniu paliw stałych, płynnych i gazowych. W Polsce, zajmującej czołowe miejsce pod względem produkcji węgla kamiennego w Europie, 65% zapotrzebowania energetycznego zaspokajane jest z wykorzystaniem tego właśnie surowca. Węgiel kamienny poddawany jest przeróbce głównie w procesach spalania i zgazowania. Na całym świecie nieustannie dąży się do udoskonalania technologii wytwarzania energii elektrycznej przez poprawę sprawności instalacji przemysłowych, przy jednoczesnym uwzględnieniu aspektów środowiskowych, takich jak na przykład redukcja zanieczyszczeń powietrza w wyniku minimalizacji emisji gazów cieplarnianych, powstających w procesie spalania. Głównym produktem procesu zgazowania węgla jest gaz syntezowy, znajdujący wiele zastosowań przemysłowych, zwłaszcza w syntezie chemicznej (w ubiegłym stuleciu była to głównie synteza produktów chemicznych do wytwarzania paliw silnikowych). Zarówno w przypadku spalania, jak i zgazowania węgla, pierwszym etapem procesu jest, trwająca ułamki sekundy, piroliza, czyli proces termicznego rozkładu węgla, której produktami są średniokaloryczny gaz, ciekłe węglowodory oraz stała pozostałość – karbonizat. Jednym z parametrów charakteryzujących węgiel oraz powstający w wyniku jego pirolizy karbonizat, pod względem efektywności zastosowań w procesach przemysłowych, jest reaktywność. Określa ona zdolność węgla lub produktów jego przetworstwa do przemian termochemicznych w procesach spalania bądź zgazowania i jest zależna od wielu czynników, między innymi od: zawartości części lotnych, popiołów, stopnia uwęglenia wyjściowego węgla oraz warunków przeobrażeń fizykochemicznych, jakim podlega węgiel podczas pirolizy. Brak jest obecnie znormalizowanych metod badania reaktywności węgla lub otrzymanych z niego karbonizatów z uwagi na różnorodność warunków prowadzenia procesów i stosowanych metod zgazowania i spalania węgla oraz brak prostej metodyki laboratoryjnej. W artykule, na podstawie danych literaturowych, opisano metody badania reaktywności węgla lub karbonizatów z zastosowaniem: analizatorów termogravimetrycznych (TGA), reaktorów DTR (Field's Drop Tube Reactor), reaktorów ze złożem stałym (Fixed Bed Reactor), reaktorów ze złożem fluidalnym (Fluidized Bed Reactor – FBR), bomb kalorymetrycznych, reaktorów WRB (Wire Mesh Reactor) oraz reaktorów HRR (Hot Rod Reactor), ze wskazaniem zalet i wad każdej z nich.

Methods of coal reactivity determination in combustion and gasification processes

Abstract

The world's power production is based on solid, liquid and gaseous fuels. In Poland, being the leading European hard coal producer, 65% of energy needs depends on this solid fuel. Hard coal is processed mainly in combustion and gasification systems. The world's trend is the continuous upgrading of power production technologies by improvements in the effectiveness of the industrial systems, while taking into account the environmental aspects, like e.g. reduction of green house gases emission from combustion systems. The main product of gasification is synthesis gas, widely applied in industry, especially in industrial synthesis (during the last century mainly in the synthesis of chemical products for

* smolin@gig.katowice.pl

engine fuels production). The first stage of both: the gasification and combustion processes is pyrolysis – lasting fractions of a second process of thermal decomposition of coal, resulting in production of medium calorific gas, liquid hydrocarbons and solid residue – chars. One of the parameters describing coal and its chars in terms of their effectiveness in industrial processes is their reactivity. The reactivity determines an ability of coal and coal processing products to undergo thermochemical transformations in combustion and gasification processes and depends on many factors, like chemical composition of coal and chars: content of volatiles, ashes and carbon, as well as the terms under which the physical and chemical changes during pyrolysis take place. The reactivity is not tested on a standardized basis, mainly because of the wide variety of reaction terms and methods of combustion and gasification used and lack of simple laboratory testing method. In the paper, short characteristics of reactors depicted in the literature as used in reactivity testing, such as: thermogravimetric analyzers (TGA), Field's Drop Tube Reactors (DTR), Fixed Bed Reactors, Fluidized Bed Reactors (FBR), Calorimetric Bombs, Wire Mesh Reactors (WMR) and Hot Rod Reactors (HRR) are presented.

1. DEFINICJA I KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA REAKTYWNOŚCI

Pod pojęciem reaktywności węgla rozumie się jego zdolność do reakcji z substratem, takim jak: para wodna, tlen lub dwutlenek węgla. Reaktywność określa szybkość reakcji i decyduje o sprawności procesu spalania lub zgazowania, a co za tym idzie o rodzaju ubocznych produktów procesu (możliwości wykorzystania odpadów poprocesowych, emisji tlenków azotu z procesu spalania itp.), stanowi więc parametr niezwykle przydatny z uwagi na projektowanie i eksploatację przemysłowych układów spalania i zgazowania węgla (Stańczyk 1989). Jest ona mierzona szybkością przebiegu reakcji w ściśle ustalonych warunkach, tzn. określa zdolność węgla lub karbonizatu do przemian termochemicznych w procesach spalania lub zgazowania (Shaw, Beamish, Rodgers 1997)

$$R = \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \quad (1)$$

gdzie m_0 i m określają odpowiednio masę początkową i masę chwilową próbki, natomiast $\frac{dm}{dt}$ określa ubytek masy przy stopniu konwersji węgla równym 50%.

Reaktywność R jest wyrażana w $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$, mg^{-1} lub h^{-1} . Stopień konwersji X , podawany w procentach, wyraża się następującym wzorem

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} 100 \quad (2)$$

Bardzo często są stosowane inne określenia reaktywności, takie jak zależność stopnia konwersji węgla lub karbonizatu od czasu, zależność stopnia konwersji węgla od temperatury (w warunkach nieizotermicznych) oraz temperatury spalania (temperatura początkowego ubytku masy węgla, temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy węgla oraz temperatura całkowitego ubytku masy węgla). Reaktywność jest określana także na podstawie pomiaru stężenia gazów powstających w procesach spalania lub zgazowania węgla (Essenhig 1981; Luo i inni 2001).

Na reaktywność ma wpływ wiele czynników. Piroliza, będąca pierwszym etapem zgazowania węgla, ma duży wpływ na reaktywność powstającego karbonizatu ze względu na zachodzące podczas niej zmiany w jego składzie elementarnym: zmniejszenie zawartości tlenu i wodoru, przy wzrastającej zawartości węgla oraz ubywaniu heteroatomów, takich jak azot i siarka, od których jest uzależnione tworzenie się miejsc aktywnych na powierzchni karbonizatu.

