

Stanisław PORADA*, Przemysław GRZYWACZ**, Grzegorz CZERSKI***,
Krzysztof KOGUT***, Dorota MAKOWSKA**

Ocena przydatności polskich węgla do procesu zgazowania

STRESZCZENIE. Bezpieczeństwo energetyczne Polski, jak i świata uzależnione jest od racjonalnego wykorzystania węgla, a jednym z najbardziej perspektywicznych kierunków jego energochemicznego przetwórstwa jest proces zgazowania. Obecnie węgiel, obok ropy naftowej, gazu ziemnego, odpadów przemysłu rafineryjnego i biomasy, jest surowcem najczęściej używanym do zgazowania. W pracy przedstawiono aktualny stan zasobów węgla kamiennego i brunatnego w Polsce przydatnych do tego procesu. Omówiono charakterystykę reaktorów zgazowania ze szczególnym uwzględnieniem wymagań stawianych surowcom. Scharakteryzowano również najistotniejsze parametry jakościowe stosowane podczas oceny przydatności węgla do procesu zgazowania. Polska dysponuje dużymi złożami węgla zarówno kamiennego, jak i brunatnego, które można wykorzystać do procesu zgazowania. Biorąc pod uwagę reaktywność węgla za najbardziej przydatne do zgazowania należy uznać węgle brunatne i kamienne węgle energetyczne, odpowiadające w polskiej klasyfikacji typom 31 i 32. W przypadku konieczności rozdrabniania węgla przed procesem zgazowania istotną rolę odgrywa podatność przemiałowa, która oprócz znaczenia technologicznego jest ważnym wskaźnikiem ekonomicznym przekładającym się na koszty operacyjne. Właściwościami mającymi istotny wpływ na efektywność pracy wszystkich grup reaktorów zgazowania jest przede wszystkim temperatura topnienia popiołu oraz w przypadku reaktorów dyspersyjnych dodatkowo lepkość żużla. W przypadku dużej zawartości wilgoci w węglu do zgazowania konieczne jest podsuszanie wsadu.

SŁOWA KLUCZOWE: zgazowanie węgla, reaktory zgazowania, reaktywność węgla, podatność przemiałowa, substancja mineralna

* Dr, ** Mgr inż., *** Dr inż. – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw; e-mail: porada@agh.edu.pl

Wprowadzenie

Rozwój cywilizacji nieodzwrotnie łączy się ze wzrostem zapotrzebowania na pierwotne nośniki energii, spośród których występującym najbardziej równomiernie i w największych ilościach jest węgiel. Wskaźniki zasobów do produkcji (R/P) dla świata wynoszą: 109 dla węgla, 55,7 dla gazu ziemnego i 52,9 dla ropy naftowej. Jeżeli chodzi o Polskę to wynoszą one 40 dla węgla oraz 28,3 dla gazu ziemnego. Zasoby ropy naftowej są nieistotne (BP 2013). Z przytoczonych danych wynika, że bezpieczeństwo energetyczne Polski, jak i świata uzależnione jest od racjonalnego wykorzystania węgla. Jednym z najbardziej perspektywicznych kierunków energochemicznego przetwórstwa węgla jest obecnie zgazowanie (Strugała i in. 2011; Chmielniak i in. 2012). Proces ten polega na reakcji substancji węglonośnych z powietrzem, tlenem, parą wodną, ditlenkiem węgla, lub ich mieszaniną w temperaturze powyżej 700°C w celu uzyskania gazu składającego się głównie z tlenku węgla (CO) i wodoru (H₂). Gaz ten można wykorzystać do produkcji energii lub jako surowiec do syntezy chemicznej, paliw ciekłych lub gazowych. Możliwe jest również równoległe wytwarzanie energii i surowców chemicznych w układach poligeneracyjnych, które charakteryzują się lepszym wykorzystaniem paliwa, mniejszą emisją zanieczyszczeń do atmosfery, a także są bardziej efektywne ekonomicznie. Najczęściej rozpatrywanymi układami poligeneracyjnymi jest integracja wytwarzania energii oraz wodoru, metanolu, lub ciekłych produktów syntezy Fischera-Tropscha (Borowiecki i in. 2008). Skład gazu i jego dalsze przeznaczenie zależą od szeregu czynników, takich jak: skład i stopień metamorfizmu węgla, sposób przygotowania węgla, rodzaj medium zgazowującego, warunki prowadzenia procesu, tj. temperatura, ciśnienie, szybkość nagrzewania, czas przebywania węgla w reaktorze, a także sposób dozowania węgla, geometria przepływu, sposób odbioru popiołu/żuźła i sposób oczyszczania gazu (Collot 2006).

Surowcami używanymi do procesu zgazowania są najczęściej: węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny, pozostałości z przemysłu rafineryjnego i biomasa, przy czym w rankingu światowym węgiel zajmuje czołową pozycję – około 60% produkowanego gazu syntezowego pochodzi ze zgazowania węgla (Higman 2013).

W pracy przedstawiono aktualny stan zasobów węgla kamiennych i brunatnych w Polsce przydatnych do procesu zgazowania. Omówiono charakterystykę reaktorów zgazowania ze szczególnym uwzględnieniem wymagań stawianych surowcom. Scharakteryzowano również najistotniejsze parametry jakościowe stosowane podczas oceny przydatności węgla do procesu zgazowania.

