

Porównanie reaktywności wybranych węgli kamiennych względem pary wodnej

Comparison of the selected hard coals reactivity values in relation to water vapour



*Dr Stanisław Porada**



*Mgr inż. Tadeusz Dziok**



*Dr inż. Grzegorz Czernski**



*Mgr inż. Przemysław Grzywacz**

Treść: Dokonano porównania reaktywności wybranych węgli kamiennych względem pary wodnej. W tym celu przeprowadzono pomiary zgazowania parą wodną trzech węgli kamiennych pochodzących z polskich kopalń (KWK „Bogdanka”, KWK „Piast”, KWK „Wieczorek”). Zgazowanie prowadzono w temp. 900 °C i przy ciśnieniu 1,5 MPa. Na podstawie pomiarów stężeń tlenu i ditlenku węgla oraz metanu w gazie poreakcyjnym obliczono stopnie konwersji pierwiastka C w badanych węglach. Na ich podstawie wykreślono krzywe zmian stopnia konwersji w czasie, wyznaczono czas połowicznej konwersji $\tau_{0,5}$, indeks reaktywności $R_{0,5}$ oraz stałą szybkości reakcji konwersji pierwiastka C. W trakcie oceny reaktywności przeanalizowano również kinetyki tworzenia się poszczególnych produktów gazowych. Obliczono stałą szybkości reakcji tworzenia tlenu węgla i wodoru. Na podstawie uzyskanych wyników badane węgle uszeregowano w kolejności malejącej reaktywności: KWK „Piast” > KWK „Bogdanka” ≥ KWK „Wieczorek”.

Abstract: This paper presents a comparison of reactivity of selected hard coals in the process of steam gasification carried out by a number of methods. Steam gasification process of three Polish hard coals (KWK „Bogdanka”, KWK „Piast”, KWK „Wieczorek”) was performed at 900 °C and 1.5 MPa. Basing on the measurement of carbon monoxide, carbon dioxide and methane concentrations in gaseous products, the carbon conversion was calculated. Carbon conversion curves, half-conversion time $\tau_{0,5}$, reactivity index $R_{0,5}$ and carbon conversion rate were determined. The kinetics of formation of gaseous products was also analyzed and formation rate constants of carbon monoxide and hydrogen were calculated. Consequently, the examined coals were ranked in order of decreasing reactivity: KWK „Piast” > KWK „Bogdanka” ≥ KWK „Wieczorek”.

Słowa kluczowe:

węgiel, zgazowanie parą wodną, ocena reaktywności

Keywords:

coal, steam gasification, reactivity assessment

*) AGH w Krakowie

1. Wprowadzenie

Proces zgazowania obok spalania i odgazowania należy do podstawowych procesów użytkowania węgla. Obecnie dostępne są liczne komercyjne technologie zgazowania węgla, wykorzystujące różne rozwiązania konstrukcyjne reaktorów. Ich charakterystykę przedstawiono w publikacjach [9÷13]. Wyróżnia się cztery główne typy reaktorów: ze złożem ruchomym, fluidalnym, transportującym i dyspersyjnym [14]. Reaktory ze złożem dyspersyjnym i złożem ruchomym z ciekłym odprowadzaniem żużla przystosowane są do zgazowania praktycznie każdego rodzaju węgla ze względu na panującą w nich bardzo wysoką temperaturę, gdzie zgazowanie ziarna węglowego przebiega z bardzo dużymi prędkościami. Z kolei w reaktorach fluidalnych, transportujących i ze złożem ruchomym z suchym odprowadzaniem popiołu stosowane są niższe temperatury, poniżej temperatury topliwości popiołu. Stwarza to konieczność stosowania w nich wysoko reaktywnych węgli [15]. Stąd też znajomość reaktywności węgla jest pomocna przy wyborze konkretnej technologii zgazowania. Standardową metodą oceny przebiegu zgazowania węgla jest wyznaczanie parametrów kinetycznych reakcji węgla z parą wodną [7]. Istnieje również cały szereg innych metod do wyznaczania reaktywności węgla w procesie zgazowania [8].

Poprzez reaktywność należy rozumieć zdolność do reagowania z wybranym czynnikiem (np. z parą wodną), w ściśle określonych, umownych warunkach. Reaktywność węgla jest prostym i miarodajnym sposobem służącym do porównania węgla między sobą, ale również na podstawie zmian reaktywności określa się wpływ katalizatora lub substancji mineralnej na przebieg procesu zgazowania [1, 11, 16, 17, 20].