W wyniku ogrzewania węgla zmienia się jego powierzchnia wewnętrzna. Zmiany te związane są bezpośrednio z rodzajem badanego węgla (węgle wydymające, niewydymające, pęczniejące), jak i ze stopniem jego uwęglenia. Powstawaniu karbonizatu towarzyszy wzrost powierzchni właściwej ziarna na skutek tworzenia się porów w czasie usuwania części lotnych, a następnie zmniejszanie się powierzchni na skutek kurczenia się ziaren. Otrzymany karbonizat ma większą powierzchnię właściwą niż węgiel, jednak odznacza się mniejszą reaktywnością, gdyż jej wartość zależy przede wszystkim od powierzchni aktywnej, która jest bezpośrednio dostępna w procesie spalania bądź zgazowania.

Możliwe jest określenie zależności między reaktywnością otrzymanego karbonizatu a stopniem uwęglenia węgla. Im niżej uwęglony węgiel wyjściowy tym reaktywność otrzymanego z niego karbonizatu jest większa.

Takarada, Tamai i Tomita (1985) stwierdzili, że dla karbonizatów otrzymanych z węgla, w których zawartość węgla pierwiastkowego C jest większa od 78%, obserwowana reaktywność jest stosunkowo niska. Nie bez znaczenia pozostaje wpływ zawartości części nieorganicznych w węglu na reaktywność karbonizatów otrzymywanych z lignitów i subbitumitów, których odmineralizowanie prowadzi do zmniejszenia reaktywności ich karbonizatów. W przypadku węgla kamiennych takiej zależności nie obserwuje się (Linares-Solano, Mahajan, Walker 1979; Van Heek, Muhlen 1985).

Kolejnym czynnikiem wpływającym na reaktywność karbonizatu jest temperatura pirolizy, której wzrost powoduje zmniejszenie reaktywności, na skutek większego uporządkowania płaszczyzn elementarnej jednostki struktury węgla i związanym z tym zmniejszeniem liczby heteroatomów, a co za tym idzie zmniejszeniem liczby miejsc aktywnych. Różnice w reaktywnościach karbonizatów maleją wraz ze wzrostem konwersji. Przy konwersji równiej 50% i większej karbonizaty otrzymane w różnej temperaturze wykazują zbliżoną reaktywność. Tłumaczy się to faktem posiadania przez nie w przybliżeniu tej samej liczby miejsc aktywnych i takiej samej porowatości.

Czas reakcji pirolizy, w podobny sposób jak temperatura, zmniejsza reaktywność karbonizatu. Stwierdzono zmniejszenie reaktywności karbonizatu w ciągu pierwszych kilku minut reakcji w wysokiej temperaturze (1000°C), a następnie stabilizację jej wartości na najniższym poziomie przez dłuższy czas trwania pirolizy (Van Heek, Muhlen 1985).

Z kolei atmosfera, w której powstają karbonizaty, nie ma w zasadzie wpływu na ich reaktywność (Sharma, Sulimma, Van Heek 1986), w przeciwieństwie do szybkości ogrzewania i rozmiarów ziaren karbonizatu. Okazało się, że im większa szybkość ogrzewania i im mniejszy rozmiar ziarna, tym reaktywność karbonizatu jest większa.

Tłumaczy się to faktem powstawania, przy dużych prędkościach ogrzewania, licznych pęknięć w ziarnach karbonizatu, co powoduje zwiększenie koncentracji miejsc aktywnych oraz brak reakcji następczych.

2. METODY BADANIA REAKTYWNOŚCI

Obecnie brak jest znormalizowanych metod badania reaktywności węgla lub produktów jego przetwórstwa, ze względu na różnorodność warunków prowadzenia procesów spalania i zgazowania, brak prostej metodyki laboratoryjnej oraz praktycznej metody interpretacji wyników prowadzonych testów.

W celu zapewnienia porównywalności wyników pomiarów reaktywności węgla i produktów ich przetwórstwa, prowadzonych różnymi metodami i w różnych warunkach procesowych (obróbka wstępna węgla: na przykład wstępne utlenienie, temperatura, czas, atmosfera, ciśnienie, prędkości ogrzewania w procesie pirolizy/spalania/zgazowania itd.) proponuje się (Żelkowski 2001) stosowanie jednakowo zdefiniowanych warunków określanych jako:

1) intensywność spalania

$$u = \frac{dm_C}{dt} = A_i q, \text{ kg/s} \quad (3)$$

gdzie:

u – ubytek masy czystego węgla, kg/s;
 m_C – masa czystego węgla, kg;
 A_i – powierzchnia reakcji, m².

2) szybkość spalania powierzchniowego q [kg/m²s], będąca miarą ubytku palnej masy na jednostkę powierzchni reakcji, zależną od szybkości reakcji chemicznej q_{kin} (reaktywności paliwa, warunków spalania, stężenia tlenu P_{O_2} [Pa] i temperatury T [K] w strefie reakcji) oraz szybkości reakcji dyfuzji tlenu do powierzchni reakcji q_{dyf} . Z założenia równości między szybkościami reakcji q , q_{kin} i q_{dyf} wynika zależność:

$$q_{dyf} = k_D (P_{O_2(gaz)} - P_{O_2(A)}) \frac{m_C}{m_{O_2}} \text{ i } q_{kin} = \sqrt{P_{O_2(A)}} K_{kin} \quad (4)$$

$$q_{kin} = K_{kin} \sqrt{P_{O_2(gaz)} - \frac{q_{dyf}}{k_D}} \quad (5)$$

gdzie:

$$K_{kin} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right);$$

k_D – współczynnik dyfuzji, kg/m²·s·Pa;

k_0 – współczynnik stałej szybkości reakcji chemicznej, kg/m²·s·Pa;

$P_{O_2,g/A}$ – ciśnienie parcjale tlenu odpowiednio: w fazie gazowej/na powierzchni ziarna, Pa;

E – energia aktywacji, kJ/mol;

K_{kin} – stała szybkości reakcji chemicznej, $kg/m^2 \cdot s \cdot Pa$; stałe kinetyczne k_0 i E obliczone na podstawie danych eksperymentalnych określają reaktywność badanej próby.

3. UKŁADY DO BADAŃ REAKTYWNOŚCI WĘGLI LUB PRODUKTÓW PROCESÓW ICH PRZETWÓRSTWA

Wśród najczęściej stosowanych układów do pomiaru reaktywności, których krótką charakterystykę podano poniżej, są wymieniane: analizator termogravimetryczny (TGA), reaktor DTR (*Field's Drop Tube Reactor*), reaktor ze złożem stałym (*Fixed Bed Reactor*), reaktor ze złożem fluidalnym (*Fluidized Bed Reactor – FBR*), bombę kalorymetryczną, reaktor WRB (*Wire Mesh Reactor*) oraz reaktor HRR (*Hot Rod Reactor*).