1. Zasoby węgla przydatnego do zgazowania w Polsce

Aktualny stan zasobów bilansowych węgla kamiennego i brunatnego w Polsce przedstawiono w tabeli 1, z której wynika, że nasz kraj dysponuje głównie niskozmetamorfizowanymi węglami kamiennymi typów 31-33 oraz węglem brunatnym, które to węgle są szcze-

gólnie przydatne do zgazowania naziemnego. W przypadku węgla kamiennego z ilości 34,5 mld Mg zasobów bilansowych do naziemnego zgazowania potencjalnie może być wykorzystane około 10 mld Mg, a dla węgla brunatnego z zasobów bilansowych liczących 22,6 mld Mg, do zgazowania naziemnego można przeznaczyć około 12 mld Mg (Nieć i in. 2014).

TABELA 1. Zasoby bilansowe węgla kamiennego i brunatnego w Polsce [mld Mg] (Nieć i in. 2014).

TABLE 1. Resources of bituminous coal and lignite in Poland [mld Mg] (Nieć i in. 2014).

Węgiel kamienny	Udokumentowane bilansowe do 1000 m			Prognostyczne poniżej 1000 m
	łącznie	typ 31-33	typ 34-37	
	48,2	34,5	12,9	34,6
Węgiel brunatny	udokumentowane bilansowe do 350 m			prognostyczne do 350 m
	22,6	27,5		

2. Charakterystyka reaktorów zgazowania

W skali przemysłowej proces zgazowania realizowany jest w reaktorach, które sklasyfikować można według szeregu kryteriów, takich jak generacja reaktora, sposób doprowadzania ciepła, kierunek przepływu paliwa i medium zgazowującego, czy struktura przepływu paliwa w strefie reakcyjnej (Porada i in. 2013a). Najczęściej stosuje się ostatnie z wymienionych kryteriów, według którego reaktory zgazowania dzieli się na trzy zasadnicze grupy:

- ✧ reaktory ze złożem przesuwным (ang. *moving bed*), w których gaz przepływa relatywnie wolno przez złożę węgla,
- ✧ reaktory ze złożem fluidalnym (ang. *fluidised bed*), w których cząstki węgla są zawieszone w przepływającym gazie,
- ✧ reaktory dyspersyjne (ang. *entrained flow*), w których pył węglowy i gaz przepływają z dużą prędkością w jednym kierunku.

Poszczególne grupy reaktorów różnią się budową, charakterystyką pracy, a także wymaganiami odnośnie surowca do zgazowania.

2.1. Reaktory ze złożem przesuwным

Reaktory ze złożem przesuwным są najstarszymi i najbardziej dojrzałymi spośród oferowanych na rynku. Pomimo to obecnie praktyczne znaczenie mają jedynie dwie technologie, tj.: *Lurgi* oraz *British Gas Lurgi* (BGL). Reaktory ze złożem przesuwным nadają się wyłącznie do zgazowania węgla kawałkowego o uziarnieniu 5–80 mm. Czynnik zgazowujący wprowadzany jest od dołu reaktora, a węgiel od góry przechodząc kolejno przez etapy podgrzewania, suszenia, pirolizy i wreszcie zgazowania oraz spalania. Czas przebywania węgla w reaktorze wynosi

15–60 minut w przypadku procesu ciśnieniowego i zastosowania mieszaniny pary wodnej z tlenem jako medium zgazowującym. W przypadku procesu bezciśnieniowego i zastosowania mieszaniny pary wodnej z powietrzem czas ten może wynosić nawet kilka godzin. Z reguły proces prowadzony jest pod ciśnieniem 3 MPa. Maksymalna temperatura w strefie spalania wynosi 1500–1800°C dla reaktorów z odbiorem żużla i 1300°C dla reaktorów z odbiorem popiołu. Temperatura gazu syntezowego opuszczającego reaktor wynosi 400–500°C (Collot 2006; Minchener 2005).

W przypadku reaktorów ze złożem przesuwным bardzo ważne jest zapewnienie wydajnego transferu masy i ciepła pomiędzy złożem węgla a przepływającym gazem, co zależy w głównej mierze od gazoprzepuszczalności złoża, która determinowana jest przez:

- ✧ uziarnienie węgla,
- ✧ odporność na defragmentację termiczną,
- ✧ właściwości spiekające,
- ✧ temperaturę topnienia popiołu.

Wysoka gazoprzepuszczalność złoża zapewnia również mniejsze straty ciśnienia na złożu, bardziej stabilny skład i temperaturę gazu, a także zabezpiecza przed ryzykiem wybuchu. W zależności od typu reaktora, jak również właściwości spiekających węgla, dopuszczalna zawartość drobnych frakcji węgla zmienia się od 5% dla reaktora *Lurgi* do 50% dla reaktora BGL. Jeżeli chodzi o zastosowanie węgla spiekających, to w przypadku reaktora *Lurgi* możliwe jest wyłącznie ich stosowanie w mieszaninie z węglami niespiekającymi, natomiast reaktor BGL jest przystosowany do zgazowania węgla spiekających (Collot 2006).

