

PROCES ZGAZOWANIA – OBECNE I ROZWIJAJĄCE SIĘ TECHNOLOGIE STOSOWANE NA SKALĘ PRZEMYSŁOWĄ

GASIFICATION PROCESS - CURRENT AND EMERGING TECHNOLOGIES USED ON INDUSTRIAL SCALE

Marcin Michalski – Zakład Spalania i Detonacji, Politechnika Wroclawska

Proces zgazowania jest znany już od XVIII wieku, jednak jego rozkwit ma dopiero nastąpić. W dobie szukania alternatywy dla spalania węgla, podwyższania sprawności elektrowni i ciągłego zmniejszania emisji gazów toksycznych i cieplarnianych zgazowanie staje się tematem przewodnim. W procesie zgazowania zostają zamienione wszystkie części palne paliwa stałego w palny gaz. Pozostałością są tylko niepalne części mineralne zawarte w paliwie czyli popiół i żużel. Ponieważ głównym palnym składnikiem paliw stałych jest węgiel (C), a zgazowanie następuje przez tlen (O_2) i parę wodną (H_2O) głównymi produktami procesu są: dwutlenek węgla (CO_2), tlenek węgla (CO) i wodór (H_2). Obecnie występuje sporo metod zgazowania paliw stałych. Ze względu na dojrzałość technologiczną metody zgazowania zostały podzielone na trzy generacje. Do metod zgazowania pierwszej generacji należą trzy rodzaje reaktorów: reaktory ze złożem stałym (metoda Lurgi), złoża fluidalne (metoda Winklera) oraz zgazowanie strumieniowe (metoda Koppersa-Totzka). Gazogeneratory drugiej generacji są metodami rozwijającymi się. Ich technologia wywodzi się z reaktorów przepływowych. Do ich rozwoju przyczyniły się firmy Shell i Texaco. Reaktory zgazowania trzeciej generacji to technologie przyszłościowe, stosowane stosunkowo od niedawna, dopiero rozwijające się. Należą do nich: IGCC (Intergated Gasification Combined Cycle), metody zgazowania wykorzystujące ciepło z reaktora jądrowego i zaawansowane reaktory z wychwytywaniem dwutlenku węgla.

The gasification process is known since the eighteenth century, but its development has yet to come. In the era of finding alternatives to coal combustion, increasing power plant efficiency and continuous reductions of toxic gas emissions gasification becomes the main feature. In the gasification process all combustible parts of fuel are converted into a combustible gas. Non-combustible residue are only mineral parts contained in the fuel - ash and slag. Because the main combustible component of solid fuel is coal (C) and gasification occurs with presence of oxygen (O_2) and steam (H_2O), the main products of the process are: carbon dioxide (CO_2), carbon monoxide (CO) and hydrogen (H_2). Currently there are a lot of methods for gasification of solid fuels. Due to the technological maturity of gasification methods have been divided into three generations. In first generation of gasification methods there are three types of reactors: fixed bed reactor (Lurgi method), fluidized bed combustion (Winkler method) and the gasification stream (Koppers-Totzka method). Gasifiers of second method are still in development, its technology is derived from the flow reactor. For their development Shell and Texaco company have contributed. Third generation gasification reactors are future technologies, in use relatively recent, still emerging. These includes IGCC (Intergated Gasification Combined Cycle) and methods of using heat from the gasification reactor and advanced nuclear reactors and advanced gasification with carbon capture.

Wstęp

Zgazowanie jest to proces termochemicznej konwersji węgla zawartego w paliwie stałym na paliwo gazowe przez częściowe utlenienie czynnikiem zgazowującym. Może następować w warunkach ciśnienia atmosferycznego lub przy nadciśnieniu. Proces ten jest znany już od XVIII wieku, jednak jego rozkwit ma dopiero nastąpić. Dzieje się tak ze względu na chemiczny charakter zgazowania i ryzykiem związanym z jego zastosowaniem, ponieważ energetyka po dzień dzisiejszy opiera się w zdecydowanej mierze na procesie spalania. Tak więc dopiero w dobie szukania alternatywy dla spalania węgla, podwyższania sprawności elektrowni i ciągłego zmniejszania emisji gazów toksycznych i cieplarnianych zgazowanie staje się tematem przewodnim. Proces ten może również być alternatywą dla wyczerpujących się zasobów naturalnych gazów palnych. W procesie zgazowania zostają zamienione wszystkie części palne paliwa stałego w palny gaz, pozostałością są tylko niepalne części mineralne zawarte w paliwie czyli popiół i żużel. Ponieważ głównym palnym składnikiem paliw stałych