Analizator termogravimetryczny – TGA

Na podstawie analizy termogravimetrycznej określa się zmiany masy próbki, zachodzące podczas jej równomiernego ogrzewania, na skutek reakcji rozkładu, utraty substancji lotnych, bądź w wyniku reakcji z otaczającą atmosferą (Carpenter, Skorupska 1993; Shaw, Beamish, Rodgers 1997; Szczepaniak 1996). Na analizie termogravimetryczną nie mają wpływu przemiany fazowe, związane z topnieniem próbki bądź krystalizacją, a więc te przemiany, które nie powodują zmiany jej masy. Na szybkość zmiany masy decydujący wpływ ma temperatura, z której wzrostem jest związany wzrost szybkości zachodzących zmian chemicznych. W przypadku ciał stałych częściej mówi się o stopniu przereagowania α , który w przypadku reakcji pierwszego rzędu można opisać następująco

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_{kin} (1 - \alpha) \quad (6)$$

gdzie:

K_{kin} – stała szybkość reakcji w danej temperaturze,

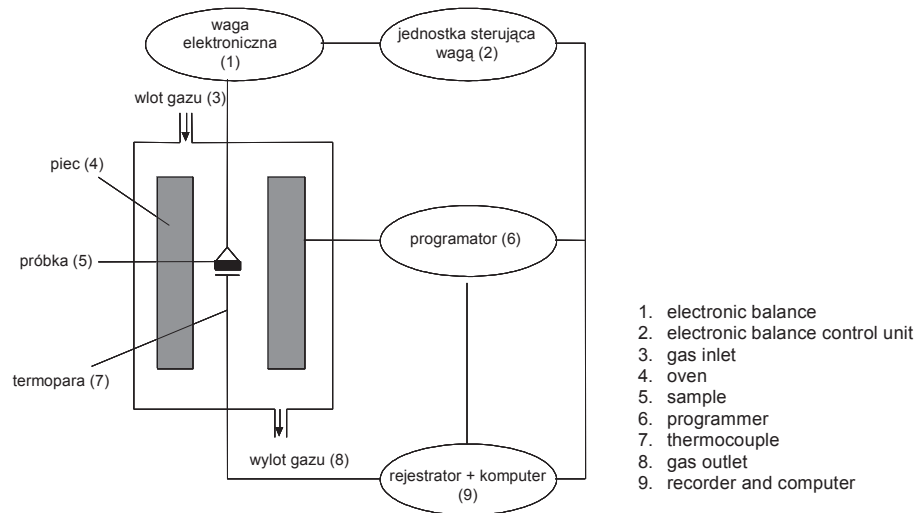
$(1 - \alpha)$ – ilość próbki pozostałej po reakcji.

Jest to równanie Arrheniusa, które wiąże ze sobą stałą szybkość reakcji, energię aktywacji i temperaturę. Przedstawiając to równanie w postaci logarytmicznej otrzymuje się zależność liniową

$$\ln K_{kin} = \ln k_0 - \left(\frac{E}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

Z powyższych równań wynika, że wzrost temperatury powoduje wykładniczy wzrost stałej szybkości reakcji. Próbka poddawana analizie termogravimetrycznej jest ogrzewana najczęściej z szybkością $10^\circ C/min$. Nie jest przy tym możliwe określenie

dokładnej temperatury rozkładu, w związku z czym zwykle jest podawany zakres temperatury, w którym dana zmiana zachodzi. Schemat klasycznego analizatora termogravimetrycznego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat klasycznego analizatora termogravimetrycznego – TGA

Fig. 1. Schematic diagram of classic Thermogravimetric Analyzer

Shaw, Beamish i Rodgers (1997), przedstawiając możliwości użycia metody termogravimetrycznej do badań reaktywności karbonizatu, zwrócili szczególną uwagę na parametry, które muszą zostać spełnione, by pomiar reaktywności był nie tylko poprawny, ale i umożliwiał porównywanie reaktywności karbonizatów otrzymanych z różnych węgli (Carpenter, Skorupska 1993; Smykatz-Kloss 1974). Wśród tych parametrów wymieniali: masę próbki, wielkość badanych ziaren, rodzaj gazów reakcyjnych oraz temperaturę badania reaktywności węgla. Parametry te muszą być stałe i niezmiennie dla wszystkich badanych próbek węgla.

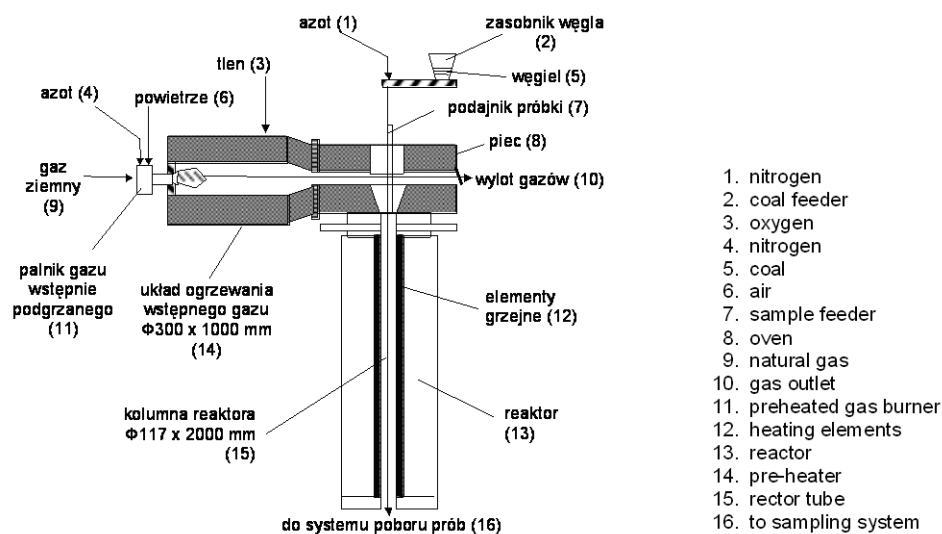
Zgodnie z pracami Hippo i Walkera (1975), wraz ze zmniejszaniem masy próbki, obserwowano wzrost reaktywności, przy czym jej wartość była stała w zakresie od 2 do 6 mg i zmniejszała się wraz ze wzrostem masy próbki powyżej 6 mg.