2.2. Reaktory fluidalne

Reaktory ze złożem fluidalnym przeznaczone są do zgazowania węgla o uziarnieniu 0,5–5 mm (oraz 0,25–0,5 mm w przypadku reaktora ze złożem transportującym), który jest wprowadzany do przepływającego ku górze medium zgazowującego. Reakcje zgazowania przebiegają w złożu fluidalnym, które utworzone jest przez piasek, koks, karbonizat, sorbent lub popiół. Czas przebywania węgla w strefie reakcji wynosi 10–100 s. Ze względu na dobre mieszanie w złożu fluidalnym rozkład temperatury jest dość równomierny i wynosi 900–1050°C (poniżej temperatury topnienia popiołu). Niska temperatura prowadzenia procesu zapobiega aglomeracji popiołu i tym samym utracie „płynności” złoża, jednakże w konsekwencji przyczynia się do niskiego stopnia przereagowania pierwiastka węgla. Dlatego powszechne jest zwracanie nieprzereagowanego karbonizatu do reaktora lub jego separacja i spalanie w odrębnej jednostce (Collot 2006). Temperatura produkowanego gazu mieści się w granicach 650–1090°C (Porada 2013). Do technologii fluidalnych zgazowania należą między innymi: *Bharat Heavy Electricals Limited* (BHEL), *High Temperature Winkler* (HTW), *Integrated Drying Gasification Combined Cycle* (IDGC), *Kellog Rust Westinghouse* (KRW), czy U-Gas.

Wymagania jakościowe odnośnie węgla do zgazowania w reaktorach fluidalnych opisuje szczegółowo praca (Sobolewski i in. 2013), w której przedstawiono trzy grupy parametrów jakościowych dla węgla kamiennego (kluczowe, istotne i dodatkowe) oraz dwie dla węgla brunatnego (kluczowe, istotne).

Parametrami kluczowymi węgla kamiennego do zgazowania w reaktorze fluidalnym są:

- ✧ reakcyjność karbonizatu względem H_2O ,
- ✧ reakcyjność karbonizatu względem CO_2 ,
- ✧ zawartość popiołu,
- ✧ temperatura topnienia popiołu,
- ✧ podatność przemiałowa,
- ✧ wartość opałowa,
- ✧ zawartość chloru,
- ✧ spiekalność metodą *Rogi*.

Z kolei do parametrów istotnych węgla kamiennego należą:

- ✧ zawartość części lotnych,
- ✧ zawartość wilgoci,
- ✧ zawartość siarki całkowitej,
- ✧ zawartość węgla pierwiastkowego,
- ✧ zawartość wodoru,
- ✧ zawartość azotu,
- ✧ skład podstawowy popiołu.

Jeżeli chodzi o parametry dodatkowe, to określają one dopuszczalny zakres zawartości składników śladowych, w tym metali ciężkich.

W przypadku węgla brunatnego parametrami kluczowymi są:

- ✧ reakcyjność karbonizatu względem H_2O ,
- ✧ reakcyjność karbonizatu względem CO_2 ,
- ✧ zawartość popiołu,
- ✧ zawartość alkaliów ($Na_2O + K_2O$),
- ✧ temperatura topnienia popiołu,
- ✧ wartość opałowa,
- ✧ zawartość wilgoci,
- ✧ zawartość siarki całkowitej,
- ✧ wydajność prąsmoły.

2.3. Reaktory dyspersyjne

W reaktorach dyspersyjnych zmielony węgiel (uziarnienie do 0,1 mm) i czynnik zgazowujący wprowadzane są do przestrzeni reakcyjnej z dużą szybkością, w której przebywają do kilku sekund. Dozowanie węgla może się odbywać metodą suchą (za pomocą sprężonego azotu) albo moką (węgiel w zawiesinie wodnej). Reaktory dyspersyjne zgazowania pracują w wysokich temperaturach rzędu 1200–1800°C i pod ciśnieniem 2–8 MPa. Wszystkie reaktory dyspersyjne są reaktorami z ciekłym odbiorem żużla, a ich ściany tworzy ekran wodny z izolacją ogniotrwałą albo ekran wodny z ciekłą warstwą żużla (Collot 2006; Porada i in. 2013). Surowy gaz syntezowy posiada wysoką temperaturę rzędu 1200–1800°C i wymaga znacznego ochłodzenia, które realizowane jest na dwa sposoby:

- ✧ zastosowanie wysokotemperaturowego wymiennika ciepła, co umożliwia recyrkulację ochłodzonego gazu do przestrzeni reaktora,
- ✧ bezpośredni natrysk wodny.

Reaktory dyspersyjne są najszerszej stosowanymi w świecie reaktorami zgazowania, a najważniejszymi technologiami, które pracują obecnie w przemyśle są: Shell, GE Texaco, E-GAS, Prenflo, Siemens, Mitsubishi Heavy Industries (MHI) oraz Hitachi (Collot 2006, Higman 2013).

W przypadku reaktorów dyspersyjnych, ze względu na warunki panujące we wnętrzu reaktora (bardzo wysoka temperatura i ciśnienie) oraz stosowanie mocno rozdrobnionego węgla, wymagania stawiane węglom są odmienne i obejmują przede wszystkim takie parametry jak:

- ✧ reakcyjność węgla,
- ✧ skład popiołu,
- ✧ temperatury topliwości popiołu,
- ✧ lepkość żużla,
- ✧ temperatura krytycznej lepkości,
- ✧ podatność przemiałowa,
- ✧ zawartość siarki i chloru,
- ✧ zdolność do tworzenia zawiesin z wodą.

3. Kryteria przydatności węgla do zgazowania

Do najistotniejszych parametrów jakościowych, charakteryzujących przydatność węgla do procesu zgazowania, należy zaliczyć: reaktywność, zawartość wilgoci, popiołu, siarki i chloru oraz podatność przemiałową.