W literaturze można znaleźć szereg sposobów na wyznaczenie reaktywności węgla. Do jednej z najczęściej stosowanych metod oznaczenia reaktywności należy porównanie przebiegu krzywych stopnia konwersji pierwiastka C [1, 2, 5, 11, 16, 17, 20]. Stopień konwersji pierwiastka C można obliczyć ze wzoru

$$X = \frac{(V_{CO} + V_{CO_2} + V_{CH_4}) \cdot M_C}{V_{mol} \cdot m \cdot C^{daf}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie:

- X – stopień konwersji pierwiastka C, %
- $V_{CO}, V_{CO_2}, V_{CH_4}$ – objętość wydzielonego składnika gazu, dm^3/g
- M_C – masa molowa pierwiastka C, g/mol
- m – masa próbki, g
- C^{daf} – zawartość węgla w próbce w stanie suchym i bezpopiołowym, -
- V_{mol} – objętość jednego mola gazu w warunkach normalnych, dm^3/mol

Na podstawie stopnia konwersji pierwiastka C określa się czas połowicznej konwersji $\tau_{0,5}$, definiowany jako czas, po którym zgazowaniu ulegnie 50 % pierwiastka C [12, 18]. Reaktywność można również wyznaczyć na podstawie wskaźnika R_x definiowanego równaniem (2) [12]

$$R_x = \frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{d\tau} \quad (2)$$

gdzie:

- R_x – reaktywność po osiągnięciu X % stopnia konwersji pierwiastka C, min^{-1}
- m_0 – molowa zawartość pierwiastka C w próbce węgla, mol
- dm – molowa zawartość pierwiastka C w produktach gazowych, mol
- $d\tau$ – czas potrzeby do osiągnięcia X % konwersji pierwiastka C, min.

Dla 50 % stopnia konwersji pierwiastka C, równanie (2) sprowadza się do postaci

$$R_{0,5} = 0,5/\tau_{0,5} \quad (3)$$

gdzie:

- $\tau_{0,5}$ – czas połowicznej konwersji pierwiastka C, min.

a jego rozwiązaniem jest indeks reaktywności $R_{0,5}$, który jest często stosowany do oceny reaktywności [17, 18, 20].

Innym sposobem oceny reaktywności węgla jest wyznaczenie stałej szybkości reakcji k dla reakcji zgazowania [3, 4, 19]. Stałą szybkości można wtedy wyliczyć z równania (4), którego całką jest funkcja opisana równaniem (5)

$$\frac{dX}{d\tau} = k(1 - X) \quad (4)$$

$$\tau k = \ln \left(\frac{1}{1-X} \right) \quad (5)$$

gdzie:

- k – stała szybkości reakcji, min^{-1} ,
- X – stopień konwersji po czasie τ ,
- τ – czas zgazowania, min.

Oceny reaktywności można również dokonać na podstawie kinetyki tworzenia się głównych produktów gazowych procesu zgazowania: tlenku i ditlenku węgla, metanu i wodoru oraz poprzez wyznaczenie stałych szybkości reakcji ich powstawania.

W pracy dokonano oceny reaktywności węgla w procesie zgazowania trzech polskich węgli kamiennych. W oparciu o pomiary stężeń tlenku i ditlenku węgla oraz metanu w gazie poreakcyjnym obliczono stopnie konwersji pierwiastka C. Na ich podstawie wykreślono krzywe zmian stopnia konwersji w czasie, wyznaczono czas połowicznej konwersji $\tau_{0,5}$, indeks reaktywności $R_{0,5}$ oraz stałą szybkości konwersji pierwiastka C. W trakcie oceny reaktywności przeanalizowano również krzywe szybkości tworzenia się produktów gazowych procesu zgazowania. Obliczono stałą szybkości reakcji tworzenia tlenku węgla i wodoru.

2. Materiały i metoda

Do badań wytypowano trzy polskie węgle użytkowane w krajowych elektrowniach węglowych. Przebadano węgle pochodzące z trzech kopalń węgla kamiennego: KWK „Bogdanka”, KWK „Piaś” i KWK „Wieczorek”. Podstawową charakterystykę badanych węgli przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1. Charakterystyka badanych węgli
Table 1. Characteristics of the examined coals.