jest węgiel (C), a zgazowanie następuje przez tlen (O_2) i parę wodną (H_2O) głównymi produktami procesu są dwutlenek węgla (CO_2), tlenek węgla (CO) i wodór (H_2).

W generatorze zachodzą różne reakcje chemiczne, ponieważ występuje strefa utleniająca, gdzie uzyskuje się ciepło, ale również strefa redukcyjna, gdzie powstaje półprodukt spalania węgla czyli tlenek węgla (CO) oraz rozpad pary wodnej na tlen i wodór [1], [2].

Z procesu zgazowania można uzyskać trzy główne gazy (tab.1). Gaz powietrzny powstaje w wyniku niepełnego spalania węgla w powietrzu, jest gazem o bardzo małej wartości opałowej. Gaz powietrzno-wodny powstaje w wyniku zgazowania węgla powietrzem oraz parą wodną, charakteryzuje się występowaniem wodoru. Gaz wodny powstaje przez zastosowanie pary wodnej na rozżarzony koks, przez co zachodzą dwie reakcje endotermiczne w zależności od temperatury. Poniżej $1200^\circ C$ przeważa reakcja druga (tab. 1. II), natomiast powyżej $1200^\circ C$ przeważa reakcja pierwsza (tab. 1. I). Reakcja trzecia (tab. 1. III) jest tak zwaną reakcją przesunięcia pozwalającą na zwiększenie wodoru w gazie na skutek połączenia tlenu

Tab. 1. Zestawienie produkowanego gazu ze zgazowania oraz jego skład i wartość opalową

Nazwa gazu	Reakcja zgazowania	Skład gazu, %	Wartość opalowa, MJ/m ³
gaz powietrzny	$C + 0,5 O_2 + 1,88 N_2 = CO + 1,88 N_2 - 120 \text{ MJ/kmol}$	CO – 34,7 N ₂ – 5,3	4,30
gaz powietrzno-wodny	$C + H_2O = CO + H_2 + 122 \text{ MJ/kmol}$	CO – 41,0 H ₂ – 21,0 N ₂ – 38,0	7,44
gaz wodny	$C + H_2O = CO + H_2 + 122 \text{ MJ/kmol}$ (I) $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 + 81 \text{ MJ/kmol}$ (II) $CO + H_2O = CO_2 + H_2 - 41 \text{ MJ/kmol}$ (III)	H ₂ – 50,5 CO ₂ – 40,5 CO – 25,0 N ₂ – 4,0	11,58

węgla z parą wodną.

Obecnie występuje sporo metod zgazowania paliw stałych. Ze względu na ich dojrzałość technologiczną zostały podzielone na trzy generacje. Poniżej zostaną przedstawione i krótko scharakteryzowane typy urządzeń z każdej generacji [3], [4], [5].

Metody zgazowania pierwszej generacji

Do metod zgazowania pierwszej generacji należą najstarsze urządzenia, których celem jest uzyskanie gazu. Są to technologie najlepiej poznane, obecnie stosowane w przemyśle. Można je nazwać technologiami dojrzałymi. Dzieli się na trzy typy, ze względu na złożę w reaktorze zgazowania.

Wyodrębnić można reaktory wykorzystujące złożę stałe (metoda Lurgi), złożę fluidalne (metoda Winklera) oraz zgazowanie strumieniowe (metoda Koppersa-Totzka).

Wszystkie te metody zgazowania węgla są o działaniu ciągłym, które wprowadzone zostały w szerokim zakresie do praktyki przemysłowej i wytrzymały próbę czasu jako dojrzałe rozwiązania techniczne [5], [6].