3.1. Reakcyjność węgla

Reakcyjność węgla jest definiowana jako zdolność do reagowania z czynnikami utleniającymi, jak para wodna, ditlenk węgla czy tlen. Metodę oceny reakcyjności węgla do zgazowania przedstawiono w pracy (Porada i in. 2013b). Parametr ten ma szczególne znaczenie w przypadku reaktorów fluidalnych zgazowania, co związane jest z relatywnie niskimi temperaturami pracy tych reaktorów – aby zapewnić wysoki stopień konwersji węgla należy wybierać węgle o wysokiej reakcyjności. Co prawda w reaktorach dyspersyjnych reaktywność może mieć nieco mniejsze znaczenie z uwagi na bardzo silne rozdrobnienie zgazowywanego węgla (rzędu poniżej 0,1 mm) i wysoką temperaturę, ale równocześnie czas kontaktu tych ziaren z czynnikiem zgazowującym jest bardzo krótki, gdyż nie przekracza kilku sekund.

Czynnikami mającymi wpływ na reakcyjność węgla są: stopień metamorfizmu, właściwości strukturalne tworzącego się karbonizatu i ich zmiany w trakcie procesu oraz katalityczny wpływ substancji nieorganicznej. Generalnie węgle o niskim stopniu metamorfizmu charakteryzują się

wyższą reaktywnością niż te wyżej zmetamorfizowane, jednakże nie obserwuje się ścisłej zależności pomiędzy tymi parametrami. Węgłe niskozmetamorfizowane są bardziej reaktywne ze względu na wysoką zawartość bogatych w tlen grup funkcyjnych, duży udział porów przejściowych i makroporów oraz wysoką dyspersję substancji nieorganicznej. Tlenowe grupy funkcyjne występujące w węglu działają jak miejsca aktywne, gdzie mogą wiązać się kationy katalizujące przebieg reakcji zgazowania, tj. sód, wapń, potas czy żelazo. Reaktywność węgla o niskim stopniu metamorfizmu po usunięciu substancji mineralnej jest podobna do reaktywności węgla wyżej uwęglonych. Analizując czynniki wpływające na przebieg zgazowania węgla niskozmetamorfizowanych ($C^{daf} < 80\%$) nie znaleziono ścisłej korelacji między ich reaktywnością a wiekiem węgla wyrażonym przez parametr *fixed carbon*, w związku z czym, za główny czynnik determinujący reaktywność tych węgla można uznać katalityczny wpływ aktywnych składników substancji nieorganicznej. Pomimo, że substancja nieorganiczna katalizuje reakcje zgazowania węgla, to nie zauważono korelacji między reaktywnością węgla a całkowitą zawartością popiołu. Czynnikiem katalizującym są jedynie silnie rozproszone metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych, takie jak sód, potas czy wapń, a także żelazo w połączeniach z odpowiednimi anionami (Ye i in. 1998; Li 2007; Smoliński 2011).

Na reaktywność tworzącego się karbonizatu mają również wpływ warunki, w jakich przebiega etap pirolizy, a w szczególności temperatura i szybkość jej przyrostu, ciśnienie, a także charakter atmosfery, w jakiej przebiega proces (Cai i in. 1996; Smoliński 2011). Wpływ temperatury końcowej pirolizy na reaktywność karbonizatu nie jest jednoznaczny i zależy od rodzaju węgla. W zakresie temperatur 1000–1300°C wyższa temperatura pirolizy sprzyja obniżeniu reaktywności karbonizatu w przypadku węgla wysokouwęglonych i bogatych w macerały grupy inertynitu, podczas gdy dla węgla niskouwęglonych, bogatych w macerały grupy witrynytu, nie obserwuje się wpływu temperatury na reaktywność. Jeżeli chodzi o szybkości ogrzewania węgla, to w zakresie do 1000 K · s⁻¹ jej wzrost sprzyja zwiększeniu reaktywności karbonizatu, przy czym efekt ten jest szczególnie widoczny w przypadku węgla niskouwęglonych. Wzrost reaktywności karbonizatu wraz ze zwiększaniem szybkości ogrzewania węgla tłumaczony jest faktem, że szybko odgazowane węgle dają karbonizaty charakteryzujące się większą zawartością porów przejściowych i większą powierzchnią właściwą (Cai i in. 1996).

Do oceny reaktywności węgla wykorzystuje się szereg sposobów. Jednym z najpowszechniej stosowanych jest parametr R_x , definiowany jako reaktywność węgla po osiągnięciu $X\%$ stopnia konwersji pierwiastka C, obliczanego na podstawie równania:

$$R_x = \frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt_x} \quad (1)$$

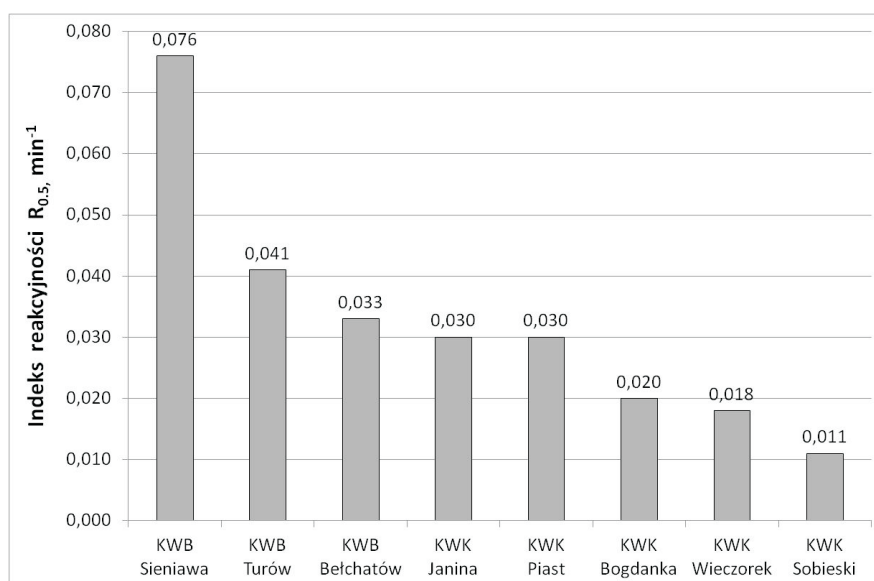
gdzie: m_0 – molowa zawartość pierwiastka C w próbce węgla,
 m – molowa zawartość pierwiastka C w produktach gazowych,
 t_x – czas potrzebny do osiągnięcia $X\%$ konwersji pierwiastka C.