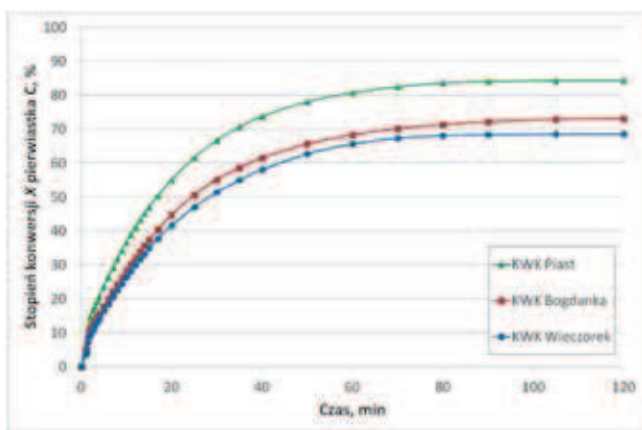
Węgiel		Analiza techniczna, %			Analiza elementarna, %		
Rodzaj	Kopalnia	Wilgoć, W ^a	Popiół, A ^a	Części lotne, V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	S _t ^a
Węgiel kamienny	Bogdanka	3,4	5,7	38,5	82,2	5,4	1,38
	Piaś	4,1	5,8	39,9	81,2	5,2	0,88
	Wieczorek	3,6	2,7	33,3	85,5	4,8	0,35

Proces zgazowania został przeprowadzony przy wykorzystaniu laboratoryjnego stanowiska pomiarowego omówionego szczegółowo w pracach [6, 8, 10]. Pomiar polegał na wprowadzeniu próbki o masie 1 g na ruszt reaktora przy jednoczesnym przepływie pary wodnej w strumieniu argonu. Proces prowadzono w warunkach izotermicznych w temperaturze 900 °C i przy ciśnieniu 1,5 MPa. Parę wodną dozowano w ilości 0,3 g/min. W trakcie pomiaru w gazie poreakcyjnym oznaczano w sposób ciągły zawartość tlenku i ditlenku węgla. Ponadto gaz poreakcyjny pobierany był do pipet w celu jego analizy na zawartość wodoru i metanu za pomocą chromatografów gazowych.

W oparciu o pomiary stężeń tlenku i ditlenku węgla oraz metanu w gazie poreakcyjnym obliczono na podstawie równania (1) stopnie konwersji pierwiastka C w czasie procesu zgazowania. Korzystając z wzorów (2÷5) wyznaczono czas połowicznej konwersji $\tau_{0,5}$, indeks reaktywności $R_{0,5}$ oraz stałą szybkości konwersji pierwiastka C. Przeanalizowano również szybkości tworzenia się produktów gazowych procesu zgazowania parą wodną. Obliczono stałą szybkości reakcji tworzenia tlenku węgla i wodoru.

3. Wyniki badań

Zmiany stopnia konwersji X pierwiastka C w funkcji czasu zgazowania przedstawiono na rysunek 1. Charakter wszystkich krzywych jest do siebie zbliżony. W pierwszych 20÷30 minutach obserwowany jest gwałtowny wzrost stopnia konwersji, natomiast w dalszej części proces ten przebiega wolniej. Przebieg krzywych umożliwia sformułowanie wniosków odnośnie reaktywności badanych węgli. Bardziej stromy przebieg krzywych odpowiada wyższej reaktywności, a łagodniejszy ich przebieg niższej. Dlatego też węgiel kamienny z KWK „Piast” należy uznać, za węgiel wysokoreaktywny, a węgle z KWK „Bogdanka” i KWK „Wieczorek” za węgle mniej reaktywne, co dokumentuje tabl. 2.