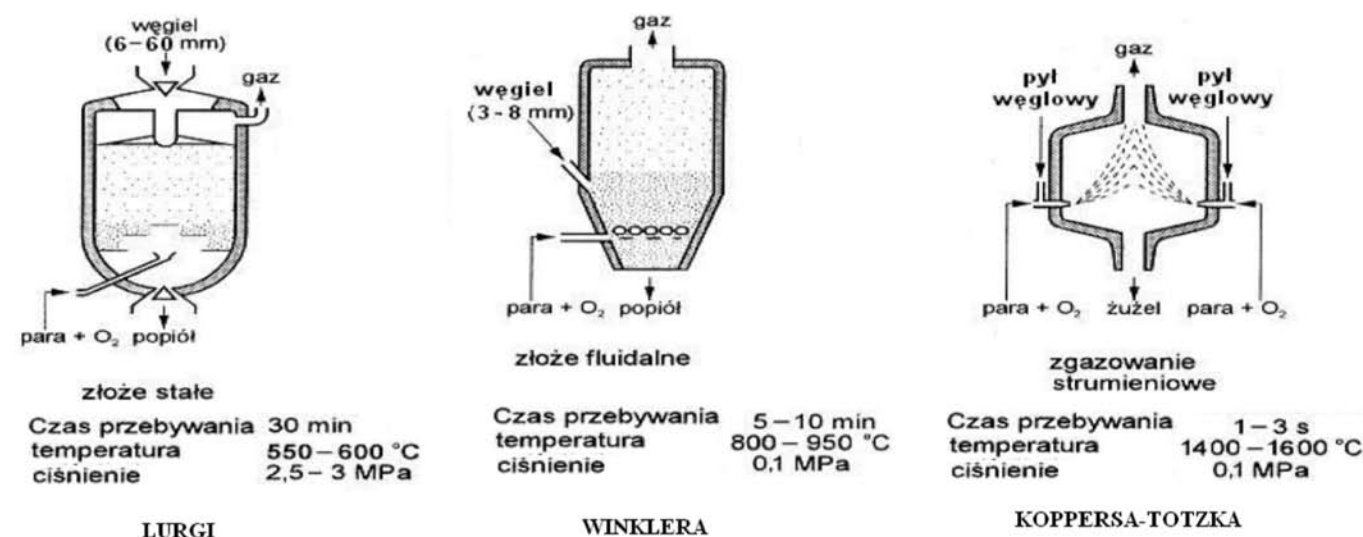
Gazogenerator ze złożem stałym typu Lurgi

Gazogenerator ze złożem stałym wykorzystuje do zgazowania powietrze albo tlen. Jest to metoda wysokociśnieniowa

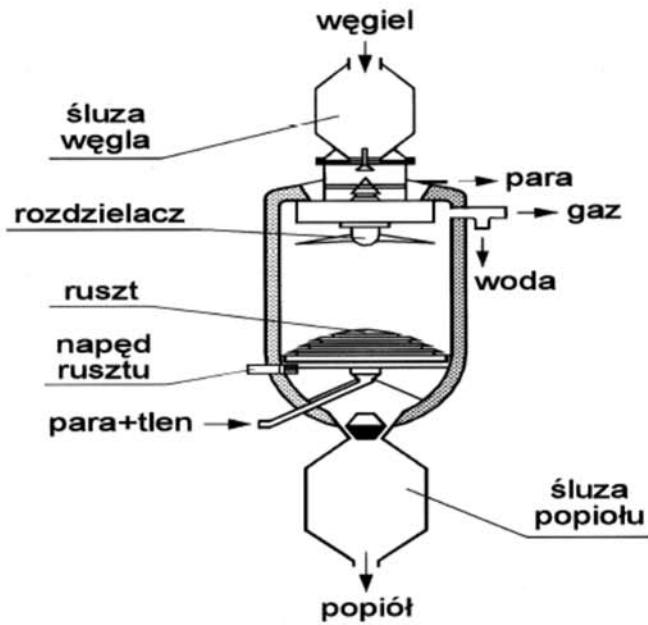
od 0,5 do 3,0 MPa. Do zgazowania najlepiej nadają się węgle niespiekające o granulacji ok. 6 mm. Sprawność przemiany węgla sięga 85%. Węgiel jest podawany w przeciwnym kierunku do strumienia powietrza i pary wodnej. Rysunek 2 pokazuje zasadę działania gazogeneratora. Na początku węgiel jest podgrzewany i suszony w temperaturze ok. 300°C, po czym trafia do strefy odgazowania, gdzie panuje temperatura ok. 600°C. Po odgazowaniu następuje podgrzewanie koksu w temperaturze 800-1000°C. Następnie jest strefa redukcji pierwotnej i wtórnej, w której następuje połączenie pary wodnej z węglem. Poniżej znajduje się strefa spalania, gdzie paliwo stałe jest spalane na potrzeby uzyskania ciepła dla procesu zgazowania w temperaturze 1400-1600°C. Kolejną część zgazowarki to strefa żużla (ok. 800 °C), strefa chłodzenia popiołu i ruszt (500°C) [3].