Dla 50% stopnia konwersji pierwiastka C rozwiązanie można sprowadzić do postaci opisanej równaniem:

$$R_{0,5} = \frac{0,5}{\tau_{0,5}} \quad (2)$$

a jego rozwiązaniem jest indeks reakcyjności $R_{0,5}$.

Na rysunku 1 przedstawiono reakcyjność wybranych, przebadanych przez autorów, polskich węgli (3 brunatnych i 5 kamiennych). Najbardziej reaktywne są węgle brunatne (w szczególności KWB Sieniawa), choć charakteryzują się zróżnicowanymi wartościami indeksu $R_{0,5}$. Wśród węgli kamiennych można wyróżnić węgle wysokoreaktywne (KWK Janina i KWK Piast) o zbliżonej wartości indeksu $R_{0,5}$ do węgla brunatnego KWB Bełchatów, węgle średnio-reaktywne (KWK Bogdanka i KWK Wieczorek) oraz niskoreaktywne (KWK Sobieski).



Rys. 1. Indeks reakcyjności $R_{0,5}$ dla wybranych polskich węgli

Fig. 1. Reactivity index $R_{0,5}$ for selected Polish coals

Biorąc pod uwagę wartości wskaźnika reaktywności można przypuszczać, że spośród badanych węgli najbardziej przydatnymi do zgazowania w reaktorach fluidalnych będą węgle brunatne KWB Sieniawa, KWB Turów, KWB Bełchatów oraz węgle kamienne KWK Janina i KWK Piast. W przypadku węgli KWK Wieczorek i KWK Sobieski należy się liczyć, że w przypadku ich zgazowania w tego typu reaktorach stopień zgazowania będzie niesatysfakcjonujący.

3.2. Podatność przemiałowa węgla

Podatność przemiałowa węgla jest ważną z punktu widzenia praktycznego i ekonomicznego cechą węgla. Najczęściej charakteryzowana jest ona przez Indeks Przemiałowości Hardgrova

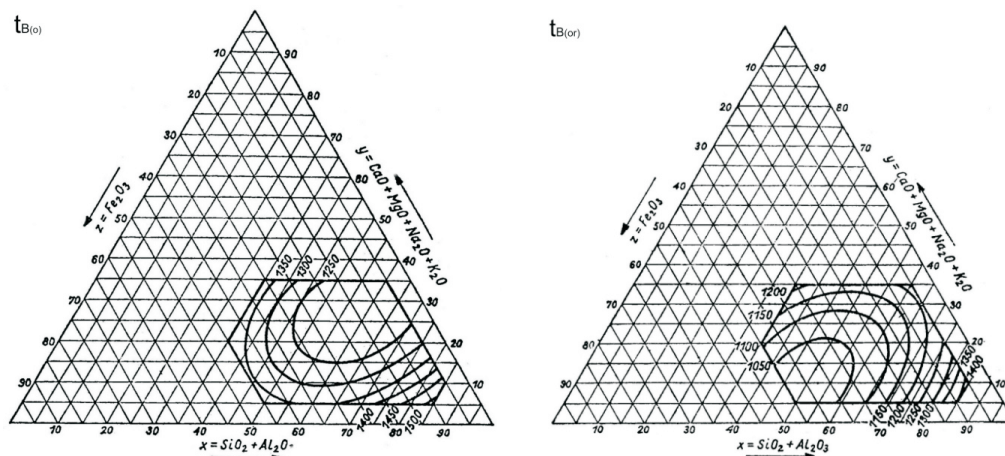
(HGI). Indeks ten wyznacza się na podstawie znormalizowanej metody PN-ISO 5074:2002, która polega na mieleniu ze stałym nakładem energetycznym frakcji węgla o uziarnieniu 0,6–1,19 mm w młynie Hardgrove’a. Miara podatności przemiałowej jest ilość wyprodukowanej frakcji ziarnowej poniżej 0,075 mm z próbki o masie 50 g. Węgiel, wymagający podczas mielenia dużych nakładów energetycznych, ma niską wartość indeksu Hardgrove’a, a jego wysokie wartości świadczą o łatwości rozdrabniania danego węgla (Tora i in. 2010).