Sposób postępowania w celu zbadania reaktywności karbonizatów otrzymanych z badanych węgli metodą TGA można znaleźć w pracy Shawa, Beamisha i Rodgersa (1997). Był on następujący: w tygielku platynowym umieszczano $15,50 \pm 0,01$ mg węgla. Następnie próbkę ogrzewano w atmosferze azotu do temperatury 110°C z prędkością ogrzewania $50^\circ\text{C}/\text{min}$. Próbka była pozostawiana w tej temperaturze przez 5 min, w celu usunięcia wilgoci, której zawartość w próbce obliczono z różnicy masy próbki wyjściowej i po suszeniu. Drugi etap badania polegał na ogrzewaniu próbki, z szybkością $50^\circ\text{C}/\text{min}$ w atmosferze azotu, do temperatury 900°C , w której próbka była pozostawiana przez 10 min, co zapewniało usunięcie części lotnych. Pozostałość o stałej masie (karbonizat) była następnie schładzana do temperatury

500°C, po czym do pieca wprowadzano gazy reakcyjne: powietrze lub dwutlenek węgla. Badanie reaktywności przy użyciu suchego powietrza prowadzono w temperaturze 500 i 900°C, natomiast w przypadku dwutlenku węgla w temperaturze 900 i 1100°C. Zmiany masy mierzono w funkcji czasu. Zawartość popiołu była równa masie pozostałości w tygielku po całkowitym przereagowaniu próbki z gazem. Procedura ta pozwalała na przeprowadzenie przybliżonej analizy technicznej oraz zbadanie reaktywności węgla podczas jednego testu. Oba testy (z suchym powietrzem i dwutlenkiem węgla) doprowadziły do otrzymania takiej samej ilości popiołów pozostających w tygielku po reakcji (współczynnik korelacji wynosił 0,98). Testy z próbkami węgla były poprzedzone testem, w którym zostały wykonane wszystkie opisane wyżej kroki dla pustego tygielka. Wartości danych uzyskane w tym teście były odejmowane od odpowiednich wartości otrzymanych w testach z próbkami węgla. Maksymalny ubytek węgla z karbonizatu oraz maksymalna zawartość wilgoci i substancji lotnych w węglu były określane na podstawie różnicowej krzywej termogravimetrycznej (DTG), będącej pierwszą pochodną krzywej TGA, gdyż wielość i nakładanie się reakcji zachodzących w próbce podczas ogrzewania utrudniały określenie zakresu temperatury i strat masy podczas poszczególnych reakcji.

Reaktor DTR

Reaktor DTR jest zbudowany z pionowej, elektrycznie ogrzewanej komory spalania, zasilanej gazem o określonej zawartości tlenu, podgrzewanym wstępnie do temperatury panującej w komorze spalania (rys. 2). Do górnej części komory w sposób ciągły jest wprowadzany węgiel (koks)/karbonizat o określonym uziarnieniu 63–125 µm. Produkt spalania opada na dno komory, skąd jest pobierany do analizy.



Rys. 2. Schemat reaktora typu Field's Drop Tube Reactor – reaktor DTR

Fig. 2. Schematic diagram of Field's Drop Tube Reactor

Wyniki pomiaru reaktywności mierzonej w DTR w stałej temperaturze i przy stałym stężeniu tlenu są podawane w postaci zmian współczynnika spalania

$$X = \frac{m_{0C} - m_{tC}}{m_{0C}} = \frac{\Delta m_C}{m_{0C}}, \text{ kg/kg} \quad (8)$$

lub zmian ilości palnej masy pozostałej: $U = 1 - X$ w czasie, gdzie:

- m_{tC} – masa czystego węgla po czasie t , kg;
- Δm_C – ubytek masy czystego węgla, kg;
- m_{0C} – masa początkowa czystego węgla, kg.

Przy zastosowaniu różnych czasów zatrzymania otrzymuje się krzywą charakterystyki spalania (zależności współczynnika spalania od czasu) (Żelkowski 2001).

Zmiana współczynnika spalania $\frac{dX}{dt}$ zależy od szybkości spalania powierzchniowego q i powierzchni reakcji A [m²] w odniesieniu do początkowej masy próbki m_{0C}

$$\frac{dX}{dt} = q \frac{A}{m_{0C}} \quad (9)$$

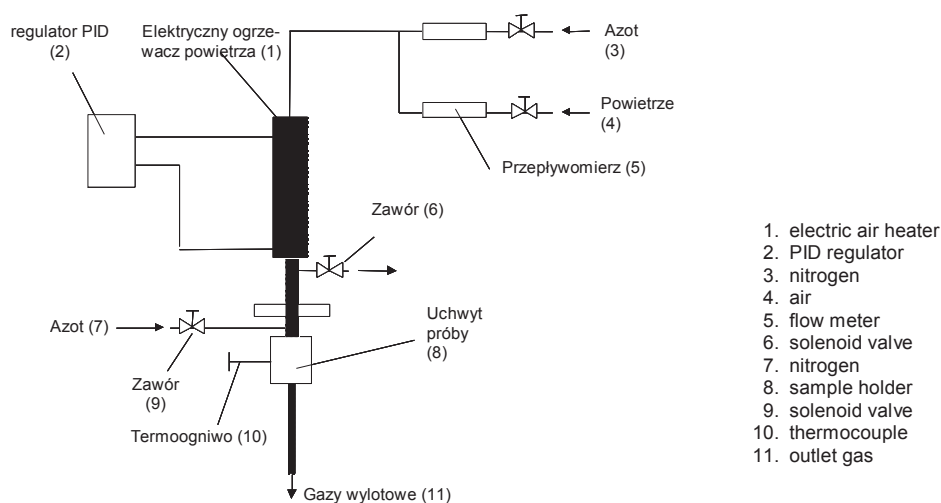
Dokładne określenie powierzchni A jest trudne z uwagi na jej zmienność, dlatego często określanie stałych kinetycznych reakcji (reaktywności) prowadzone jest na podstawie charakterystyki spalania w pierwszych etapach reakcji, kiedy powierzchnia ziarna jest prawie równa jego powierzchni początkowej oraz z uproszczeniem, przy interpretacji wyników i ich wykorzystywaniu do opisywania kolejnych etapów reakcji, polegającym na założeniu, że reakcja przebiega na zewnętrznej powierzchni ziaren.

Zaletą metody jest przejrzystość warunków testu, możliwość stosowania dużych prędkości ogrzewania i określania kinetyki reakcji w wysokiej temperaturze (istotne przy określaniu reaktywności na potrzeby zastosowań przemysłowych karbonizatów). Stosowanie metody wiąże się jednak z koniecznością powtarzania oddzielnych testów dla każdej temperatury i stężenia tlenu, z wysokimi kosztami aparaturowymi, ograniczeniami w zakresie uziarnienia badanych próbek oraz dużym błędem pomiarowym, zwłaszcza w przypadku próbek o małej zawartości popiołów. Utrudnione jest też określenie zmian szybkości przebiegu reakcji w czasie oraz temperatury i czasu trwania reakcji (Luo i inni 2001).