Gazogenerator fluidalny typu Winklera

Gazogeneratory fluidalne ze względu na rodzaj złoża dzieli się na pęcherzykowe lub cyrkulacyjne. Podobnie jak reaktory ze złożem stałym wykorzystują do zgazowania powietrze albo tlen. Jest to metoda wykorzystująca ciśnienie atmosferyczne 0,1 MPa. Do zgazowania tą metodą najlepiej nadają się węgle brunatne, ze względu na dużą reaktywność. Również można zgazowywać biomasę. Sprawność przemiany węgla zależy od jego wilgotności i jest rzędu 55-90%. Paliwo stałe podawane



Rys. 1. Reaktory pierwszej generacji
Fig. 1. First generation reactors



Rys. 2. Budowa reaktora ze złożem stałym
Fig. 2. Construction of the fixed bed reactor

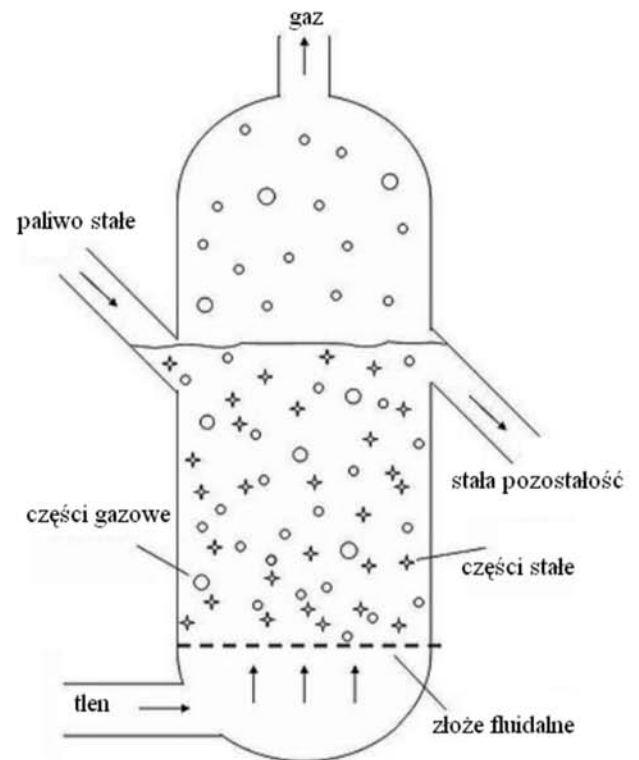
jest w górnej części reaktora, natomiast tlen w dolnej. Dzięki zastosowaniu złoża fluidalnego występuje bardzo dobre wymieszanie składników, co wpływa pozytywnie na zachodzące reakcje. Temperatura w złożu jest w zakresie 800-1000°C.