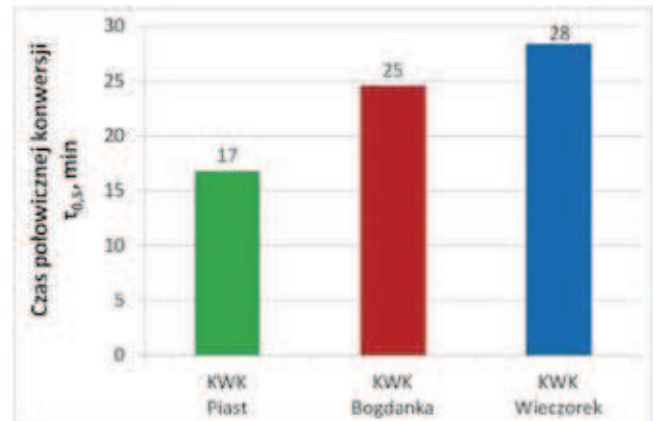
Rys. 1. Stopień konwersji pierwiastka C dla badanych węgli
Fig. 1. Carbon conversion curves during gasification process of examined coals

Tablica 2. Maksymalne stopnie konwersji X pierwiastka C badanych węgli

Table 2. Maximum carbon conversions degree of examined coals

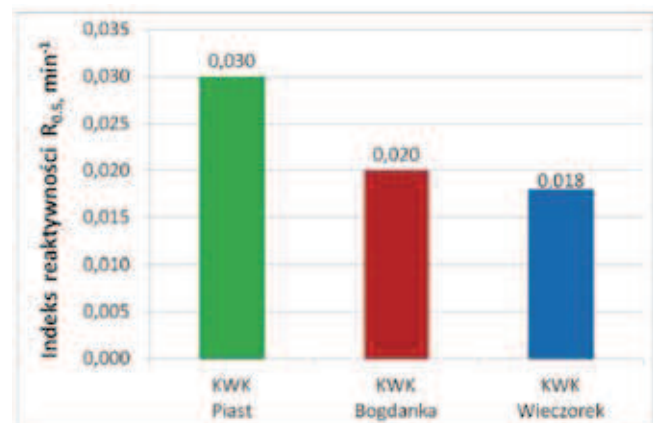
Węgiel	KWK „Piast”	KWK „Bogdanka”	KWK „Wieczorek”
Stopień konwersji, %	84,5	73,2	68,5

Na podstawie przebiegu krzywych konwersji pierwiastka C (rys. 1) wyznaczono czas połowicznej konwersji $\tau_{0,5}$ a uzyskane wyniki zaprezentowano na rysunku 2.



Rys. 2. Czas połowicznej konwersji $\tau_{0,5}$ dla przebadanych węgli
Fig. 2. Half-conversion time $\tau_{0,5}$ of examined coals

Kolejnym krokiem było wyznaczanie indeksu reaktywności $R_{0,5}$, a uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 3. Dla indeksu reaktywności $R_{0,5}$ uzyskano podobne zależności jak w przypadku czasu połowicznej konwersji $\tau_{0,5}$, z tym że w tym przypadku im wyższa wartość $R_{0,5}$ tym reaktywność większa.

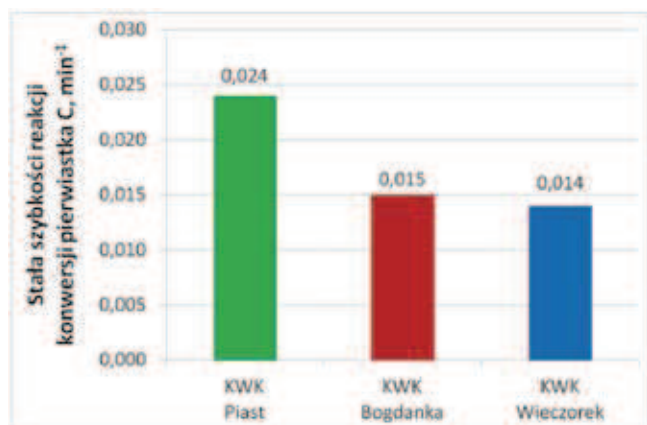


Rys. 3. Indeks reaktywności $R_{0,5}$ dla przebadanych węgli.
Fig. 3. Reactivity index $R_{0,5}$ of the examined coals.

Kolejnym sposobem pozwalającym określić reaktywność węgli było wyznaczenie stałej szybkości reakcji konwersji pierwiastka C. Przy założeniu, że reakcja zgazowania jest pierwszego rzędu, z równania (5) można obliczyć stałą szybkości reakcji k_c . Zestawienie uzyskanych wyników dla wszystkich węgli zaprezentowano na rysunku 4.

Oceny reaktywności dokonano również analizując kinetykę tworzenia się głównych produktów gazowych procesu zgazowania. Na podstawie składu gazu poreakcyjnego opracowano krzywe zmiany szybkości tworzenia się tlenku i ditlenku węgla, metanu oraz wodoru, które przedstawiono na rysunku 5÷8.