Podatność przemiałowa węgla odzwierciedla jego twardość, zwięzłość oraz kruchość. Cechy te determinowane są przez stopień metamorfizmu węgla, skład petrograficzny oraz dystrybucję i skład substancji mineralnej. Niestety, próby znalezienia korelacji pomiędzy podatnością przemiałową a takimi prostymi do oznaczenia parametrami, jak zawartość popiołu czy wilgoci nie dają zadowalających rezultatów. Pozwala na to dopiero powiązanie podatności przemiałowej z zawartością wilgoci i popiołu, składu popiołu oraz analizy petrograficznej, przy czym bardziej istotny jest skład popiołu niż jego zawartość. Z otrzymanych korelacji wynika, że zawartość wilgoci, macerałów grupy inertynitu (za wyjątkiem makrynitu) oraz magnezu mają ujemny wpływ na podatność przemiałową, a zawartość sodu i krzemu dodatnią (Jorjani i in. 2008). Obserwuje się również dodatni wpływ zawartości macerałów grupy witrzynitu na podatność przemiałową (Vuthaluru i in. 2003).

3.3. Substancja mineralna węgla

W procesach zgazowania paliw stałych substancja mineralna jest niekorzystnym balastem, pogarszającym sprawność cieplną, wywołującym trudności ruchowe związane z tworzeniem narostów w generatorze i armaturze gazowej itd. Substancja mineralna obecna w węglu składa się z minerałów, mineraloidów oraz połączeń pierwiastków metalicznych z substancją organiczną (Matjie i in. 2011). W procesie zgazowania substancja mineralna i organiczna ulegają transformacjom, w wyniku których powstaje popiół. Jednym z parametrów jakościowych popiołu jest temperatura topnienia, w której przyjmuje on postać płynną. Dalszy wzrost temperatury powoduje zmniejszenie lepkości i płynięcie popiołu. Temperatura topnienia popiołu jest bardzo ważnym parametrem dla wszystkich grup reaktorów, ponieważ wyznacza ona graniczną temperaturę prowadzenia procesu. W przypadku reaktorów z suchym odprowadzaniem popiołu proces zgazowania powinien być prowadzony w temperaturze niższej od temperatury topnienia popiołu, a w przypadku reaktorów z ciekłym odbiorem żużla w wyższej. Temperatura topnienia popiołu zależy od jego składu oraz charakteru atmosfery w jakiej przebiega proces – utleniająca albo redukująca. Głównymi składnikami popiołu mającymi wpływ na jego właściwości są tlenki: krzemu, glinu, żelaza, tytanu, fosforu, wapnia, magnezu, sodu, potasu i siarki, przy czym głównymi indykatorami temperatury topnienia jest zawartość tlenków wapnia i żelaza, które ją obniżają (Liu i in. 2013). Wyniki badań pozwoliły ustalić zależności empiryczne wiążące temperaturę topnienia popiołu z jego składem chemicznym (Karcz i Janik 1984), których graficzny obraz przedstawiono na rysunku 2.

Właściwości żużla nabierają szczególnego znaczenia w przypadku reaktorów dyspersyjnych, w których ze względu na panującą bardzo wysoką temperaturę, popiół ulega stopieniu i spływa po ścianach reaktora do dołu, gdzie jest odbierany. Prawidłowa praca reaktora



Rys. 2. Zależność temperatury topnienia w atmosferze utleniającej $t_{B(o)}$ i półredukccyjnej $t_{B(or)}$ od składu chemicznego popiołu (Karcz i Janik 1984)

Fig. 2. Influence of chemical composition of the ash on melting temperature in an oxidizing atmosphere $t_{B(o)}$ and half reduction atmosphere $t_{B(or)}$ (Karcz i Janik 1984)

uzależniona jest od stabilnego i niezawodnego usuwania żużla, które determinowane jest jego lepkością. Ponadto lepkość żużla wpływa bezpośrednio m.in. na temperaturę pracy reaktora, żywotność wymurówki i straty ciepła (Kong i in. 2014). Aby zapewnić płynną pracę reaktora dyspersyjnego lepkość żużla powinna wynosić $5\text{--}25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ w zakresie temperatur $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ (Wang i Massoudi 2013). Lepkość żużla zależy od takich czynników jak: skład popiołu, temperatura, ciśnienie cząstkowe tlenu oraz osadzanie się stałych cząstek. Pierwiastkami mającymi decydujący wpływ na lepkość żużla są wapń i żelazo, które ją obniżają (Kong i in. 2014).

Wyniki badań temperatur topliwości wybranych polskich węgli zestawiono w tabeli 2. Dla wszystkich analizowanych węgli temperatura topnienia popiołu przekracza 1300°C .

TABELA 2. Temperatury topliwości popiołu dla wybranych polskich węgli

TABLE 2. Ash fusion temperatures for selected Polish coals

Węgiel	Temperatura [$^\circ\text{C}$]			
	spiekania	mienienia	topnienia	płynięcia
KWB Bełchatów	920	1370	1380	1420
KWB Turów	960	1250	1350	1410
KWK Janina	880	1270	1350	1400
KWK Piast	910	1310	1330	1430
KWK Bogdanka	930	1540	1550	1560
KWK Wietrów	900	1240	1310	1360
KWK Sobieski	950	1390	1410	1420

W przypadku reaktorów ze złożem przesunym dla wersji z odbiorem popiołu temperatura topliwości powinna wynosić powyżej 1200°C, a dla wersji z odbiorem żużla poniżej 1300°C (Chmielniak 2008). Analizowane węgle można więc wykorzystać w reaktorach ze złożem przesunym z odbiorem popiołu. Z kolei dla reaktorów fluidalnych wymagana temperatura topnienia powinna wynosić powyżej 1100°C i wszystkie analizowane węgle spełniają ten warunek. W przypadku reaktorów dyspersyjnych (Collot 2006) temperatura topliwości powinna być poniżej temperatury pracy reaktora (1400–1600°C), stąd można w nich wykorzystać, za wyjątkiem węgla Bogdanka, wszystkie analizowane węgle.