Tab. 2. Typowy skład gazu powstały metodą Lurgi

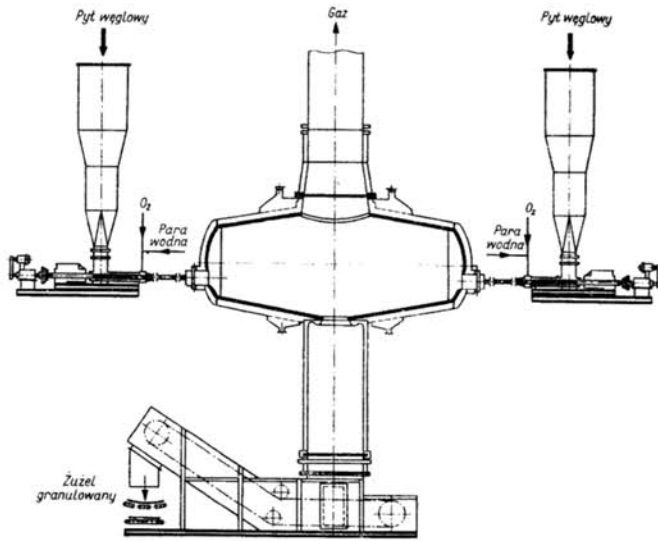
Parametr	Zgazowanie tlenowe		Zgazowanie powietrzem
	węgiel brunatny	węgiel kamienny	węgiel kamienny
O ₂ , m ³ /GJ gazu surowego	8,2	14,3	-
H ₂ O, kg/GJ gazu surowego	55,2	56,6	-
węgiel, kg/GJ gazu surowego	44,4	37,3	-
skład gazu, %			
CO	19,7	14,3	15,7
H ₂	37,2	39,0	25,1
CO ₂	30,2	27,0	14,0
C _n H _m	0,4	0,4	0,2
CH ₄	11,8	9,9	5,0
N ₂	0,7	0,7	40
wartość opałowa, MJ/m³	12,3	12,0	6,2

Tab. 3. Typowy skład gazu powstały metodą Winklera

Parametr	Zgazowanie tlenowe	
	węgiel brunatny	
O ₂ , m ³ /1000 m ³ gazu surowego	235	
H ₂ O, kg/1000 m ³ gazu surowego	50	
węgiel, kg/1000 m ³ gazu surowego	645	
skład gazu, %		
CO	30-50	
H ₂	35-46	
CO ₂	13-25	
C _n H _m	-	
CH ₄	1-2	
N ₂	0,5-1,5	
wartość opałowa, MJ/m³	12,3	



Rys. 3. Budowa reaktora ze złożem fluidalnym
Fig. 3. Construction of the fluidized bed reactor



Rys. 4. Budowa reaktora strumieniowego
Fig. 4. Construction of the stream reactor

Obecnie technologia ta rozwija się i temperatury sięgają rzędu 1100°C i stosuje się nadciśnienie rzędu $1,0\text{ MPa}$ [3], [6].

Gazogenerator strumieniowy typu Koppersa-Totzka

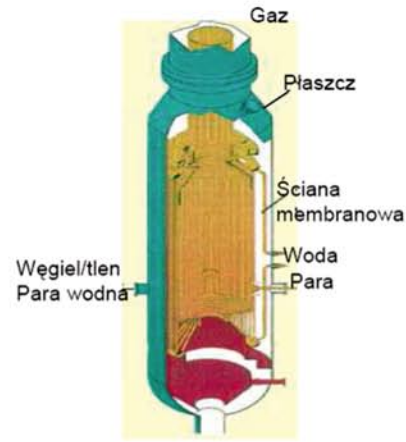
Gazogenerator strumieniowy jest używany do zgazowania wszelkich węgla. Działa w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Podawany węgiel musi być mocno rozdrobniony ok. $75\ \mu\text{m}$. Zgazowanie następuje poprzez reakcję z tlenem i parą wodną. Tego typu reaktor charakteryzuje również wysoka temperatura, przez co proces zgazowania zachodzi bardzo szybko. Temperatury w reaktorze sięgają rzędu $1500\text{--}1900^{\circ}\text{C}$. Natomiast sprawność przemiany węgla sięga $90\text{--}97\%$. Paliwo stałe podawane jest we współprądzie wraz z tlenem i parą wodną do komory, gdzie następuje reakcja zgazowania. Następnie grawitacyjnie zachodzi rozdział pomiędzy częściami stałymi a gazowymi. Ze względu na bardzo wysoką temperaturę w reaktorze żużel odprowadzany jest w postaci ciekłej [3], [4].