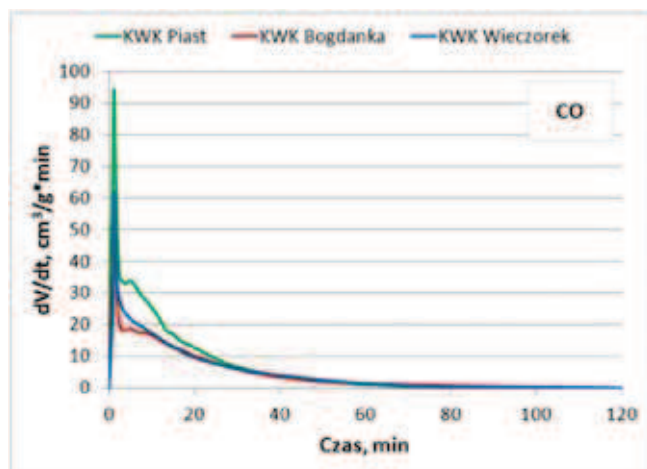
Dla krzywych tworzenia CO, CO₂, H₂ oraz CH₄ można zauważyć pewne podobieństwa. W pierwszej fazie procesu, utożsamianej z przebiegiem pirolizy, obserwowane są duże szybkości wydzielania się gazowych produktów. Drugi etap to przebieg właściwego zgazowania wytworzonego karbonizatu, odznaczający się znacznie niższymi szybkościami tworzenia się badanych gazów. Wyjątek stanowią krzywe kinetyczne



Rys. 4. Stała szybkości konwersji pierwiastka C dla badanych węgli

Fig. 4. Reaction rate constant of carbon conversion of the examined coals

metanu, z których wynika, iż jest on głównie produktem pirolizy. Analizując przebieg krzywych zmian szybkości tworzenia się tlenku i ditlenku węgla oraz wodoru, można stwierdzić, iż ocena reaktywności węgla jest utrudniona. Najlepszą zgodność z uprzednio prezentowanymi sposobami uzyskano dla krzywych tworzenia CO (rys. 5). Reaktywność badanych węgli można wtedy opisać następująco KWK „Piast” > KWK „Wieczorek” ≥ KWK „Bogdanka”. Dla wodoru i ditlenku węgla uzyskano inną kolejność, co świadczy o złożonym przebiegu tworzenia się poszczególnych składników gazowych w trakcie procesu zgazowania węgla parą wodną.



Rys. 5. Zmiany szybkości wydzielania CO w procesie zgazowania badanych węgli

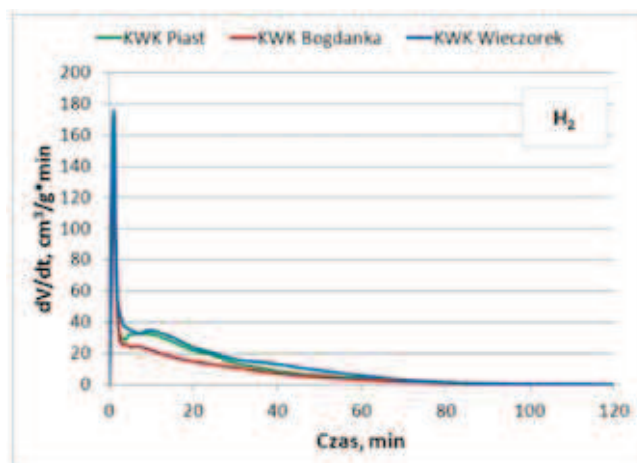
Fig. 5. Changes in CO formation rate during the gasification of the examined coals