Reaktor ze złożem stałym

W reaktorze ze złożem stałym (rys. 3) procedura badania reaktywności jest następująca: próbka o określonej masie i uziarnieniu (2 g, $d = 1,4\text{--}2$ mm) jest spalana w atmosferze gazu o temperaturze 800°C. Temperatura próbki jest mierzona za pomocą trzech termoogniw. Tlen jest dostarczany w mieszaninie powietrza z azotem, podawanej do strefy reakcji przewodem z zaworem odcinającym. Istnieje możliwość zatrzymania reakcji w dowolnej chwili przez zamrożenie próbki strumieniem azotu. Temperatura próbki jest rejestrowana w odstępach 10 ms. Krzywa zmian temperatury w czasie oraz dane z analizy chemicznej próbki stanowią podstawę do obliczeń bilansów masy

i energii dla dowolnego przedziału czasu, a w konsekwencji – do obliczenia masy pozostałości po procesie spalania. Wartość obliczona jest porównywana z wartością mierzoną (pomiar masy pozostałości po spalaniu po zakończeniu testu). W przypadku, gdy różnica wyników jest większa od 5%, test jest powtarzany. Zaletą tej metody jest możliwość stosowania stosunkowo prostego reaktora oraz określania reaktywności paliwa nawet o niewielkiej zawartości popiołu (Żelkowski 2001).



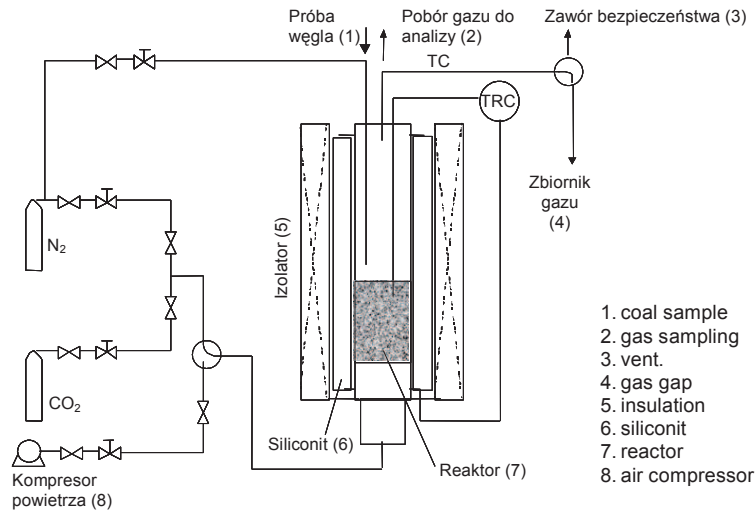
Rys. 3. Schemat reaktora typu Fixed Bed Reactor (reaktor ze złożem stałym)

Fig. 3. Schematic diagram of Fixed Bed Reactor

Özdemir i Żelkowski (1998) opisali również układ z zastosowaniem reaktora ze złożem stałym i retorty Jenkera, w której jest prowadzona wstępna piroliza węgla, co powinno zapobiegać oddziaływaniu efektów homogenicznego spalania lotnych produktów pirolizy na wyniki pomiaru reaktywności węgla. Proces w reaktorze ze złożem stałym jest prowadzony w sposób podobny do wyżej opisanego: wstępnie podgrzany gaz jest przepuszczany przez pojedynczą warstwę próbki o uziarnieniu 1–2 mm, powodując jej podgrzanie, zapłon i spalanie. Przepływ masy i wlotowa temperatura gazu utrzymywane są na stałym poziomie. Temperatura próbki T [K] jest rejestrowana w sposób ciągły w odstępach co 10 ms. Masa pozostałości po reakcji jest określana grawimetrycznie po zakończeniu eksperymentu. Powierzchnię próbki A [m²] oblicza się jako iloczyn średniej powierzchni ziarna próbki i ilości ziaren w próbce.

Reaktor ze złożem fluidalnym – FBR

Reaktor ze złożem fluidalnym – FBR (rys. 4), opisywany m.in. przez Luo i innych (2001), umożliwia określenie reaktywności karbonizatów w wysokiej temperaturze, przy małych lub dużych prędkościach ogrzewania oraz prowadzenie procesu zgazowania *in situ* po procesie karbonizacji próbki. Zmiany szybkości reakcji określone są na podstawie zmian składu gazowych produktów reakcji w czasie.



Rys. 4. Schemat reaktora typu Fluidized Bed Reactor (reaktor FBR)

Fig. 4. Schematic diagram of Fluidized Bed Reactor

Reaktor wraz ze złożem jest wykonany z aluminium, co umożliwia stosowanie temperatury do 1873 K. Temperatura eksperymentu i prędkość ogrzewania są programowane za pomocą regulatora temperatury, a pomiar temperatury jest prowadzony z użyciem termooigniwa. Próbkę węgla (o uziarnieniu: 0,5–0,6 mm) jest wprowadzana za pomocą aluminiowego przewodu o średnicy 5 mm do górnej części reaktora w strumieniu gazu nośnego – azotu, a następnie rozprowadzana. Karbonizacja węgla jest prowadzona w atmosferze azotu przez 10 min, po czym następuje etap zgazowania karbonizatu w mieszaninie azotu i dwutlenku węgla. Gazowy produkt reakcji jest poddawany analizie chromatograficznej w celu określenia szybkości reakcji na podstawie szybkości tworzenia się tlenku węgla f_{CO} [mol/s] (wg reakcji: $CO_2 + C = 2CO$) z równania

$$\frac{dX}{dt} = \frac{M_C f_{CO}}{2m_{0C}} \quad (10)$$

gdzie:

M_C – masa molowa węgla, g/mol;

m_{0C} – zawartość węgla w karbonizacie, obliczana na podstawie tworzenia się CO z równania

$$m_{0C} = \int_0^{\infty} \frac{f_{CO} M_C}{2} dt \quad (11)$$

Wartość konwersji węgla X jest określana jako

$$X = \int_0^t \frac{f_{CO} M_C}{2m_{0C}} dt \quad (12)$$

Szybkość reakcji U_C [$g/m^2 \cdot s$] jest określana jako szybkość ubytku węgla na jednostkę powierzchni zewnętrznej ziaren

$$U_C = \frac{k_m (P_{CO_2, \text{emulsja}} - P_{CO_2, \text{pow.}}) \dot{M}_C}{RT} = k_C P_{CO_2, \text{pow.}}^n \quad (13)$$

gdzie:

k_m – współczynnik transportu masy dla CO_2 z emulsji do powierzchni zewnętrznej ziaren,

$P_{CO_2, \text{emulsja}}/P_{CO_2, \text{pow.}}$ oznaczają odpowiednio stężenie CO_2 w emulsji/na zewnętrznej powierzchni ziaren,

n – rzędowość reakcji,

k_C – współczynnik szybkości ubytku węgla, obejmujący dyfuzję w porach i reakcje na powierzchni wewnętrznej ziaren, który może być wyrażony za pomocą współczynnika reakcji wewnątrz ziaren k_k , $g/s \cdot m^2 \cdot Pa$

$$k_C = \xi k_k$$

gdzie ξ [-] oznacza współczynnik reakcji na powierzchni wewnętrznej.