Metody zgazowania drugiej generacji

Gazogeneratory drugiej generacji są metodami rozwijającymi się. Różnią się od metod pierwszej generacji warunkami realizacji procesu (ciśnienie i temperatura) i wynikającymi stąd innymi, bardziej nowoczesnymi konstrukcjami reaktorów. Są bardziej wydajne i uniwersalne (możliwość zgazowywania różnego rodzaju paliw). Przede wszystkim, aby przyspieszyć proces zgazowania zwiększono temperaturę i ciśnienie w reaktorze. Wprowadzono także wstępną obróbkę paliwa oraz wychwytywanie dwutlenku węgla, który jest gazem niepalnym co daje większą kaloryczność powstałego gazu. Ze względu na zwiększenie przerobu reaktory typu Lurgi i Winklera nie są tutaj wykorzystywane. Jedynie w przypadku reaktorów fluidalnych stosuje się nadciśnienie $1,0\text{ MPa}$ i nieco wyższe temperatury rzędu 1100°C . Rozwojowi uległy reaktory przepływowe, najwięksi reprezentanci reaktorów przepływowych to technologie Shella i Texaco [4], [5].

Gazogenerator typu Shell

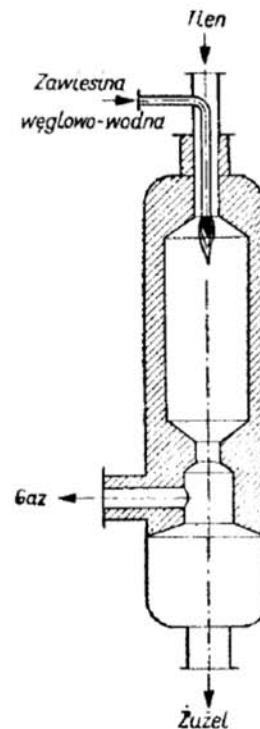
Gazogenerator Shell jest zasilany pyłem węglowym, do zgazowania wykorzystuje się tlen i parę wodną. W płomieniu temperatura osiąga 2000°C , a ciśnienie $2,0\text{--}3,0\text{ MPa}$. Żużel odprowadzany jest w postaci ciekłej. Sprawność przemiany węgla sięga $90\text{--}97\%$ [4], [6].



Rys. 5. Budowa reaktora strumieniowego Shell
Fig. 5. Construction of the stream reactor Shell

Gazogenerator typu Texaco

Gazogenerator Texaco jest zasilany zawiesiną pyłu węglowego w wodzie tak zwanego slurry, który jest sprężony do ciśnienia $2,8\text{ MPa}$ i podgrzany do temperatury 480°C . Temperatura w płomieniu sięga 1500°C , natomiast ciśnienie nawet do $8,5\text{ MPa}$. Żużel odprowadzany jest w postaci ciekłej. Stopień przemiany węgla to $90\text{--}98\%$ [3], [4].



Rys. 6. Budowa reaktora strumieniowego Texaco
Fig. 6. Construction of the stream reactor Texaco

Metody zgazowania trzeciej generacji

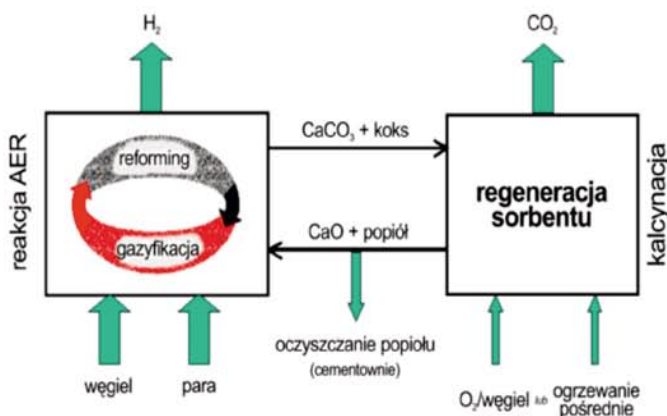
Reaktory zgazowania trzeciej generacji, to technologie przyszłościowe, stosowane stosunkowo od niedawna, dopiero rozwijające się. Należą do nich: technologia bloku gazowo-parowego ze zintegrowanym zgazowaniem paliwa IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle), metody zgazowania