Ostatnim elementem oceny reaktywności badanych węgli było wyznaczenie stałych szybkości reakcji tworzenia CO i H₂ w trakcie zgazowania parą wodną (k_{CO} oraz k_{H_2}). Stałe szybkości tworzenia się produktów gazowych, przy założeniu, że mamy do czynienia z reakcją pierwszego rzędu można wyznaczyć podobnie jak to zrobiono dla stałej szybkości konwersji pierwiastka C. Wzór (4) ma postać

$$\frac{dV}{d\tau} = k(V_{\infty} - V) \quad (6)$$

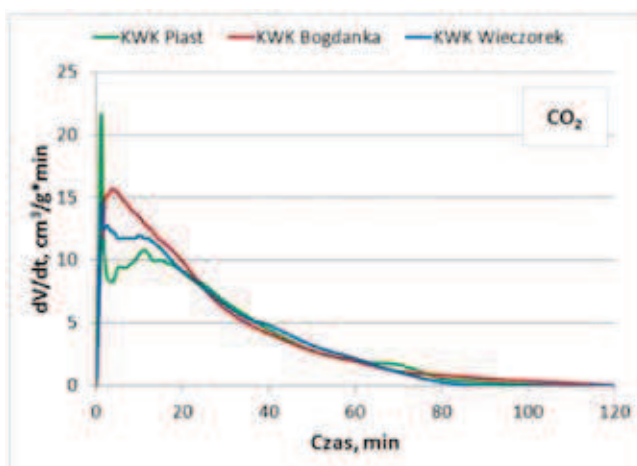
a równanie (5)

$$\tau k = \ln \left(\frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V} \right) \quad (7)$$



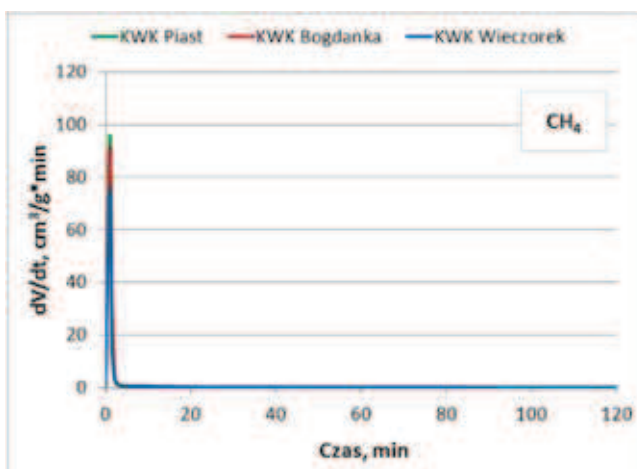
Rys. 6. Zmiany szybkości wydzielania H₂ w procesie zgazowania badanych węgli

Fig. 6. Changes in H₂ formation rate during the gasification of the examined coals



Rys. 7. Zmiany szybkości wydzielania CO₂ w procesie zgazowania badanych węgli

Fig. 7. Changes in CO₂ formation rate during the gasification of the examined coals



Rys. 8. Zmiany szybkości wydzielania CH₄ w procesie zgazowania badanych węgli

Fig. 8. Changes in CH₄ formation rate during the gasification of the examined coals

gdzie:

V_{∞} – całkowita objętość danego składnika gazowego wydzielona w trakcie pomiaru, cm^3/g

V – objętość tego składnika po czasie t , cm^3/g

Wyznaczone stałe szybkości tworzenia się tlenku węgla oraz wodoru dla wszystkich badanych węgli zestawiono w tablicy 3. Lepszą zgodność z uprzednio prezentowanymi metodami oceny reaktywności uzyskano dla stałej szybkości tworzenia się CO, a węgle według malejącej reaktywności można uszeregować w następującej kolejności: KWK „Piast” > KWK „Wieczorek” > KWK „Bogdanka”.

Tablica 3. Stałe szybkości reakcji tworzenia się tlenku węgla oraz wodoru podczas zgazowania badanych węgli

Table 3. Reaction rate constants of CO and H₂ formation during the gasification of the tested coals

Węgiel	k_{CO} , min^{-1}	k_{H_2} , min^{-1}
KWK „Piast”	0,063	0,054
KWK „Bogdanka”	0,051	0,052
KWK „Wieczorek”	0,059	0,062

4. Podsumowanie

Jednym z najistotniejszych kryteriów oceny przydatności węgla do procesu zgazowania jest wyznaczanie ich reaktywności. Analizy przydatności węgla do procesu zgazowania prowadzonym przy wysokim ciśnieniu można dokonać za pomocą zaprezentowanej w artykule aparatury oraz metodyki. Reaktywność węgla względem pary wodnej może być z powodzeniem określona na różne sposoby, tj. przez: porównanie przebiegu krzywych konwersji pierwiastka C, wyznaczenie czasu połowicznej konwersji $\tau_{0,5}$, indeksu reaktywności $R_{0,5}$ czy stałej szybkości konwersji pierwiastka C. W przypadku oceny reaktywności na podstawie kinetyki tworzenia się produktów gazowych i obliczenia stałych szybkości reakcji ich powstawania, można do tego celu stosować przebieg krzywych wydzielania się tlenku węgla. Na podstawie uzyskanych wyników badane węgle uszeregowano w kolejności malejącej reaktywności: KWK „Piast” > KWK „Bogdanka” ≥ KWK „Wieczorek”.