Bomba kalorymetryczna

Bomba kalorymetryczna została opisana przez Peralte i innych (2001) jako prosty układ laboratoryjny do badania tendencji zmian reaktywności mieszanin węglowych, w zależności od ich składu, przydatny w eksploatacji elektrowni, stosujących kotły opalane pyłem węglowym. Układ ten może być dodatkowo wyposażony w aparaturę do pomiarów zmian temperatury i ciśnienia w czasie reakcji. Analizatory TGA oraz reaktory DTF nie zapewniają bowiem możliwości obserwacji synergistycznych efektów oddziaływania części lotnych i produktów stałych reakcji (niemożliwych do przewidzenia na podstawie składu i charakterystyki spalania pojedynczych składników mieszaniny węglowej), pochodzących od różnych składników badanej, wejściowej mieszaniny węglowej.

Testom poddawano próbki węgla i mieszanin węglowych o uziarnieniu 63–106 μm i masie 1 g (przy braku ograniczeń, co do uziarnienia próbek), dla których wykonywano również analizę chemiczną. Do badań stosowano standardową bombę kalorymetryczną, eksploatowaną przy ciśnieniach niższych niż stosowane przy określaniu wartości kalorycznych węgla (ciśnienie tlenu wynosiło 0,8–1,5 MPa), co zapewniało częściowe spalanie próbki, w stopniu zależnym od własności węgla/mieszaniny węgla i interakcji między składnikami mieszaniny węglowej. Po zakończeniu testu ważono pozostałość po spalaniu i obliczano współczynnik spalania X według wzoru

$$X = \left(1 - \frac{100 - \Delta m - \text{pop}_{\text{pocz}}}{m_{0C}} \right) 100 \quad (14)$$

gdzie:

Δm – strata masy próbki, %;

pop_{pocz} – zawartość początkowa popiołów w próbce, % wag.;

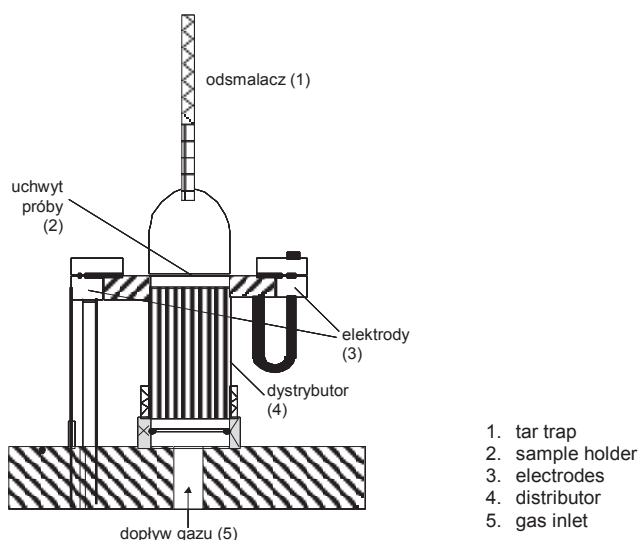
m_{0C} – zawartość początkowa części palnych w próbce, tj.: części lotnych i węgla związanego, % wag.

Test powtarzano dwukrotnie przy powtarzalności wyników do $\pm 1,5\%$. Zaobserwowano zbieżność wyników oceny względnej reaktywności składników mieszanin węglowych badanych proponowaną metodą oraz w testach na skalę przemysłową.

Reaktor WMR

Reaktor WMR służy do badania reaktywności węgla i pozostałości z niskotemperaturowych (950–1050°C) procesów zgazowania węgla parą wodną do produkcji gazów zasilających turbiny gazowe. Stanowi on alternatywę w stosunku do TGA, który, mimo niezaprzeczalnej zalety, jaką jest możliwość prowadzenia ciągłej rejestracji zmian strat masy w czasie (z dobrą powtarzalnością wyników), może dawać wyniki nie w pełni miarodajne, z uwagi na mniejsze niż w przemysłowych reaktorach fluidalnych prędkości ogrzewania próbki, pozostawianie części próbki na tyglu analizatora oraz częściowy przepływ gazu poza piecem. Wpływ efektów procesu pirolizy na wynik badań reaktywności węgla w procesie zgazowania jest eliminowany często przez prowadzenie testów dwuetapowo: w małym reaktorze fluidalnym, w którym jest przeprowadzana piroliza węgla, a następnie w TGA, w którym jest określana reaktywność karbonizatów. Istotne znaczenie dla reaktywności karbonizatów mają jednak same warunki prowadzenia pirolizy (stwierdzone różnice w reaktywności karbonizatów, pochodzących z tej samej próbki węgla, w procesie zgazowania w zależności od warunków prowadzenia pirolizy wynosiły nawet do 30%). W testach reaktywności w procesie zgazowania parą wodną w temperaturze 1000–1300°C karbonizatów wytworzonych *in situ* uzyskano sześciokrotnie większe wartości niż w przypadku karbonizatów przygotowanych *ex situ* (z pirolizą poza TGA) (Essenhigh 1981).

W reaktorze WMR (rys. 5) pojedyncza warstwa próbki węgla (5–6 mg uziarnienie 106–150 μm) jest ogrzewana na siatce wykonanej ze stali nierdzewnej lub molibdenowej (przy prędkościach ogrzewania do 5000 K/s; z temperaturą maks. odpowiednio 1000 i 1500°C), podłączonej do dwóch elektrod chłodzonych wodą. Uchwyt, w którym jest umieszczana próbka stanowi jednocześnie grzejnik oporowy. W strefie reakcji znajdują się dwa termooogniwa mierzące zmianę temperatury z częstotliwością 100 s^{-1} w części siatki, w której znajduje się próbka i dostarczające sygnał do systemu sterowania przepływem prądu układu ogrzewania siatki. W czasie eksperymentu strumień gazu (hel, azot, wodór, dwutlenek węgla lub para wodna) przepływa przez część siatki, na której znajduje się próbka, co zapewnia dobre warunki kontaktu w układzie ciało stałe – gaz, umożliwia odpędzanie lotnych produktów reakcji i zapobiega zachodzeniu między nimi reakcji wtórnych (Lim i inni 1995; Messenböck, Dugwell, Kandiyoti 1999).