Tab.4. Typowy skład gazu powstały technologią Texaco

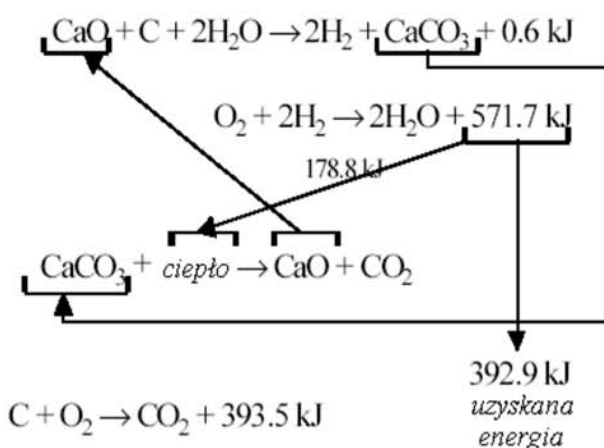
Parametr	Zgazowanie tlenowe	
	węgiel brunatny	węgiel kamienny
O ₂ , m ³ /Mg węgla	580	590
H ₂ O, kg/Mg węgla	670	700
węgiel, kg/1000 m ³ gazu surowego	310	370
skład gazu, %		
CO	45,7	46,6
H ₂	37,9	38,7
CO ₂	13,2	11,5
CH ₄	0,9	0,7
N ₂	1,7	2,0
wartość opałowa, MJ/m³	11,1	12,0

wykorzystujące ciepło z reaktora jądrowego (zgazowanie allo-termiczne) oraz metody z wychwytywaniem dwutlenku węgla. Często powstały gaz przekształcany jest w wodór. Technologie te mają na celu zmniejszenie kosztów procesu, poprawę efektywności i wzrost wydajności [3], [7].

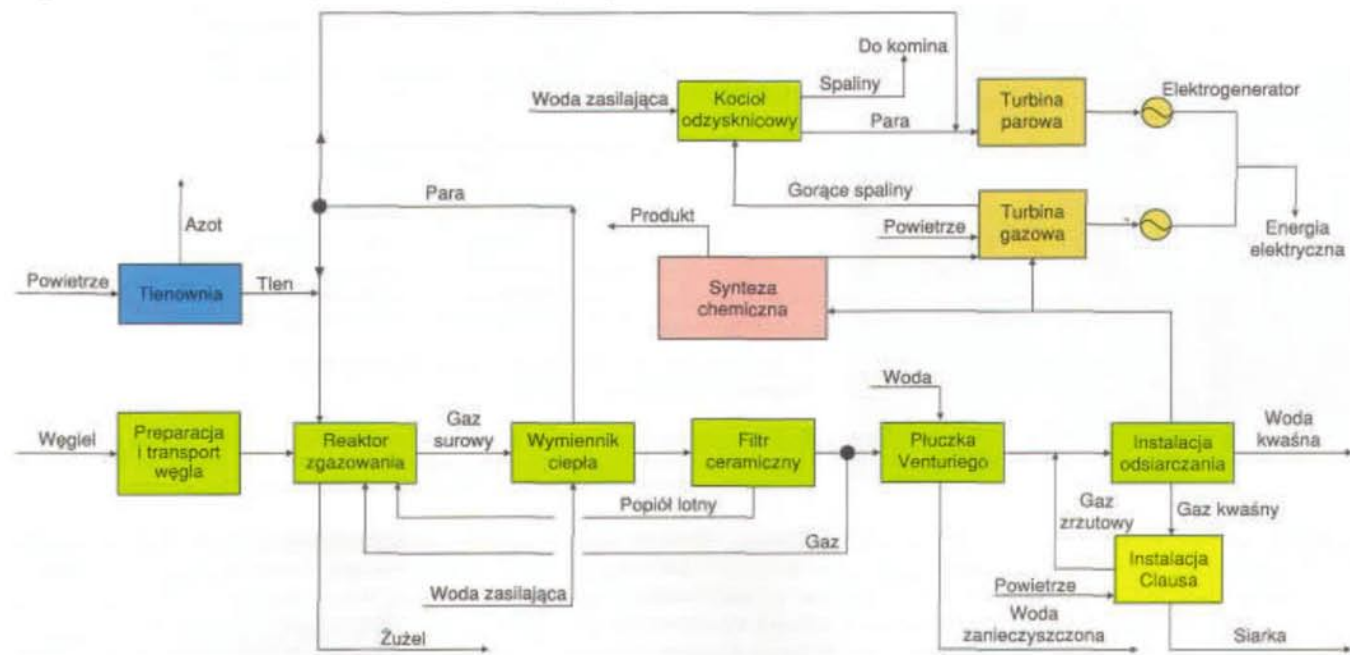
Gazyfikacja paliw stałych z jednoczesnym wychwytywaniem dwutlenku węgla ISCC (Inovative In Situ CO₂ Capture Technology for Solid Fuel Gasification) opiera się na dwóch procesach. Pierwszy proces zwany AER-reakcją jest gazyfikacją przy użyciu pary wodnej i sorbentu. Drugi proces zwany kalcy-nacją to regeneracja sorbentu poprzez spalanie karbonizatów lub pośredni podgrzew, aby otrzymać rozdział między tlenkiem wapnia, a dwutlenkiem węgla. W ten sposób odzyskuje się