3.4. Zawartość składników szkodliwych i wilgoci

Szkodliwymi składnikami węgla przeznaczonego do zgazowania są siarka i chlor, a na ich ilość niekorzystnie wpływa podwyższona zawartość popiołu. Z pierwiastków tych powstają silnie korozyjne i szkodliwe dla środowiska związki w rodzaju H_2S , COS, SO_2 czy HCl. Ten ostatni w reakcji ze związkami metali zawartymi w popiołach lotnych może tworzyć niekorzystne osady. W tabeli 3 przedstawiono zawartość siarki i chloru dla wybranych polskich węgli.

TABELA 3. Zawartość siarki i chloru dla wybranych polskich węgli

TABLE 3. Sulphur and chlorine content for selected Polish coals

Węgiel	Zawartość [% wag.]	
	Siarki; S_t^a	Chloru; Cl^a
KWB Sieniawa	1,88	0,020
KWB Bełchatów	0,81	0,006
KWB Turów	1,10	0,008
KWK Janina	1,62	0,316
KWK Piast	0,88	0,321
KWK Bogdanka	1,38	0,031
KWK Wieczorek	0,35	0,029
KWK Sobieski	1,07	0,007

Wilgoć w węglu stanowi balast, który stwarza szereg problemów przy jego pozyskaniu, składowaniu, transporcie, przeróbce i użytkowaniu. Wzrost zawartości wilgoci z reguły obniża wydajność rozdrabniania, a także obniża sprawność procesu zgazowania. W przypadku dużej zawartości wilgoci w węglu do zgazowania konieczne jest podsuszanie wsadu. O ile w przypadku węgla kamiennych redukcja zawartości wilgoci ogranicza się z reguły do kilku, a co najwyżej kilkunastu procent, to podsuszanie miękkich węgla brunatnych, zawierających po wydobyciu 50–55% wilgoci, stanowi niewątpliwie problem techniczny i ekonomiczny.

Podsumowanie

Zgazowanie węgla jest obiecującym kierunkiem energochemicznego przetwórstwa węgla, umożliwiającym wytwarzanie zarówno energii, substytutów gazu ziemnego i ropy naftowej jak i chemikaliów. Na rynku dostępnych jest wiele komercyjnych technologii, spośród których największym potencjałem rozwojowym charakteryzują się reaktory dyspersyjne i fluidalne. Przy doborze odpowiedniej technologii kierować się należy właściwościami dostępnego do tego celu węgla, spośród których najważniejsze to: reaktywność, przemialowość, właściwości substancji mineralnej oraz zawartość składników niepożądanych. Polska dysponuje dużymi złożami węgla, zarówno kamiennego jak i brunatnego, które można wykorzystać do procesu zgazowania.

Biorąc pod uwagę reaktywność węgla za najbardziej przydatne do zgazowania należy uznać węgle brunatne i kamienne węgle energetyczne, odpowiadające w polskiej klasyfikacji typom 31 i 32. Reaktywność węgla jest parametrem szczególnie istotnym w przypadku reaktorów fluidalnych, które pracują w relatywnie niskich temperaturach. W przypadku konieczności rozdrabniania węgla przed procesem zgazowania w reaktorach fluidalnych, a zwłaszcza dyspersyjnych, istotną rolę odgrywa podatność przemialowa, która oprócz znaczenia technologicznego jest ważnym wskaźnikiem ekonomicznym przekładającym się na koszty operacyjne. Właściwościami mającymi istotny wpływ na efektywność pracy wszystkich grup reaktorów zgazowania jest przede wszystkim temperatura topnienia popiołu oraz w przypadku reaktorów dyspersyjnych dodatkowo lepkość żużla.

Praca wykonana w ramach Zadania Badawczego nr 3 p.t. Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej, finansowanego ze środków NCBiR na podstawie Umowy nr SP/E/3/7708/10”.

Literatura

- [1] CHMIELNIAK i in. 2012 – CHMIELNIAK, T., ŚCIAŻKO, M., SOBOLEWSKI, A., TOMASZEWICZ, G. i POPOWICZ, J. 2012. Zgazowanie węgla przy zastosowaniu CO₂ sposobem na poprawę wskaźników emisyjnych i efektywności procesu. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 15, z. 4, s. 125–138.
- [2] BOROWIECKI i in. red. 2008 – BOROWIECKI, T., KJAŃSKI, J., MACHNIKOWSKI, J. i ŚCIAŻKO, M. red. 2008. *Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego*. Wyd. IChPW, Zabrze, 380.
- [3] BP 2013 – BP Statistical Review of World Energy June 2013 – dostęp: http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf
- [4] CAI i in. 1996 – CAI, H.-Y., GUELL, A.J. i CHATZAKIS, I.N. 1996. Combustion reactivity and morphological change in coal chars: effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure. *Fuel* nr 75, s. 15–24