Rys. 5. Schemat reaktora typu Wire-Mesh Reactor (reaktor WMR)

Fig. 5. Schematic diagram of Wire-Mesh Reactor

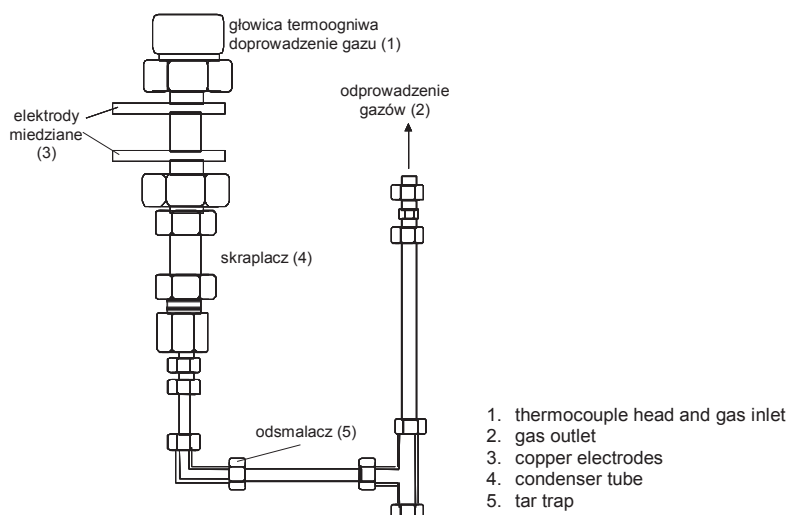
W opisywanych badaniach (Messnböck, Dugwell, Kandiyoti 1999) oznaczano reaktywność węgla i karbonizatów w procesie zgazowania parą wodną i dwutlenkiem węgla w zależności od ciśnienia i czasu reakcji. Stopień zgazowania określano odejmując straty masy podczas testu pirolizy od strat masy określonych dla testu zgazowania (przy takich samych wartościach prędkości ogrzewania 1000°C/s, temperatury maks. 1000°C, czasu zatrzymania 0–60 s i ciśnienia 1–3,0 MPa, testy różniły się stosowanym gazem: w przypadku pirolizy był to hel, w przypadku zgazowania: dwutlenek węgla lub mieszanina pary wodnej z helem).

Podczas testów stwierdzono odkładanie smoły w formie niskoreaktywnych karbonizatów w reakcjach prowadzonych w wyższych ciśnieniach, przy czym efekt ten zanikał przy dłuższych czasach reakcji, podczas których obserwowano jednostajny wzrost strat masy. W testach prowadzonych pod ciśnieniem atmosferycznym wartość reaktywności w procesie zgazowania zmniejszała się jednostajnie z czasem. W podwyższonych ciśnieniach natomiast reaktywności z przedziału 1–10 s były niższe niż z przedziału 10–20 s, co wskazywało na hamowanie reakcji zgazowania przez smoły ulegające – w miarę upływu czasu reakcji – rozkładowi.

Reaktor HRR

W badaniach (Lim i inni 1995) określano reaktywność węgla w procesie zgazowania oraz reaktywność produktów uzyskanych podczas spalania dla procesu ABGC (*air-blown gasification cycle*), opracowanym w British Coal, w którym produkty reakcji (70–80% wag.) spalania–pirolizy–zgazowania, zachodzących w reaktorze w tych samych proporcjach w temperaturze 940–980°C i pod ciśnieniem 2–3 MPa, podlegają następnie spalaniu w złożu fluidalnym (CFBC – *circulating fluidized bed combustor*). Porównywano reaktywności węgla i produktów zgazowania otrzymane przy zastosowa-

niu reaktorów WMR i HRR, w celu uzyskania wartości granicznych reaktywności (maks. dla WMR i min dla HRR) w odniesieniu do warunków panujących w ABGC (uziarnienie wsadu < 3 mm, warunkujące szybką pirolizę drobnego materiału i mniejsze prędkości ogrzewania większych ziaren, reakcje wtórne między produktami pirolizy oraz odkładanie smoły wewnątrz cząstek). Podobnie jak w WMR, o charakterystyce opisanej powyżej, w HRR (rys. 6) również istnieje możliwość odpędzania produktów reakcji przez gaz przepływający przez próbkę (masa 50 mg, uziarnienie 106–150 μm) przy mniejszych jednak, niż w przypadku WMR, prędkościach ogrzewania próbki (maksymalnie 10°C/s) i zachodzeniu reakcji wtórnych, uwarunkowanych głębokością złoża. Reaktor ten jest zbudowany z cylindrycznego zbiornika ciśnieniowego, pracującego przy podobnych wartościach parametrów eksploatacyjnych, jak w przypadku WMR: temperatura maksymalna 1000°C i ciśnienie maksymalne 3 MPa.



Rys. 6. Schemat reaktora typu Hot Rod Reactor (reaktor HRR)

Fig. 6. Schematic diagram of Hot Rod Reactor

Reaktywność węgla w procesie zgazowania określano z różnicy straty masy (ilości wydzielonych części lotnych) próbek poddawanych pirolizie w atmosferze helu i zgazowywanych dwutlenkiem węgla, z zachowaniem takich samych pozostałych warunków reakcji (temperatury i ciśnienia). Testy prowadzono dla czterech wartości ciśnienia: 0,1–3 MPa i dwóch wartości temperatury 850 i 1000°C w reaktorach WMR i HRR. Reaktywność spalania produktów reakcji określano izotermicznie w TGA.

W temperaturze 850°C proces pirolizy zachodził znacznie wydajniej w reaktorze WMR, przy takim samym, zgodnym z przewidywaniami, hamującym wpływie wzrostu ciśnienia na przebieg procesu w obydwu reaktorach. Proces zgazowania w danej temperaturze zaobserwowano jedynie w reaktorze WMR, a jego wydajność zwiększała się ze wzrostem ciśnienia dwutlenku węgla.

W temperaturze 1000°C obserwowano podobne tendencje, przy generalnie większych wartościach reaktywności zgazowania, szczególnie widocznych w przypadku

WMR: 11,4% wag./min dla 0,25 MPa i 121,8% wag./min dla 3 MPa (dla porównania w przypadku HRR wartości te wynosiły: 22,8% wag./min dla 1 MPa i 53,4% wag./min dla 3 MPa).