Rys. 8. Koncepcja gazyfikacji z sorpcją CO₂
Fig. 8. The concept of gasification with CO₂ sorption



Rys. 9. Bilans energii produkcji wodoru z węgla wraz z wychwytywaniem dwutlenku węgla sorbentem tlenku wapnia
Fig. 9. The balance of energy to produce hydrogen from coal with carbon capture



Rys. 7. Schemat blokowy technologii IGCC
Fig. 7. Block diagram of IGCC technology

tlenek wapnia, dzięki czemu może on zostać ponownie wykorzystany do wychwytywania dwutlenku węgla. Jest to reakcja endotermiczna wymagająca dostarczenia energii cieplnej. Najczęściej pochodzi ona z procesu zgazowania poprzez spalenie odpowiedniej ilości gazu. Jednak uzyskany bilans energetyczny

zgazowania z sorpcją CO_2 jest egzotermiczny (rys. 9), co sprawia że jest to opłacalna metoda. Metoda ISCC stosowana jest do produkcji wodoru z powstałego gazu na drodze gazyfikacji. Przyczynia się to do wzrostu wartości opałowej uzyskanego paliwa [8], [9].

Literatura

- [1] Kordylewski W. (pod red.), *Spalanie i paliwa*, wyd. IV, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005
- [2] Czechowska D., *Współczesne tendencje w technologii zgazowania węgla*, PWN 2001
- [3] Kordylewski W., Materiały z wykładu „Zgazowanie paliw” z 2009 r., Politechnika Wroclawska
- [4] Tengler Sz., *Współczesne metody chemicznej przeróbki węgla*, PWN 1981
- [5] Tengler Sz., *Niekonwencjonalne metody przetwarzania węgla*, PWN 1990
- [6] Thornhill, D., *The Fluidized Bed Reactor Page*, Anglia 2007
- [7] www.energia.org.pl, Internet 2011
- [8] Kruczek H., Materiały z wykładu „Ogniwa paliwowe i technologie wodorowe” z 2007 r., Politechnika Wroclawska
- [9] Weimer T., Rogut J., *Gas Stream, Solid Product Requirements and Boundary Conditions for the ISCC Process*, 2007

Artykuł recenzowała dr inż. Magdalena Król
Rękopis otrzymano 8.04.2011 r. *2300



Żwirownia Wolny Dwór, stare wyrobisko

fot. L. Jurys