- [5] CHMIELNIAK, T. 2008. *Zgazowanie węgla. Stan rozwoju technologicznego, Monografia Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego*. Wydawnictwo IChPW, Zabrze, s. 94–111.
- [6] COLLOT, A.G. 2006. Matching gasification technologies to coal properties. *International Journal of Coal Geology* nr 65, s. 191–212.
- [7] HIGMAN, C. 2013. State of the Gasification Industry – the Updated Worldwide Gasification Database. *Gasification Technologies Conference*, Colorado Springs USA.
- [8] JORJANI i in. 2008 – JORJANI, E., HOWER, J., CHELGANI, S., SHIRAZI, M. i MESROGHILI, S. 2008. Studies on relationship between petrography and elemental analysis with grindability for Kentucky coals. *Fuel* nr 87, s. 707–713.
- [9] KARCZ, A. i JANIK, J. 1984. Charakterystyka temperatur topliwości popiołów węglowych cz. II. *Przegląd Górniczy* nr 7/8, s. 261–266.
- [10] KONG i in. 2014 – KONG, L., BAI, J., BAI, Z., GUO, Z. i LI, W. 2014. Improvement of ash flow properties of low-rank coal for entrained flow gasifier. *Fuel* nr 120, s. 122–129.
- [11] LI, C. 2007. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal. *Fuel* nr 86, s. 1664–1683.
- [12] LIU i in. 2013 – LIU, B., HE, Q., JIANG, Z., XU R. i HU, B. 2013. Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures. *Fuel* nr 105, s. 293–300.
- [13] MATJIE i in. 2013 – MATJIE, R., FRENCH, D., WARD, C., PISTORIUS, P. i LI Z. 2013. Behaviour of coal mineral matter in sintering and slagging of ash during the gasification process. *Fuel Processing Technology* nr 92, s. 1426–1433.
- [14] MINCHENER, A.J. 2005. Coal gasification for advanced power generation. *Fuel* nr 84, s. 2222–2235.
- [15] NIEĆ i in. 2014 – NIEĆ, M., KLICH, J., MATL, K., CHEĆKO, J., GÓRECKI, J., GALINIAK, G. i SERMET, E. 2014. Stan bazy zasobowej węgla w Polsce i jej problemy złożowo-środowiskowe w odniesieniu do wymagań procesów zgazowania. *Konferencja „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej”*, Szczawnica 16–18 lipca 2014.
- [16] PORADA i in. 2013a – PORADA, S., CZERSKI, G., DZIOK, T. i GRZYWACZ, P. 2013. Technologie zgazowania węgla i ich przydatność dla potrzeb energetyki i chemii. *Przegląd Górniczy* t. 69, nr 2, s. 200–208.
- [17] PORADA i in. 2013b – PORADA, S., CZERSKI, G., DZIOK, T. i GRZYWACZ, P. 2013. Ocena reaktywności polskich węgla w procesie zgazowania parą wodną. *Przegląd Górniczy* t. 69, nr 2, s. 184–193.
- [18] SMOLIŃSKI, A. 2011. 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* nr 52, s. 37–45.
- [19] SOBOLEWSKI i in. 2013 – SOBOLEWSKI, A., CHMIELNIAK, T., TOPOLNICKA, T. i GIESA, N. 2013. Dobór węgla do zgazowania w ciśnieniowym reaktorze fluidalnym. *Karbo* t. 58, nr 1, s. 28–38.
- [20] STRUGAŁA i in. 2011 – STRUGAŁA, A., CZAPLICKA-KOLARZ, K. i ŚCIAŻKO, M. 2011. Projekty nowych technologii zgazowania węgla powstające w ramach Programu Strategicznego NCBiR. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 14, z. 2, s. 375–389.
- [21] TORA i in. 2010 – TORA, B., FECKO, P., NOWAK, A. i TAJCHAMN, Z. 2010. Badanie zależności podatności na mielenie od wybranych parametrów węgla kamiennego. *Górnictwo i Geoinżynieria* z. 4/1, s. 285–292.

- [22] VUTHALURU i in. 2003 – VUTHALURU, H., BROOK, R., ZHANG, D. i YAN, H. 2003. Effects of moisture and coal blending on Hardgrove Grindability Index of Western Australia coal. *Fuel Processing Technology* nr 81, s. 67–76.
- [23] WANG, P. i MASSOUDI M. 2013. Slag behavior in gasifiers. Part I: Influence of coal properties and gasification conditions. *Energies* nr 6, s. 784–806.
- [24] YE i in. 1998 – YE, D., AGNEW, J. i ZHANG, D. 1998. Gasification of South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies. *Fuel* nr 77, s. 1209–1219.

Stanisław PORADA, Przemysław GRZYWACZ, Grzegorz CZERSKI,
Krzysztof KOGUT, Dorota MAKOWSKA

Assessment of Polish coal's suitability for the gasification process

Abstract

The energy security of Poland and of the world is dependent on the rational use of coal. The gasification process is one of the most promising directions of chemical processing of coal. Currently, coal is the most widely used raw material for gasification apart from petroleum, natural gas, pet-coke, and biomass. This paper presents the current state of resources of bituminous coal and lignite in Poland useful for the gasification process. It describes the characteristics of gasifiers, with particular emphasis on the requirements for raw materials inputs. The analysis characterizes the most important quality parameters used in the evaluation of the suitability of coals for the gasification process. Poland has large coal resources of both bituminous and lignite coals which can be used for the gasification process. Considering the reactivity of coal as a criterion, the most suitable coals for gasification are lignite coals and steam coals of types 31 and 32 according to the Polish classification of bituminous coals. If pre-gasification process grinding of coal is needed, the grindability of coal plays an important role, having technological and economic importance. The melting point of the ash is a property having a significant impact on the efficiency of all types of gasifiers. Additionally, in the case of entrained flow gasifiers, slag viscosity is an important parameter to consider. Coal drying before the gasification process is needed when there is a high moisture content.

KEY WORDS: coal gasification, gasifiers, coal reactivity, grindability, mineral matter