Praca została wykonana w ramach Projektu strategicznego numer SP/E/3/77008/10, finansowanego przez NCBiR.

Literatura

- Coetzee S., et al.: Improved reactivity of large coal particles by K₂CO₃ addition during steam gasification. Fuel Processing Technology 2013 (vol. 114) 75÷80.
- Everson R.C., et al.: Reaction kinetics of pulverized coal-chars derived from inertinite-rich coal discards: Gasification with carbon dioxide and steam. Fuel 2006 (vol. 85) 1076÷1082.
- Li C., Li C.-Z.: Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VIII. Catalysis and changes in char structure during gasification in steam. Fuel 2006, (vol. 85) 1518÷1525.
- Molina A., Mandragon F.: Reactivity of coal gasification with steam and CO₂. Fuel 1998 (vol. 77) 1831÷1839.
- Peng F.F., et al.: Reactivities of in situ and ex situ coal chars during gasification in steam at 1000-1400°C. Fuel Processing Technology 1995 (vol. 41) 233÷251.
- Porada S., Rozwadowski A.: Badania kinetyki zgazowania węgla kamiennego parą wodną w warunkach podwyższonego ciśnienia. Przemysł Chemiczny, t.93, nr 3, 2014, 384÷387.
- Porada S., Czernski G., Dziok T., Grzywacz P.: Badania kinetyki reakcji węgla z parą wodną w aspekcie technologii jego podziemnego zgazowania, Przegląd Górniczy 2013 (t. 69) 91÷98.
- Porada S., Czernski G., Dziok T., Grzywacz P.: Ocena reaktywności polskich węgla względem pary wodnej, Przegląd Górniczy 2013 (t. 69) 184÷193.
- Porada S., Czernski G., Dziok T., Grzywacz P.: Technologie zgazowania węgla i ich przydatność dla potrzeb energetyki i chemii. Przegląd Górniczy 2013 (t. 69) 200÷208.
- Porada S., Czernski G., Dziok T., Grzywacz P.: Kinetyka zgazowania węgla parą wodną w warunkach podwyższonego ciśnienia. Cz. 1, Wpływ uziarnienia węgla na przebieg procesu zgazowania. Karbo, 2013 (R. 58) nr 1, 59÷64.
- Sharma A., et al.: Effect of catalyst addition on gasification reactivity of HyperCoal and coal with steam at 775–700 °C. Fuel 2008 (vol. 87) 2686÷2690.
- Smoliński A.: Coal char reactivity as a fuel selection criterion for coal-based hydrogen-rich gas production in the process of steam gasification. Energy Conversion and Management 2011 (vol. 52) 37÷45.
- Strugała A., Czernski G.: Stan obecny oraz perspektywy technologii zgazowania węgla w Polsce, XX Szkoła Eksploatacji Podziemnej, Kraków, 21-25.02.2011, s. 274÷283.
- Tennant J.B.: Gasification system Overview. U.S. DOE-NETL - CURC Workshop. NETL Pittsburgh, PA. April 2013.
- Tennant J.B.: Gasification System Program – Slide Library. Gasification Systems Overview v2.8. March 28, 2012.
- Wang J. et al.: Steam gasification of coal char catalyzed by K₂CO₃ for enhanced production of hydrogen without formation of methane. Fuel 2009 (vol. 88) 1572÷1579.
- Wang J. et al.: Enhanced catalysis of K₂CO₃ for steam gasification of coal char by using Ca(OH)₂ in char preparation. Fuel 2010 (vol. 89) 310÷317.
- Wu Z. et al.: Influence of coal rank and mineral matter on char gasification. Twentieth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, 15-19.09.2003.
- Yasushi S., et al.: 2006. Reactivity and structural change of coal char during steam gasification. Fuel 2006 (vol. 85) 122÷126.
- Ye D.P., et al.: Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and studies. Fuel 1998 (vol. 77) 1209÷1219.