W reaktorze WMR zbadano również wpływ dwóch różnych prędkości ogrzewania próbki na wartości reaktywności, charakterystycznych dla opisywanych reaktorów, przy dwóch różnych ciśnieniach (0,25 i 2 MPa). Przy mniejszym ciśnieniu uzyskano mniejsze wartości reaktywności zgazowania przy prędkości ogrzewania próbki 10°C/s niż przy 1000°C/s, ale większe niż dla pirolizy przy 1000°C/s. Przy podwyższonym ciśnieniu różnice te zmniejszały się do wartości błędu pomiarowego.

Ponadto, stwierdzono wyraźnie większe wartości reaktywności produktów pirolizy i zgazowania, realizowanych w temperaturze 1000°C w reaktorze WMR niż w reaktorze HRR oraz wyraźnie większe reaktywności produktów pirolizy niż zgazowania dla danego reaktora, związane z konwersją i ubytkiem materiału reaktywnego (dla reaktora HRR różnice między reaktywnością spalania produktów pirolizy i zgazowania były mniejsze niż w przypadku reaktora WMR, w związku z mniejszą wartością stopnia zgazowania). Wpływ ciśnienia na reaktywność spalania produktów reakcji był niewielki (ujemny) w badanym przedziale wartości (1,5–3 MPa).

PODSUMOWANIE

Jednym z parametrów charakteryzujących węgiel lub otrzymany z niego karbonizat jest reaktywność, która określa zdolność węgla lub produktów jego przetwórstwa do przemian termochemicznych w procesach spalania bądź zgazowania. Badanie reaktywności węgla jest problemem złożonym, o czym świadczy brak znormalizowanej metody jej badania, mimo jej niezaprzeczalnej przydatności w projektowaniu i eksploatacji układów przemysłowych. Związane jest to zarówno z brakiem prostej metodyki laboratoryjnej, jak i z różnorodnością warunków, w jakich są prowadzone procesy spalania bądź zgazowania węgla lub karbonizatu.

W artykule dokonano przeglądu najczęściej stosowanych układów do pomiaru reaktywności, ze wskazaniem ich zalet i wad. W każdym z przedstawionych sposobów badania reaktywności węgla lub otrzymanego z niego karbonizatu bazowano na procesie spalania bądź zgazowania próbki o określonej masie, pomiarze temperatury i stężenia tlenu, bądź innego gazu aktywnego w strefie reakcji, a następnie na obliczaniu szybkości ubytku masy w próbce. Dla stosowanych układów pomiaru reaktywności podano przykładowe parametry reakcji i sposoby prowadzenia badań. Jako układ najczęściej stosowany przedstawiono analizator termograwimetryczny, w którym do badań reaktywności wykorzystuje się pomiar prędkości ubytku masy, pomiar temperatury spalania lub też pomiar stężenia gazowych produktów wyżej wymienionych procesów. Przy braku standaryzacji pomiarów reaktywności rodzaj stosowanego reaktora zależy w głównej mierze od celu i związanej z nim, wymaganej dokładności testów oraz możliwości laboratoryjnych. W artykule zwrócono również uwagę na zalecenia stosowania jednakowo zdefiniowanych warunków prowadzenia procesu (takich, jak np. intensywność spalania/zgazowania), umożliwiających dokonywanie porównań reaktywności różnych węgla lub otrzymanych z nich karbonizatów.

Literatura

1. Carpenter A.M., Skorupska N.M. (1993): *Coal combustion – analysis and testing*. London Coal Research, IEA.
2. Essenhigh R.H. (1981): *Fundamentals in Coal Combustion in Chemistry of Coal Utilization*. Second Supplementary Vol. 1191, Martin A. Elliot Ed. New York, John Wiley&Sons.
3. Hippo E., Walker P. Jr. (1975): *Reactivity of heat-treated coals in carbon dioxide at 900 °C*. Fuel Vol. 54, No 4.
4. Lim J.Y., Chatzakis I.N., Megaritis A., Cai H.Y., Dugwell D.R., Kandiyoti R. (1995): *Gasification and char combustion reactivities of Daw Mill coal in wire-mesh and hot-rot reactors*. Fuel Vol. 76, No 13, s. 1327–1335.
5. Linares-Solano A., Mahajan O.P., Walker P.L. (1979): *Reactivity of heat-treated coals in steam*. Fuel No 58, s. 327–332.
6. Luo C., Watanbe T., Nakamura M., Uemiya S., Kojima T. (2001): *Development of FBR measurement of char reactivity to carbon dioxide at elevated temperatures*. Fuel Vol. 80, s. 233–243.
7. Messenböck R.C., Dugwell D.R., Kandiyoti R. (1999): *CO₂ and steam – gasification in a high-pressure wire-mesh reactor: the reactivity of Daw Mill coal and combustion reactivity of its chars*. Fuel Vol. 78, s. 781–739.
8. Mondal K., Piotrowski K., Dasgupta D., Hippo E., Wiltowski T. (2005): *Hydrogen from coal in a single step*. Ind. Eng. Chem. Res. No 44, s. 5508–5517.
9. Özdemir M., Żelkowski J. (1998): *New applications of the fixed bed reactor to the measurement of coal reactivity under dynamic combustion conductions*. Energy convers. Mgmt Vol. 39, No 16–18, s. 1891–1898.
10. Peralta D., Paterson N.P., Dugwell D.R., Kandiyoti R. (2001): *Coal blend performance during pulverised-fuel combustion: estimation of relative reactivities by a bomb-calorimeter test*. Fuel No 80, s. 1623–1634.
11. Sharma D.K., Sulimma A., Van Heek K.H. (1986): *Comparative studies of pyrolysis of coal in inert gas, steam and hydrogen under pressure*. Erdöl & Kohle Erdgas Petrochemie Vol. 39, Issue. 4, s. 173–176.
12. Shaw K.J., Beamish B.B., Rodgers K.A. (1997): *Thermogravimetric analytical procedures for determining reactivities of chars from New Zealand coals*. Thermochemica Acta Vol. 302, s. 181–187.
13. Smykatz-Kloss W. (1974): *Differential Thermal Analysis – applications and results in mineralogy*. Berlin, Springer-Verlag.
14. Stańczyk K. (1989): *Wpływ warunków hydropirolizy węgla na reaktywność karbonizatu w procesach spalania i zgazowania*. Wrocław, Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej (Praca doktorska).
15. Szczepaniak W. (1996): *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Warszawa, PWN.
16. Takarada T., Tamai Y., Tomita A. (1985): *Reactivities of 34 coals under steam gasification*. Fuel No 64.
17. Van Heek K.H., Muhlen H. (1985): *Aspects of coal properties and constitution important for gasification*. Fuel No 64.
18. Żelkowski J. (2001): *Some aspects of measurement, interpretation and practical use of results from solid fuel reactivity studies*. Energy No 26, s. 1185–1195.

Recenzent: doc. dr hab. inż. Barbara Białecka